

Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida pelo aluno Carlos Frederico de Oliveira Graeff e aprovada pela Comissão Julgadora 25/3/94 *Chambouleyron*

Ligas amorfas de silício e germânio hidrogenadas e materiais relacionados

por

Carlos Frederico de Oliveira Graeff

Orientador: Prof. Dr. Ivan Emilio Chambouleyron

Dissertação apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, como parte dos requisitos à obtenção do título de *Doutor em Ciências*.

Campinas
(fevereiro de 1994)

UNIDADE IF

Nº CHAMADA:

T10

V. 9756L Ex.

T. ADMO BC/ 21448

PRC. 286/94

C D

PRC) CR\$ 800,00

DATA 14/04/94

Nº CPD

TD/940/IFW

CM 00058918-5

”Os experimentos são a única fonte de conhecimento à nossa disposição. O resto é poesia, imaginação.”

Max Planck.

Para Márcia Sirlene e Artur

Resumo

Neste trabalho estudamos as ligas amorfas de silício e germânio hidrogenadas ($a\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{:H}$), o germânio amorfo hidrogenado ($a\text{-Ge:H}$), além do silício amorfo hidrogenado ($a\text{-Si:H}$).

Apresentamos resultados nas propriedades estruturais e opto-eletrônicas de ligas crescidas por *r.f. sputtering*, ricas em germânio ($x \leq 0.25$). Encontramos que para $x \leq 0.1$ a incorporação de Si não afeta apreciavelmente tanto a densidade de estados localizados dentro do pseudo-*gap*, quanto as propriedades estruturais dos filmes. No entanto, o *gap* ótico de Tauc cresce desde 1.04 eV ($x=0.0$) até ≈ 1.13 eV ($x=0.1$). Concomitantemente observamos uma queda de duas ordens de grandeza na condutividade de escuro a temperatura ambiente, enquanto a fotocondutividade praticamente mantém-se inalterada. Em outras palavras, a incorporação de pequenas quantidades de Si na rede do $a\text{-Ge:H}$ produz um considerável aumento na fotosensibilidade do material. Este resultado é discutido dentre os modelos atuais para ligas de semicondutores amorfos.

Aplicamos a técnica de *Spin Dependent Photoconductivity* (SDPC) no estudo do processo de recombinação dos portadores foto-gerados no $a\text{-Ge:H}$ e nas ligas $a\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{:H}$. O sinal de SDPC ($-\Delta\sigma/\sigma$) no $a\text{-Ge:H}$ é fortemente influenciado pelo forte acoplamento spin-órbita, λ , quando comparado com o sinal no $a\text{-Si:H}$ ($\lambda_{Ge} \approx 7 \cdot \lambda_{Si}$), que por sua vez reduz o tempo de relaxação dos spins. O decrescimento no tempo de relaxação é responsável pelas seguintes características do sinal de SDPC no $a\text{-Ge:H}$: i) pequenas amplitudes ($-\Delta\sigma/\sigma \leq 10^{-6}$ tipicamente); ii) uma dependência linear com a potência de microonda incidente, além de uma forte dependência com a temperatura. Nas ligas $a\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{:H}$, a incorporação do Ge é marcada pela mudança súbita do sinal de SDPC de, semelhante ao encontrado no $a\text{-Si:H}$, para o encontrado no $a\text{-Ge:H}$, para $x < 0.9$. A origem do sinal de SDPC no $a\text{-Ge:H}$ e nas ligas $a\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{:H}$ é discutida.

Estudamos o processo de exodifusão do H e D em filmes de $a\text{-Ge:H(D)}$ crescidas por *r.f. sputtering*, através de tratamentos térmicos. Encontramos dois processos de exodifusão: um rápido, provavelmente devido à presença de bolhas e buracos na amostra, e o segundo lento, devido à difusão dispersiva do H(D) pela rede. Os tratamentos térmicos utilizados provocam mudanças estruturais, sempre que a temperatura utilizada é maior do que a de deposição. Apesar das mudanças estruturais, obtemos o coeficiente de difusão (D_H) para o hidrogênio, que é fortemente dependente do tempo (dispersivo), com parâmetro de dispersão $\alpha=0.95$ a 280 °C. D_H a comprimentos de difusão fixos ($L \approx 60$ nm) é ativado com a temperatura, com energia de ativação de 0.44 ± 0.09 eV. A correlação entre os dados de difusão, e a metaestabilidade no $a\text{-Ge:H}$ é discutida.

Investigamos os efeitos dos tratamentos térmicos nas propriedades opto-eletrônicas do $a\text{-Ge:H}$. Encontramos que para tratamentos isocrônicos (30 minutos), acima de 350 °C, a

densidade de defeitos (*dangling bonds*, DB), aumenta com a temperatura de tratamento (T_T), mas a amostra permanece amorfa. Neste caso, o coeficiente de absorção em 0.7 eV, determinado por PDS (*Photothermal Deflection Spectroscopy*), pode ser usado como uma medida da densidade de DB (obtida de forma direta por ESR, *Electron Spin Resonance*). Para $350\text{ }^\circ\text{C} < T_T < 420\text{ }^\circ\text{C}$, cristalitos de Ge são formados e crescem até $430\text{ }^\circ\text{C}$, quando a amostra torna-se microcristalina. O mecanismo de cristalização é discutido.

Finalmente, apresentamos medidas de criação e aniquilação induzida por luz de DBs metaestáveis no a-Si:H intrínseco. Observamos um decrescimento na densidade de defeitos de até 50% induzido pela iluminação contínua da amostra, após a criação rápida de defeitos usando luz pulsada. A cinética de criação e aniquilação de defeitos é discutida, assim como sua implicação nos modelos atuais que tratam dos defeitos metaestáveis no a-Si:H.

Abstract

In this work we present results on the structural and opto-electronic properties of the following materials: hydrogenated amorphous silicon germanium alloys (a-Si_xGe_{1-x}:H), hydrogenated amorphous germanium (a-Ge:H), and hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H).

As the first subject of study, we have grown and characterized germanium rich a-Si_xGe_{1-x}:H alloys ($x \leq 0.25$). It has been found that, for $x < 0.15$, the Si incorporation does not affect appreciably, neither the density of localized states in the pseudo-gap, nor the structural properties of the films. However the Tauc's optical gap shifts from 1.04 eV ($x=0$) to ≈ 1.1 eV ($x = 0.15$). A concomitant two orders of magnitude decrease of the dark conductivity is measured, whereas the photoconductivity remains essentially unchanged. In other words, the incorporation of small amounts of Si in the hydrogenated amorphous germanium (a-Ge:H) network produces a noticeable increase of the photosensitivity of the samples. These results are discussed in the framework of present models of amorphous semiconductor alloys.

In the second subject, we use spin dependent photo-conductivity (SDPC), to study the recombination process of photo-excited carriers in hydrogenated amorphous germanium (a-Ge:H) and silicon germanium alloys (a-Si_xGe_{1-x}:H). The a-Ge:H SDPC signal is found to be strongly affected by the larger spin orbit coupling, λ , when compared to a-Si:H ($\lambda_{Ge} \approx 7\lambda_{Si}$), which reduces the spin lattice relaxation time. The decrease in the spin lattice relaxation time gives the following characteristics to the a-Ge:H SDPC signal: i) small amplitudes ($-\Delta\sigma/\sigma \leq 10^{-6}$); ii) a linear dependence on microwave power, and strong temperature dependence. In alloys a-Si_xGe_{1-x}:H, the incorporation of Ge is marked by a sudden change in the SDPC signal from Si-like to Ge-like, for $x \leq 0.9$. The origin of the spin dependent recombination in a-Ge:H and a-Si_xGe_{1-x}:H is discussed.

The third subject of study is the out-diffusion mechanism of H(D) in r.f. sputtered amorphous Ge films. The main result of this study is that two kinds of H(D) motion process coexist in our films: a fast process, most probably due to the presence of voids and pinholes in the film, and a slow process due to the dispersive-like diffusion of atomic H(D) in the amorphous network. It has also been found that, thermal annealing of the samples above the deposition temperature (210 °C) induces structural changes. The diffusion coefficient D_H of H is found to be time dependent (dispersive) as expected, with a dispersion parameter $\alpha = 0.95$ at 280 °C. D_H at constant diffusion length ($L \approx 60$ nm) is temperature activated, with an activation energy of 0.44 ± 0.09 eV. Finally, the possible correlation between H(D) diffusion and light-induced metastable defect creation and relaxation in r.f.-sputtered hydrogenated amorphous Ge is discussed.

In the fourth subject, we investigate the effect of thermal annealing above the deposition temperature (200°C) on the opto-electronic properties of a-Ge:H thin films. For thermal treatments below 350°C , the defect density increases with increasing anneal temperature (T_a), but the sample remains amorphous. In this case we have found that the absorption coefficient at 0.7 eV, as measured by PDS can be used as a indirect measure of the dangling bond density (measured by ESR). For $350^{\circ}\text{C} < T_a < 420^{\circ}\text{C}$, crystallites are formed and grow until 430°C , when the sample becomes microcrystalline. The crystallization process is best described by a surface induced crystallization, where the nucleation process occurs in the interface film-substrate.

Finally, measurements of light-induced creation and annealing of metastable dangling bond defects in undoped hydrogenated amorphous silicon thin films are reported. A decrease of the defect density by 50% induced by continuous illumination is observed after fast defect creation by pulsed light. The kinetics of creation and recovery are discussed, as well as the implications for present models treating metastable defects in hydrogenated amorphous silicon.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Conceitos básicos sobre semicondutores amorfos	3
2.1	Estrutura atômica	3
2.2	Densidade de estados eletrônicos	5
2.3	Transporte e recombinação	6
2.4	Metaestabilidade	9
3	Técnicas de preparação e caracterização de semicondutores amorfos	13
3.1	Métodos de deposição	13
3.2	Métodos de caracterização estrutural	15
3.2.1	<i>Rutherford back scattering e elastic recoil detection</i>	15
3.2.2	Espectroscopia no infravermelho	16
3.2.3	Espalhamento Raman	18
3.2.4	Microscopia eletrônica de varredura e <i>Electron Microprobe Analysis</i>	18
3.2.5	Ressonância de spin eletrônico	19
3.3	Métodos de caracterização óptica	22
3.3.1	Espectroscopia de transmissão de filmes finos	22
3.3.2	<i>Photothermal Deflection Spectroscopy</i>	23
3.4	Métodos de caracterização das propriedades de transporte e recombinação	24
3.4.1	Condutividade e fotocondutividade	24
3.4.2	<i>Spin Dependent Photo-Conductivity</i>	24
4	As ligas amorfas de silício e germânio hidrogenadas	30
4.1	Ligas ricas em germânio	30
4.2	O processo de recombinação dos portadores foto gerados nas ligas analisado pela técnica de SDPC	37
4.2.1	SDPC no a-Ge:H	38
4.2.2	SDPC na liga a-Si _x Ge _{1-x} :H	42

/

5	Tratamentos térmicos como método de caracterização do germânio amorfo hidrogenado	47
5.1	Incorporação, efusão e difusão do hidrogênio no a-Ge:H	47
5.1.1	Resultados	48
5.1.2	Discussão	52
5.2	A obtenção da densidade de defeitos, e a cristalização do a-Ge:H	57
5.2.1	A cristalização do a-Ge:H	58
5.2.2	A obtenção da densidade de defeitos no a-Ge:H	65
6	Aniquilação de defeitos metaestáveis induzida por luz no silício amorfo hidrogenado	68
7	Conclusão e perspectivas	76

Capítulo 1

Introdução

A utilização dos semicondutores tem contribuído decisivamente para o avanço da ciência e da tecnologia nas últimas décadas. Eles são a base de dispositivos eletrônicos desde os diodos, até aos modernos e complexos circuitos integrados, componentes fundamentais na fabricação dos mais variados aparelhos eletrônicos, entre os quais os computadores. O domínio dos processos de preparação e análise dos semicondutores, e a fabricação de dispositivos, são portanto, essenciais para o desenvolvimento científico e tecnológico de qualquer nação.

Semicondutores cristalinos têm sido os mais utilizados na fabricação de dispositivos eletrônicos. Entretanto, nos últimos 15 anos houve um crescente interesse no estudo e desenvolvimento de semicondutores com estrutura amorfa, tanto de materiais puros como de ligas binárias, ternárias e outras. Algumas das vantagens destes materiais é que eles podem ser preparados por técnicas de custo reduzido, sobre grandes áreas (podem atingir vários metros quadrados), além de poderem ser depositados sobre diferentes substratos. Neste sentido, este material semicondutor apresenta-se para uma nova classe de aplicações chamadas de macroeletrônica, complementar a microeletrônica (na microeletrônica, o que se deseja é a redução das dimensões do dispositivo semicondutor). Exemplos de dispositivos da macro-eletrônica são: as células solares, onde o ideal é construir uma célula de grandes dimensões, diminuindo perdas de energia nas conexões entre células; os televisores planos, onde novamente são necessárias grandes áreas com dispositivos ativos. A cada dia, novas aplicações para os semicondutores amorfos estão sendo pesquisadas, testadas e colocadas em produção comercial. [Madan et al. (1988), Street (1991)b].

Grande parte da pesquisa em semicondutores amorfos é dirigida ao entendimento de como a desordem estrutural (ou topológica), é responsável por suas propriedades físicas e eletrônicas únicas. Sendo um sistema complexo, muitas de suas propriedades fundamentais como o transporte e recombinação dos portadores livres, entre outros tópicos, ainda estão por serem detalhadamente entendidos.

O presente trabalho concentra-se no estudo das ligas amorfas de silício e germânio hidrogenadas, além do germânio amorfo hidrogenado e o silício amorfo hidrogenado. Parte dos estudos foi realizado no Instituto de Física "Gleb Wataghin", parte no Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (Stuttgart, Alemanha), além de colaborações com pesquisadores do Rio de Janeiro.

No cap.2, alguns dos conceitos físicos básicos dos semicondutores amorfos serão introduzidos, com ênfase especial nos temas que serão utilizados no restante da tese.

No cap.3, será descrito de forma resumida os métodos tanto de preparação quanto de caracterização que foram utilizados durante o trabalho de tese.

Os resultados e discussões deste trabalho estão divididos por temas nos capítulos: 4, 5 e 6.

No cap.4 apresentamos dois estudos nas ligas amorfas de silício e germânio hidrogenadas. O primeiro estudo (seção 4.1), concentra-se numa região de composições pouco explorada destas ligas, a região rica em germânio. Este estudo foi realizado quase em sua totalidade no IFGW. O segundo estudo (seção 4.2), estende a técnica de *Spin Dependent Photo-Conductivity, SDPC* as ligas, com o intuito básico de estudarmos o processo de recombinação nestes materiais. Este estudo foi realizado no MPI-FKF, utilizando em parte amostras crescidas no IFGW.

No cap.5 o objeto de pesquisa é o germânio amorfo hidrogenado. Novamente apresentamos dois estudos, que têm em comum, a utilização de tratamentos térmicos como ferramenta básica. O primeiro estudo (seção 5.1), concentra-se nas propriedades estruturais do germânio amorfo hidrogenado, mais especificamente nas propriedades do hidrogênio neste material. Neste estudo, realizado inteiramente no IFGW, contamos com a colaboração dos Profs.: Fernando L. Freire Jr. (PUC - R.J.), e Carlos Achette (COPPE, UFRJ - R.J.). No segundo estudo (seção 5.2), nos dedicamos ao entendimento do processo de cristalização além da obtenção da densidade de defeitos profundos no germânio amorfo hidrogenado. Neste caso, as pesquisas foram realizadas parte no MPI-FKF, parte na Universidade de Stuttgart, em colaboração com Klaus Eberhardt (Stuttgart Universität).

No cap.6 o silício amorfo hidrogenado é estudado. O objeto de estudo deste trabalho foi a metaestabilidade induzida pela luz. Este estudo foi realizado em sua totalidade no MPI-FKF.

A conclusão e as perspectivas deste trabalho são apresentados no cap.7, assim como a bibliografia no cap.8.

Capítulo 2

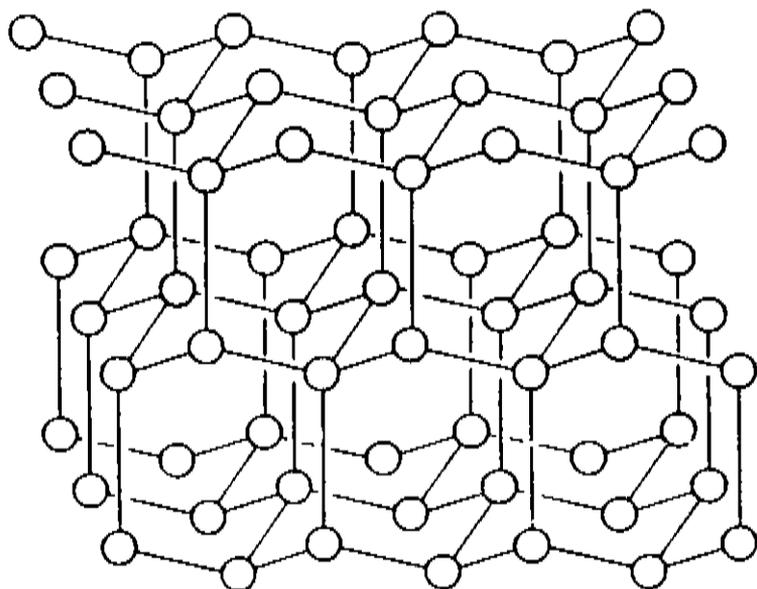
Conceitos básicos sobre semicondutores amorfos

2.1 Estrutura atômica

Nos semicondutores cristalinos, o conhecimento da célula unitária do cristal e a natureza química dos átomos nesta célula unitária, combinado com as técnicas computacionais modernas, nos permite predizer muitas das propriedades de um dado material, de uma forma quantitativa. Isto é possível em grande parte devido à simetria de translação do cristal ideal, que diminui enormemente o número de graus de liberdade do sistema necessários para uma boa descrição quantitativa do mesmo. Neste sentido, os piores candidatos para uma boa descrição teórica são os semicondutores amorfos. No material amorfo, a ordem de longo alcance e a simetria de translação são completamente destruídas, ficando apenas a estrutura molecular local conservada com respeito à fase cristalina do mesmo material. Além disto, a conservação da ordem de pequeno alcance é satisfeita apenas qualitativamente (por exemplo a coordenação dos átomos se mantém). Os ângulos e comprimentos de ligação bem definidos dos semicondutores cristalinos são substituídos por uma distribuição destes parâmetros nos amorfos. Uma visão artística da estrutura idealizada encontrada nos semicondutores tanto amorfos (b), quanto cristalinos (a) tetraedricamente coordenados é apresentada na Fig.2.1.

Muitas das propriedades eletrônicas de interesse num semicondutor não são determinadas pela maioria dos átomos, mas sim por um número pequeno de impurezas, dopantes, e defeitos. No caso específico dos semicondutores amorfos tetraedricamente coordenados, um defeito estrutural de grande interesse é a chamada ligação pendente (*dangling bond*, DB). A DB está esquematizada na Fig.2.2. A DB atua basicamente como centro de recombinação dos portadores em excesso. O papel deste defeito nas propriedades eletrônicas do material será descrita nas próximas seções. Como nos semicondutores cristalinos,

(a)



(b)

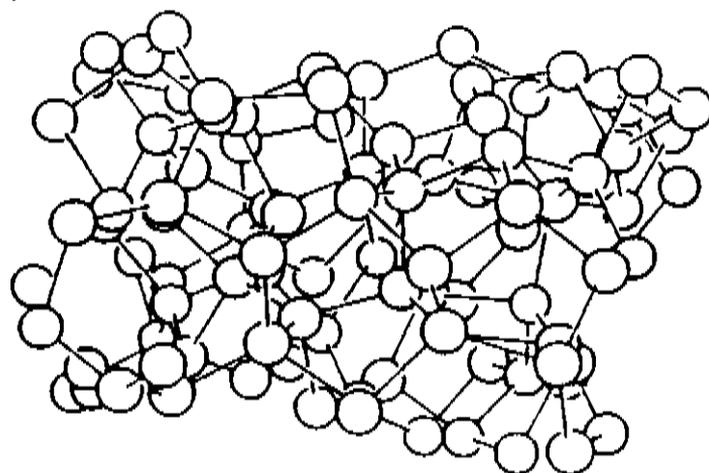


Figura 2.1: Rede cristalina da estrutura tipo diamante e a correspondente fase desordenada nos semicondutores do grupo IV (tetraédricos). [Stutzmann, não publicado]

átomos de impureza podem ser introduzidos intencionalmente e não intencionalmente nos semicondutores amorfos. Um exemplo de impureza intencionalmente introduzida é o hidrogênio. A presença do hidrogênio é benéfica para as propriedades eletrônicas de muitos semicondutores amorfos e cristalinos devido à tendência deste elemento de se ligar à defeitos estruturais. Desta forma, a atividade eletrônica destes defeitos como centros de recombinação, por exemplo é removida, um fenômeno conhecido como passivação pelo hidrogênio.¹ No contexto dos semicondutores amorfos, o hidrogênio como um componente intencional introduzido na rede desordenada tornou-se uma questão de grande interesse, especialmente para os semicondutores tetraedricamente coordenados. A razão está no fato destes materiais possuírem uma grande densidade de defeitos estruturais eletronicamente ativos (ligações tensionadas ou fracas, e as DB). O papel do hidrogênio é portanto, o de passivar estes defeitos pela formação de ligações com as DB, reduzindo a tensão da rede por sua inserção em ligações tensionadas, e por geralmente diminuir a conectividade da rede. Portanto, o silício amorfo (a-Si), o germânio amorfo (a-Ge), e as ligas dos mesmos, são geralmente depositados de tal forma a conterem de 1 a 10 % de hidrogênio atômico.

¹Para uma revisão do assunto, veja o Vol. 170 (1991) da *Physica B*, *Hydrogen in Semiconductors*

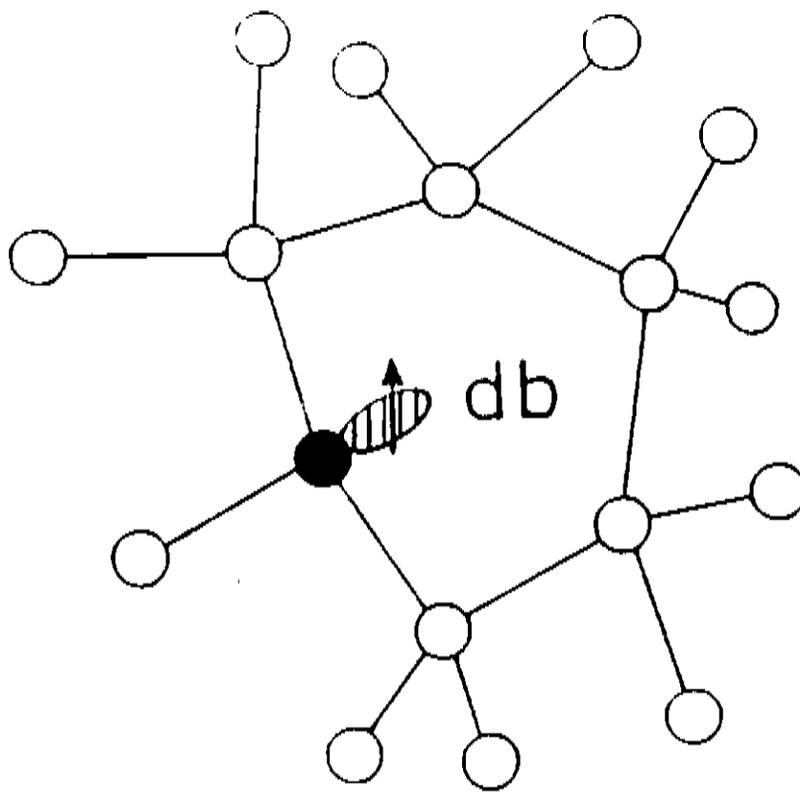


Figura 2.2: Estrutura do defeito intrínseco dos semicondutores amorfos, a *dangling bond*. [Stutzmann, não publicado]

2.2 Densidade de estados eletrônicos

A descrição das propriedades eletrônicas dos semicondutores amorfos começa pela distribuição em energia dos estados eletrônicos. Dependendo da energia e do caráter, os diferentes estados determinam o transporte eletrônico, a recombinação, a dopagem, etc.. Alguns dos efeitos da desordem nos semicondutores amorfos nos estados eletrônicos é: o alargamento da densidade de estados (*density of states*, DOS), quando comparados aos cristais; a formação de estados localizados de caudas das bandas; a redução do comprimento de espalhamento a distâncias atômicas; e a perda da conservação do momento nas transições eletrônicas. O último efeito torna necessária a troca da estrutura de bandas dos semicondutores cristalinos, apresentada em termos da energia eletrônica em função do momento eletrônico, para a DOS em função da energia nos amorfos ($N(E)$). É conveniente dividir $N(E)$ em três diferentes regiões: as bandas de valência (BV) e condução (BC), as caudas das bandas próximas às bordas das bandas, e os estados de defeitos no gap proibido (DB) (veja a Fig.2.3). A presença de estados localizados no *gap* dos materiais amorfos pode ser usada para uma definição alternativa de *gap*, levando em conta a diferença em mobilidade dos portadores quando nos estados estendidos, ou nos estados localizados das caudas das bandas. Desta forma, a região de $N(E)$ correspondente aos estados localizados também é conhecida como *gap de mobilidade*. Notem que a diferença mais significativa entre as fases, cristalina e amorfa, vem das bordas das bandas, onde a desordem cria uma cauda de estados localizados que se estende dentro do *gap de mobilidade*. A largura das caudas

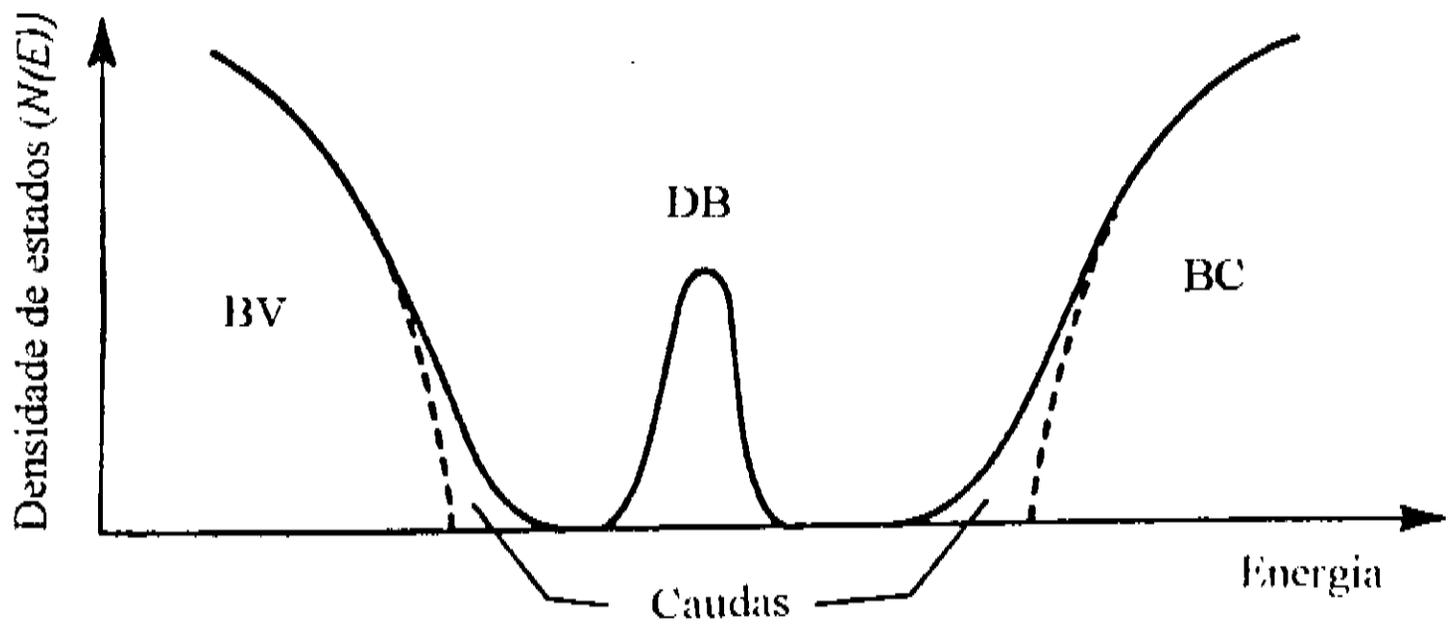


Figura 2.3: Esquema da densidade de estados de um semiconductor amorfo, mostrando as bandas (BC, BV), as caudas das bandas, e o defeito profundo (DB). As curvas tracejadas equivalem à densidade de estados em um cristal.

de estados localizados depende do grau de desordem do material [Street (1991)b].

2.3 Transporte e recombinação

O transporte de portadores carregados é uma das propriedades mais básicas e estudadas em qualquer semiconductor. No entanto, e em especial para os semicondutores amorfos, a correta interpretação dos dados de transporte é sempre difícil e cheio de controvérsias, devido às complicações que a desordem estrutural pode produzir. Esta afirmação pode ser melhor entendida quando aplicamos a fórmula geral de Kubo-Greenwood à condutividade (σ) de um semiconductor amorfo. A condutividade total pode ser expressa como uma integral sobre a condutividade diferencial:

$$\sigma = - \int \sigma(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE. \quad (2.1)$$

onde E é a energia do elétron, e $f(E)$ a distribuição de Fermi.

No caso da distribuição de Fermi, $f(E) = [1 + \exp(\frac{E-E_F}{kT})]^{-1}$, temos:

$$\frac{\partial f(E)}{\partial E} = - \frac{1}{kT} f(E)[1 - f(E)], \quad (2.2)$$

de tal forma que com $\sigma(E) = ekTN(E)\mu(E)$ (onde e é a carga do elétron, k a constante de Boltzmann, T a temperatura, e $\mu(E)$ é a dependência em energia da mobilidade

microscópica), obtemos:

$$\sigma = e \int N(E)\mu(E)f(E)[1 - f(E)]dE. \quad (2.3)$$

([Kubo (1957), Greenwood (1958), Mott et al. (1971)]).

Pela eq. 2.3, a condutividade σ num semiconductor homogêneo será determinada pela distribuição da densidade de estados ($N(E)$) e pela dependência em energia da mobilidade microscópica ($\mu(E)$). Notem que, no caso de semicondutores amorfos reais, tanto $N(E)$ quanto $\mu(E)$ são desconhecidos, além de que efeitos de contatos, heterogeneidades estruturais, e flutuações de potencial devem ser levados em consideração.

Um exemplo da expressão geral dada pela eq. 2.3, é o do transporte nos estados estendidos ativado termicamente. Este tipo de transporte ocorre nos materiais com uma baixa densidade de defeitos profundos, com caudas de bandas relativamente estreitas, no limite de altas temperaturas. Neste caso, tanto $N(E)$, quanto $\mu(E)$ na eq. 2.3, podem ser aproximados por funções degrau: $N = 0$, $\mu = 0$ para $E < E_C$, e $N = N_C$, $\mu = \mu_0$ para $E \geq E_C$. Aqui E_C refere se a borda (de mobilidade) da banda de condução, e estamos considerando apenas o transporte eletrônico. Aproximando $f(E)[1 - f(E)]$ pelo fator de Boltzmann, $f(E) \approx \exp(-\frac{E-E_F}{kT})$, a eq. 2.3, fica:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-\frac{E_C - E_F}{kT}), \quad (2.4)$$

sendo

$$\sigma_0 = ekTN_C\mu_0.$$

Este é claramente o regime de transporte ativado, também conhecido como transporte intrínseco nos semicondutores cristalinos. Notem que σ_0 é fortemente influenciada pela desordem. Nos referimos ao livro de Overhof e Thomas [Overhof et al. (1989)], para um tratamento mais completo e profundo sobre o tema.

A fotocondutividade ocorre quando portadores são excitados opticamente de estados não-condutores para estados condutores, dando-nos uma medida indireta da recombinação dos portadores em excesso, sem distinguir se o mecanismo de recombinação é radiativo ou não radiativo. A iluminação excita os elétrons e buracos até as bordas das bandas onde eles derivam em direção aos eletrodos sob o efeito do campo aplicado. Quando os contatos são bloqueantes, a única contribuição à corrente vem dos portadores opticamente excitados, esta situação é referida como fotocondutividade primária. A coleção de portadores numa célula solar do tipo p-i-n é um exemplo de fotocondutividade primária. A fotocondutividade secundária ocorre quando os elétrons e buracos que são absorvidos pelos contatos, são substituídos por portadores injetados pelos contatos. O mesmo número de elétrons e buracos são transportados na fotocondutividade primária, por neutralidade

de carga, mas as densidades não são necessariamente as mesmas no caso da fotocondutividade secundária. Em geral, a fotocondutividade secundária é carregada principalmente pelos elétrons no a-Si:H intrínseco, cuja mobilidade ($\approx 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $T=300\text{K}$) é maior do que a mobilidade dos buracos ($\approx 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $T=300\text{K}$) [Street (1991)b]. No caso das ligas amorfas de silício e germânio hidrogenadas (a-Si_xGe_{1-x}:H) e do germânio amorfo hidrogenado (a-Ge:H), ainda existe uma certa controvérsia [Aljishi et al. (1988), Paul et al (1993)b, Hsieh et al. (1993), Paul et al. (1993)a], quanto a esta afirmação. No nosso caso, estaremos interessados somente na fotocondutividade secundária. Neste caso, a fotocondutividade (σ_f) pode ser escrita como:

$$\sigma_f = e(\Delta n\mu_e + \Delta p\mu_p) \quad (2.5)$$

onde $\mu_{e(p)}$ é a mobilidade dos elétrons (buracos), e $\Delta n(p)$ a densidade de elétrons (buracos) em excesso. Δn é determinada usando a seguinte equação:

$$\frac{d\Delta n}{dt} = G - \Delta n(AN_{DB} + B\Delta p). \quad (2.6)$$

onde G é a taxa de geração de elétrons, e N_{DB} é a densidade de DBs. O primeiro termo se refere à taxa de geração de elétrons (G), enquanto o segundo termo representa a taxa de recombinação. A recombinação pode ser tanto bimolecular entre estados de cauda, ou monomolecular via DBs. Uma expressão similar é encontrada para Δp . Na condição de estado estacionário, lembrando que $\Delta n = \Delta p$, obtemos:

$$\Delta n = G \left[\frac{AN_{DB}}{2} + \left\{ \left(\frac{AN_{DB}}{2} \right)^2 + CG \right\}^{1/2} \right]^{-1}. \quad (2.7)$$

onde $C = B^{1/2}$. No limite de monomolecular, onde N_{DB} é grande e G pequeno:

$$\Delta n = \frac{1}{A} \frac{G}{N_{DB}}. \quad (2.8)$$

Enquanto no limite bimolecular, onde N_{DB} é pequeno e G grande:

$$\Delta n = \frac{G^{1/2}}{C}. \quad (2.9)$$

Ambos limites podem ser geralmente observados no a-Si:H contendo N_{DB} diferentes. No entanto, um entendimento detalhado e quantitativo da fotocondutividade no a-Si:H e materiais relacionados é bastante complicado. Nos referimos aos trabalhos de Nagels [Nagels (1979)], e Crandall [Crandall (1984)], para maiores detalhes.

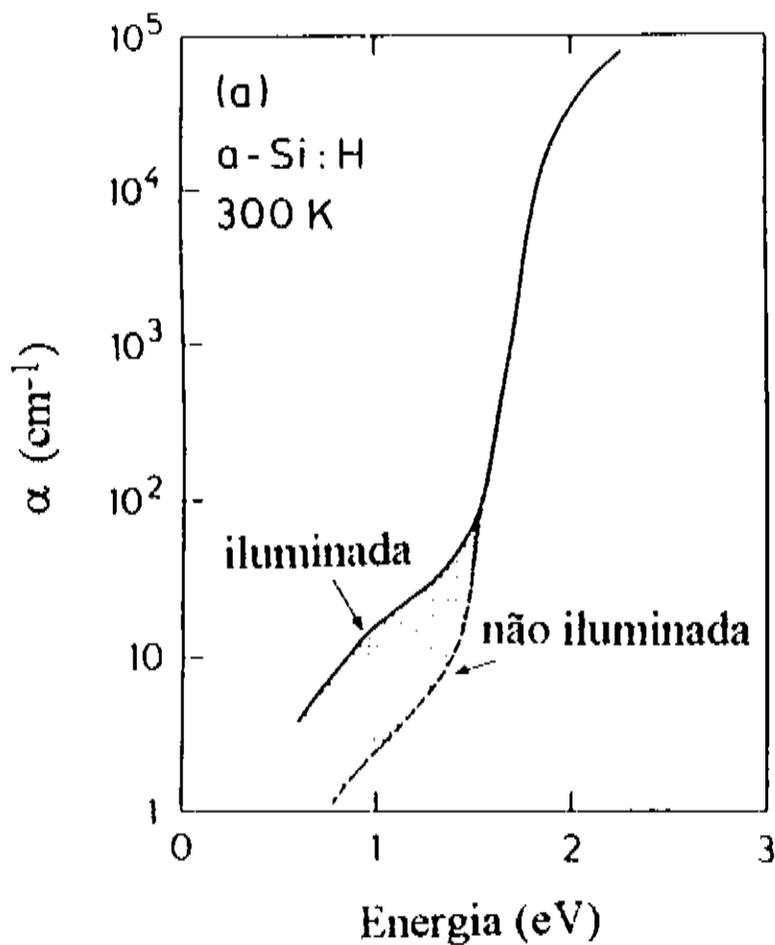


Figura 2.4: Efeito da iluminação prolongada no espectro de absorção óptica do a-Si:H.[Stutzmann, não publicado]

2.4 Metaestabilidade

Experimentalmente, tem-se observado que nos semicondutores amorfos algumas excitações externas como: iluminação, injeção de portadores, bombardeamento com partículas carregadas, etc.; induzem defeitos (N_{DB}), os quais são removidos normalmente através de tratamentos térmicos. Este efeito, conhecido como metaestabilidade, está claramente ligado à desordem encontrada nos semicondutores amorfos, já que é ausente nos semicondutores cristalinos, e tem despertado grande interesse tanto do ponto de vista acadêmico, quanto tecnológico.

Por ser um tema amplo, e ainda carente de um entendimento detalhado do ponto de vista microscópico, na discussão que se segue nos restringiremos aos fenômenos de metaestabilidade induzida por luz. Começamos nossa discussão mostrando na Fig.2.4 os efeitos de iluminação prolongada com luz intensa, nos espectros de absorção óptica do a-Si:H. O efeito principal da iluminação nas propriedades ópticas do a-Si:H é um incremento na absorção *sub-band gap*, relacionadas às DB, por aproximadamente uma ordem de grandeza [Amer et al. (1983)]. Este aumento na densidade de defeitos foi originalmente observada como uma queda na fotocondutividade no a-Si:H, quando a amostra era iluminada por longos períodos de tempo, e o fenômeno foi chamado de "efeito Staebler-Wronski" em homenagem aos cientistas que o descobriram [Staebler et al (1977)].

Uma explicação para o efeito pode ser obtida ao tratarmos com maior detalhe os processos de: geração de portadores, aprisionamento, e recombinação no a-Si:H. Após a fotoexcitação, os elétrons e buracos em excesso irão rapidamente termalizar para os estados de caudas das bandas, e então irão difundir através da rede do a-Si:H via múltiplos aprisionamentos (*multiple trapping*) e excitação térmica até recombinarem. A recombinação se dará via DB ou transições cauda-cauda (radiativamente ou não). Em poucos instantes, no entanto, um elétron e um buraco fotoexcitados podem ficar simultaneamente presos num estado profundo de cauda, formando um exciton preso. Se o local onde o exciton está preso, tem uma interação elétron-phonon suficientemente forte, a recombinação não radiativa deste exciton preso poderá causar a quebra de uma ligação Si-Si. Os vários processos descritos estão resumidos na fig.2.5 Para as condições normais em que são realizados os experimentos de metaestabilidade, podemos assumir que o processo de recombinação é monomolecular. Neste caso, a equação que descreve a criação de defeitos, N_{DB} , é:

$$\frac{dN_{DB}}{dt} = c_{sw} \Delta n \Delta p = c'_{sw} \frac{G^2}{N_{DB}^2}, \quad (2.10)$$

onde c_{sw} corresponde a uma probabilidade de criação de um defeito para cada recombinação elétron-buraco. A eq. 2.10 é facilmente integrada, dando a seguinte solução:

$$N_{DB}^3(t) - N_{DB}^3(0) = c'_{sw} G^2 t. \quad (2.11)$$

No limite de iluminações prolongadas, a solução fica:

$$N_{DB}(t) \propto G^{2/3} t^{1/3}, \quad (2.12)$$

que é exatamente a dependência experimental de N_{DB} com o tempo, e a intensidade de iluminação [Stutzmann et al (1985)].

Evidência experimental para o envolvimento do hidrogênio na formação de defeitos metaestáveis no a-Si:H vem principalmente da cinética de aniquilação térmica dos defeitos. A aniquilação térmica dos defeitos ocorre através de um processo ativado termicamente, que pode ser descrito tanto por uma distribuição de alturas de barreiras para o processo de aniquilação centrado em 1.1 eV, com uma largura de 0.2 eV [Stutzmann et al (1985)], ou por uma exponencial alongada:

$$N_{met}(t) = N_{met}(0) \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right], \quad (2.13)$$

onde N_{met} é a densidade de defeitos metaestáveis, a constante de decaimento, τ , é ativada termicamente com uma energia de ativação de 1 eV, e o parâmetro de dispersão β tem valores que estão entre 0.8 e 0.9 [Jackson et al. (1988)]. Em ambos os casos, existe uma boa concordância entre os parâmetros e a cinética de difusão do hidrogênio no a-Si:H

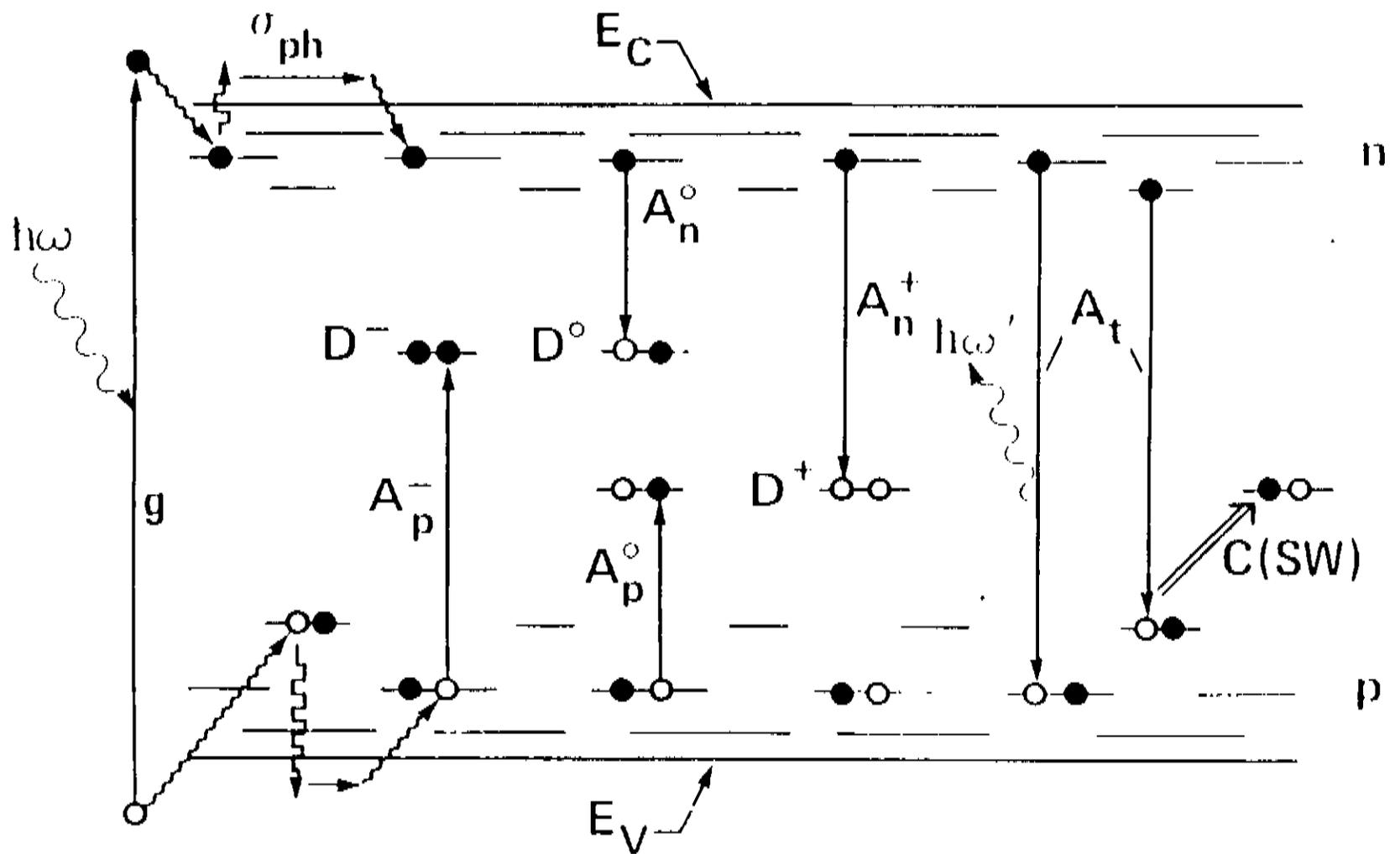


Figura 2.5: Transições envolvidas no aprisionamento e recombinação dos portadores no a-Si:H, durante a iluminação. D^+ , D^0 , e D^- referem-se aos diferentes estados de carga da DB; A_p e A_n são as probabilidades de transição para buracos e elétrons para os defeitos profundos. A_t refere-se a transições banda a banda, radiativas ($\hbar\omega$) ou não, a última pode levar à criação de uma nova DB metaestável, com probabilidade $C(SW)$. [Stutmann et al. (1985)]

intrínseco. O possível papel do hidrogênio na metaestabilidade, motivou um modelamento alternativo da criação dos defeitos metaestáveis. Se a difusão do hidrogênio está intrinsecamente relacionada à metaestabilidade, ela deveria estar explicitamente apresentada na equação diferencial para dN_{DB}/dt . Seguindo este princípio, Redfield e Bube [Redfield et al. (1989)], e Jackson [Jackson (1989)], propõem a seguinte equação para a criação de defeitos:

$$\frac{dN_{DB}}{dt} = Ct^{-\alpha}(g - rN_{DB}), \quad (2.14)$$

onde g é a taxa de geração de defeitos, r a probabilidade de aniquilação de defeitos, e $t^{-\alpha}$ é a dependência do tempo explicitamente ligada à difusão dispersiva do hidrogênio. A solução da eq. 2.14 é do tipo exponencial alongada, já apresentada para a descrição da aniquilação dos defeitos, eq. 2.13.

Gostaríamos ainda de mencionar que existem outros modelos para a metaestabilidade no a-Si:H, para uma revisão nos referimos ao livro de Street [Street (1991)b]. Outro ponto que gostaríamos de mencionar são os estudos de metaestabilidade no a-Ge:H, que tem crescido nos últimos anos [Graeff et al. (1990), Santos et al. (1991)a, Eberhardt et al. (1991), Meudre et al. (1991), Scholz et al. (1993), Eberhardt et al., não publicado].

Capítulo 3

Técnicas de preparação e caracterização de semicondutores amorfos

3.1 Métodos de deposição

Devido ao fato dos sólidos amorfos não estarem numa fase termodinamicamente estável, a preparação dos semicondutores amorfos (e sólidos amorfos em geral) requer métodos que previnam a cristalização espontânea durante a condensação da fase sólida a partir do líquido, vapor, ou solução.

Inúmeras técnicas de deposição têm sido utilizadas para o crescimento de filmes de semicondutores amorfos hidrogenados tetraedricamente coordenados. O princípio de todos os métodos é o de resfriar os átomos constituintes de um estado desordenado com alta energia, suficientemente rápido até uma temperatura suficientemente baixa de tal forma que a solidificação ocorra, mas a cristalização seja inibida cineticamente. Os métodos mais populares são [Madan et al. (1988), Street (1991)b]:

- por descarga luminescente (*Glow Discharge GD*, ou *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition PECVD*),
- por pulverização catódica reativa (*Reactive sputtering*),
- por evaporação reativa (*Reactive evaporation*)

O método de deposição utilizado durante a tese, foi o de *sputtering* induzido por rádio frequência (r.f.-*sputtering*). Portanto, somente este método de preparação será descrito. Para maiores detalhes sobre esta e outras técnicas de deposição, nos referimos à [Madan et al. (1988), Street (1991)b].

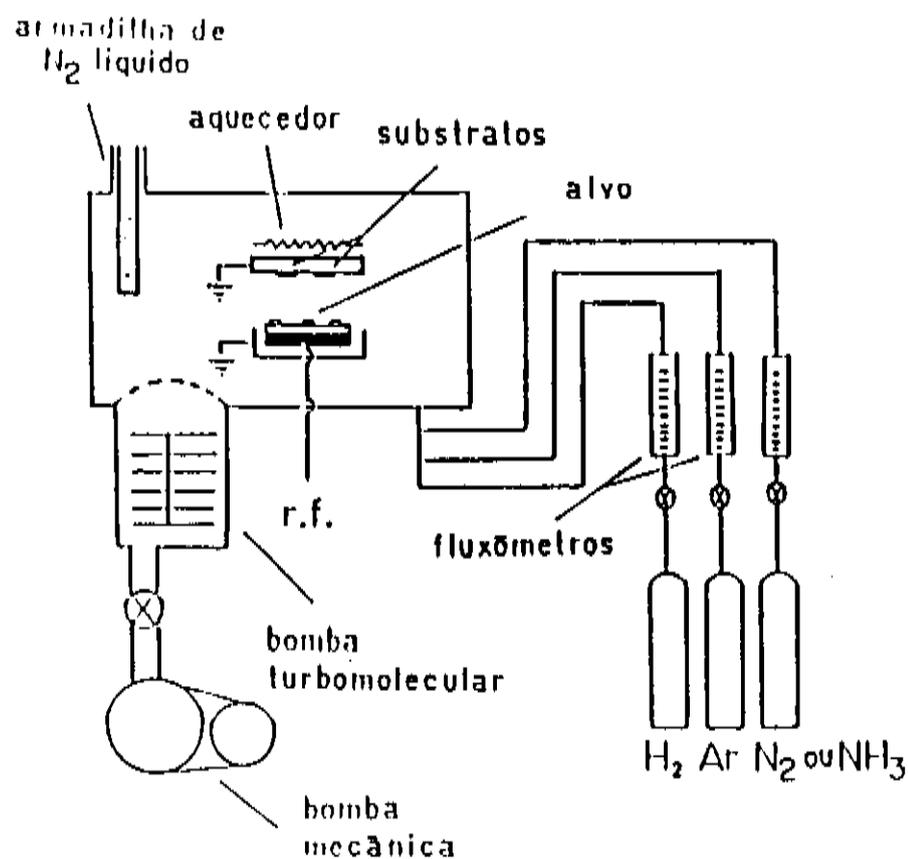


Figura 3.1: Diagrama esquemático do sistema de *r.f. sputtering* usado para a deposição de filmes finos.

O princípio de deposição com a técnica de *sputtering* é dada a seguir (vide fig.3.1). Dentro de uma câmara evacuada, um alvo geralmente cristalino ou policristalino é bombardeado por íons gerados por um plasma. Parte do material do alvo, que é bombardeado, é assim ejetado. A deposição procede pela colocação do substrato dentro da câmara, de tal forma a coletar o material ejetado. O plasma pode ser gerado pela aplicação de uma alta tensão tanto contínua (*DC-sputtering*), quanto alternada, geralmente na região das rádio-frequências (*r.f.-sputtering*).

A estrutura e propriedades dos filmes depositados dependerão basicamente do mecanismo de nucleação e crescimento, além das complexas reações no plasma envolvidas neste crescimento. Infelizmente, os mecanismos envolvidos no crescimento dos semicondutores pela técnica de *sputtering* são pouco conhecidos. Empiricamente sabemos que as propriedades dos filmes crescidos dependem dos seguintes parâmetros de deposição: pressão parcial dos gases durante o crescimento, distância entre eletrodos, potência de plasma, material do alvo, temperatura de deposição, etc...

No nosso caso, o equipamento utilizado é um equipamento comercial de *r.f. sputtering* (Z400 da Leybold-Heraeus), que sofreu algumas modificações para melhor adaptá-lo aos nossos interesses. Os alvos utilizados para a deposição foram de germânio e silício, de alta pureza (99.999%). Os gases utilizados para criarmos o plasma foram o argônio e hidrogênio. O Ar, sendo um gás inerte, foi utilizado basicamente para o bombardeamento, enquanto o hidrogênio, sendo um gás reativo, para a hidrogenação da amostra. Tanto o fluxo do hidrogênio quanto do argônio foram mantidos constantes durante a deposição.

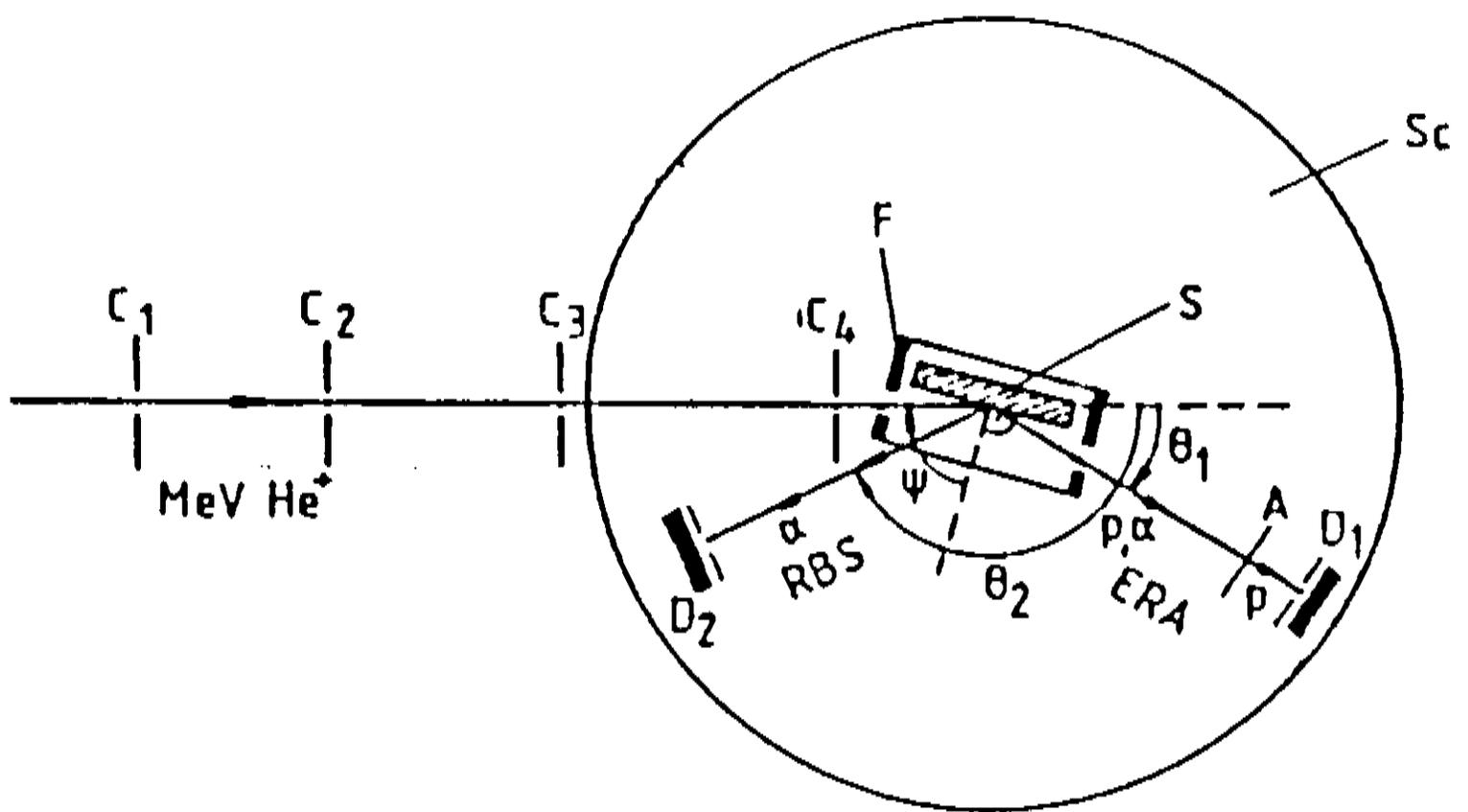


Figura 3.2: Montagem experimental para as medidas de ERD (ou ERA) e RBS. Notem que a diferença básica entre as duas técnicas está no ângulo de detecção do feixe emergente. [Zentai et al. (1987)]

Para o controle da temperatura termopares foram instalados nos substratos, e acoplados a um controlador de temperatura. Antes de cada crescimento, a câmara e as linhas de gases eram evacuadas até uma pressão de $\approx 10^{-6}$ mbar. A pressão total da câmara durante a deposição foi sempre de $14,7 \times 10^{-3}$ mbar.

Condições típicas de deposição são dadas a seguir:

- Temperatura de substrato: 220 °C.
- Pressão parcial do hidrogênio: $1,4 \times 10^{-3}$ mbar.
- Auto polarização do alvo de -640 V.

3.2 Métodos de caracterização estrutural

3.2.1 Rutherford back scattering e elastic recoil detection

A técnica de *Rutherford back scattering* (RBS) é muito empregada para a determinação da composição atômica de uma dada amostra, especialmente quando os elementos a serem detectados são pesados. O *elastic recoil detection* (ERD), similar ao RBS é particularmente interessante para o estudo de átomos leves, em especial o hidrogênio.

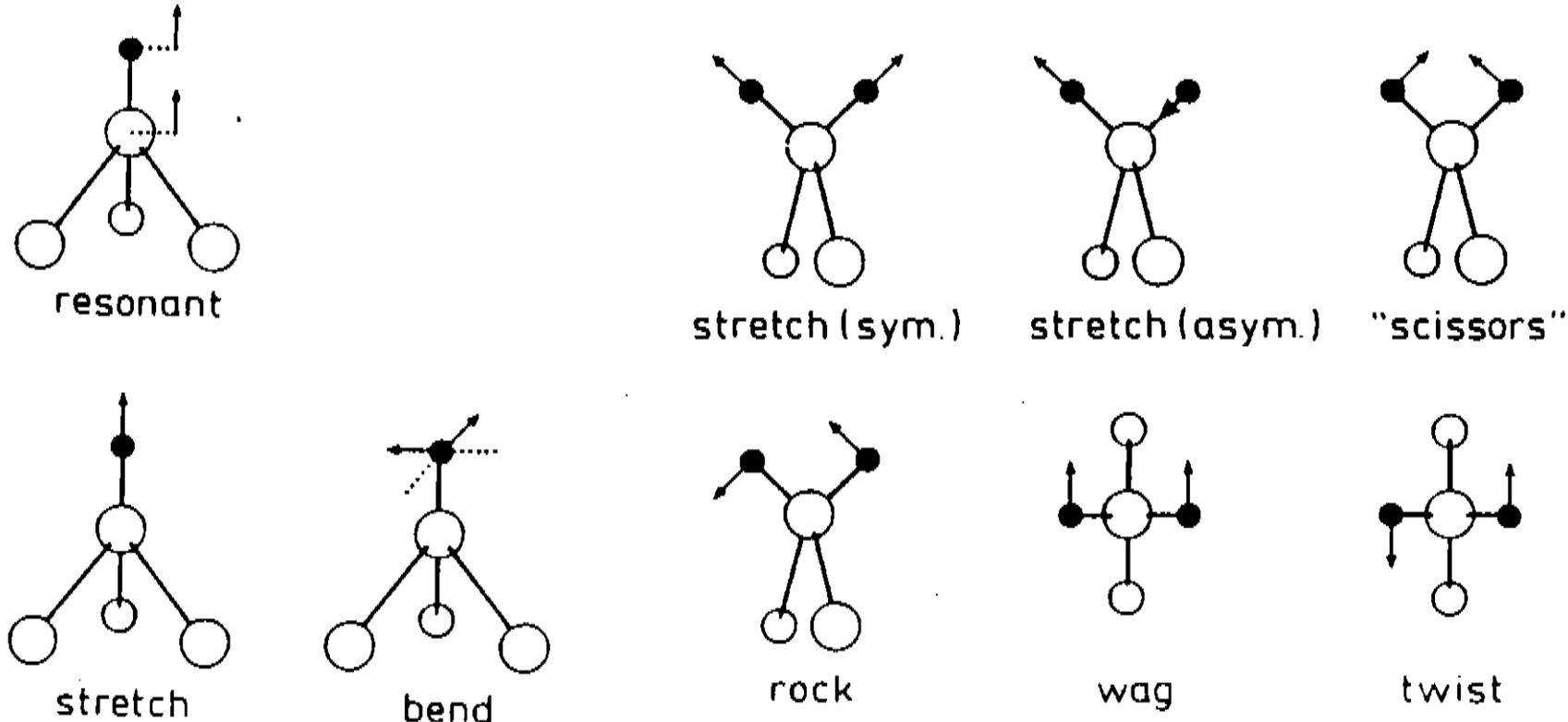


Figura 3.3: Representação esquemática dos modos de vibração relacionadas com as unidades monohidretos e dihidretos.[Stutzmann, não publicado]

A base das duas técnicas é dada a seguir, veja a fig.3.2. Um feixe monoenergético de, por exemplo, $^4\text{He}^+$, atinge uma amostra com ângulo ψ com relação a normal da superfície da amostra. Das colisões elásticas, átomos de He serão espalhados em diferentes ângulos. No caso do centro espalhador ser um átomo pesado, o ângulo de espalhamento será com maior probabilidade grande. Este é o caso do RBS, onde o detector de partículas espalhadas é colocado no ângulo θ_2 na figura. Se ao contrário, o centro espalhador é um átomo leve, o átomo será ejetado com a colisão em ângulos pequenos (relativos à direção de incidência do He^+). Este é o caso nas medidas de ERD, onde o ângulo entre o feixe incidente e o átomo ejetado é pequeno (θ_1 na figura). Em ambos, a energia seja do He espalhado, ou do átomo ejetado, será uma função, entre outros fatores, do átomo a ser analisado, além da profundidade em que ele se encontra em relação a superfície da amostra. Notemos que a análise dos espectros tanto de RBS quanto ERD geralmente pode ser bastante complicada. Para maiores detalhes nos referimos ao artigo de Zentai *et al.* [Zentai *et al.* (1987)].

3.2.2 Espectroscopia no infravermelho

O método experimental mais comumente utilizado para caracterizar as ligações do hidrogênio com a rede nos semicondutores amorfos, é a espectroscopia de infravermelho. A interpretação dos espectros em termos de ligações específicas do hidrogênio e seus modos de vibração foram revisados em detalhe por vários autores [Knights *et al.* (1980),

Tabela 3.1: Frequências de vibração do hidrogênio no a-Ge:H e a-Si:H.

Modo		Si	Ge
X-H	bend	630	570
	stretch	2000 (2100)	1890 (1970)
X=H ₂	wag	630	570
	scissors	875	830
	stretch	2090	1970
(X=H ₂) _n	rock	630	570
	wag	845	770
	scissors	890	830
	stretch	2100	2000

Cardona (1983), Lucovsky et al. (1984)]. Aqui, serão apenas mencionadas as principais características dos espectros, assim como suas possíveis origens estruturais. Os modos de vibração básicos de um ou dois hidrogênios ligados a um átomo da rede (Si, Ge, ..) são apresentados esquematicamente na fig.3.3. As configurações dos monohidretos exibem três diferentes modos de vibração ativos: (i) O chamado modo ressonante, no qual a rede de átomos e o átomo de hidrogênio movem-se em fase com amplitudes similares; (ii) o modo de estiramento (*stretching*) com o deslocamento do H e da rede fora de fase, ao longo do eixo de ligação; (iii) o modo de entortamento (*bending*) duplamente degenerado, no qual os átomos de H movem-se perpendicularmente à direção da ligação. Modos semelhantes existem para as configurações dos dihidretos, onde dois átomos de H estão ligados ao mesmo átomo da rede. As frequências de vibração dos modos observadas na fig.3.3, são apresentadas na tabela 3.1. Notem que o modo de vibração *stretching*, apresenta duas frequências distintas de vibração para a ligação $X - H$. A discussão sobre este fato particular será adiada para a seção 5.1, em conexão com resultados por nós obtidos.

Não só informação sobre as configurações da ligação do hidrogênio são obtidas dos espectros de infravermelho, como apresentado na fig.3.3. A concentração do hidrogênio ligado pode ser estimada a partir de espectros do infravermelho. Como um exemplo, Fang *et al.* [Fang et al. (1980)] mostraram que tanto no a-Si:H, quanto para o a-Ge:H a concentração de hidrogênio pode ser determinada pela integral da absorção do modo de vibração de entortamento (*bending*) para $X - H$, *wagging* para $X = H_2$, e *rocking* para $(X = H_2)_n$; através da relação:

$$C(H) = A \int \frac{\alpha(w)}{w} dw, \quad (3.1)$$

onde α é o coeficiente de absorção do filme, w o número de onda, e A é aproximadamente $1,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$, e $1,9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ para o a-Si:H e o a-Ge:H, respectivamente.

3.2.3 Espalhamento Raman

As medidas de espalhamento Raman possibilitam o estudo da dinâmica de redes desordenadas sólidas e líquidas. Este tipo de medida traz informações a respeito da estrutura, ligações, e a natureza da desordem. Em semicondutores cristalinos, a conservação do momento cristalino (q) resulta em processos de espalhamento Raman de primeira ordem, com fônons numa estreita faixa em torno de $q = 0$. A desordem causada, por exemplo, por impurezas, defeitos, ou efeitos anarmônicos, podem modificar esta situação. O efeito inicial do incremento da desordem, geralmente é o alargamento simétrico da resposta de primeira ordem. Já no caso dos sólidos não cristalinos, a perda da ordem de longo alcance resulta num espectro Raman bastante largo, no qual a ausência da conservação do momento cristalino implica na participação de todos os autoestados vibracionais. Entre estes dois extremos, existem casos de ligas cristalinas altamente desordenadas ou cristais pequenos, onde alargamentos associados a fônons com $q \neq 0$ aparecem misturados a estruturas finas advindas dos estados cristalinos. Exemplos de espectros Raman, tanto para o germânio amorfo quanto Ge microcristalino, são apresentados na figura 5.8. Para maiores detalhes quanto à técnica de Raman aplicada aos amorfos vide Lannin [Lannin (1984)].

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura e *Electron Microprobe Analysis*

O princípio básico de funcionamento é o mesmo para a Microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) e para o *Electron Microprobe Analysis* (EMA). Em ambas as técnicas, a amostra é irradiada por um feixe eletrônico de alta energia (5 a 30 keV) finamente focalizado. A interação do feixe de elétrons com a amostra causa a liberação de elétrons secundários, raios-X característicos dos elementos químicos presentes na amostra e vários outros tipos de radiação [Goldstein et al. (1975)]

No caso do SEM, o objeto de análise são os elétrons secundários, sendo que a magnificação da imagem é obtida simplesmente pela relação entre a área da tela do osciloscópio e a área varrida sobre a amostra. A gama de aumentos vai de 15 a 100.000 vezes ou mais. No EMA o espectro de raios-X emitidos pela amostra é analisado. A resolução espacial é de aproximadamente $1 \mu\text{m}$, com uma sensibilidade da ordem de 10^{-12} g em um volume de aproximadamente $10 \mu\text{m}^3$.

3.2.5 Ressonância de spin eletrônico

A ressonância paramagnética é uma forma de espectroscopia na qual um campo magnético oscilante induz transições de dipolo magnético entre níveis de energia de um sistema de paramagnetos. O ESR (*Electron spin resonance*) é uma das poucas técnicas experimentais que fornecem informações sobre defeitos. Para entendermos o fenômeno de ESR, lembremos que, quando um estado quântico está ocupado por um elétron, os dois estados do par de Pauli são normalmente degenerados. Um campo magnético externamente aplicado, levanta a degenerescência, separando os níveis. O paramagnetismo e o ESR resultam de transições entre os níveis de energia separados. As transições ocorrem na faixa do espectro eletromagnético das microondas, para os campos normalmente utilizados ($\approx 10.000\text{G}$). A intensidade da absorção de microondas pelo sistema de spins, pode fornecer a densidade de elétrons paramagnéticos. Além disto, o espectro de ESR pode fornecer informação sobre a estrutura das ligações locais em torno do centro paramagnético. A técnica é muito sensível, sendo capaz de detectar aproximadamente 10^{11} spins, portanto, bem adaptada à medida de uma baixa densidade de defeitos paramagnéticos.

No caso de uma baixa densidade de elétrons paramagnéticos, a Hamiltoniana (H) que descreve a energia dos estados eletrônicos é

$$H = \mu_B \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \sum_i \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{S}. \quad (3.2)$$

O primeiro termo à direita é relativo à energia de interação Zeeman, onde μ_B é o magneto de Bohr, \mathbf{H}_0 é o campo magnético externo, \mathbf{g} é o tensor giromagnético, e \mathbf{S} o spin eletrônico. O segundo termo é a interação nuclear hiperfina, na qual a magnetização dos núcleos adjacentes influencia o campo magnético no elétron mudando a energia de ressonância. Na eq. 3.2, \mathbf{I}_i e \mathbf{A}_i são o spin nuclear e o tensor hiperfino, respectivamente; e a soma é sobre todas as contribuições nucleares perto do elétron. A informação estrutural da configuração local do defeito está contida nos termos de interação \mathbf{g} e \mathbf{A}_i . A interação hiperfina é geralmente menor que 10% da separação Zeeman, portanto iremos discutir aqui apenas o termo de Zeeman.

O fator g do elétron livre, $g_0 = 2.0023$, é modificado em um sólido devido ao acoplamento spin-órbita com os outros estados eletrônicos. A modificação é dada por

$$[\Delta g]_{ij} = g_{ij} - g_0 = -2 \sum_{n \neq d} \frac{\langle d | L_i | n \rangle \langle n | L_j | d \rangle}{E_n - E_d}, \quad (3.3)$$

onde d refere-se ao estado fundamental do defeito paramagnético e a soma é sobre todos os estados excitados do elétron no material. Os termos L_i são as componentes do operador do momento orbital. Portanto, a modificação do g (g - *shift*), Δg , contém informação detalhada sobre a estrutura local das ligações do defeito, em particular, sobre a simetria

Tabela 3.2: Fatores g dos defeitos paramagnéticos no a-Ge:H e a-Si:H.

Material	dopagem	fator g
a-Si:H	intrínseco	2.0055
a-Si:H	tipo n (P,As)	2.0044
a-Si:H	tipo p (B)	2.008-2.0011
a-Ge:H	intrínseco	2.018-2.023
a-Ge:H	tipo n (P)	2.012
a-Ge:H	tipo p (B)	2.05-2.06

da função de onda, mas infelizmente a última é perdida pela desordem nos materiais amorfos. Exemplos de fatores g encontrados no a-Si:H e a-Ge:H e sua conexão com o estado eletrônico ocupado são dados na tabela 3.2.

No que se segue iremos tratar resumidamente o fenômeno de relaxação dos spins, problema este relacionado com os resultados de SDPC. Para maiores detalhes sobre a técnica de ESR, e em específico, sobre a descrição da relaxação dos spins, veja Castner [Castner (1959)], e Pake *et al.*[Pake et al. (1973)].

No experimento de ressonância paramagnética de spins, a amostra é exposta a um campo magnético DC na direção z ($H_0\hat{z}$), além de um campo oscilante (geralmente na faixa de microondas), cuja componente magnética (H_1) é perpendicular à H_0 . Neste caso, a magnetização da amostra, \mathbf{M} , é descrita por:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mathbf{H} \times \mathbf{M}, \quad (3.4)$$

onde γ é a razão giromagnética.

Se \mathbf{M} não está em equilíbrio térmico num dado momento, precessionará em torno de \mathbf{H} , aproximando-se de seu valor de equilíbrio, $\mathbf{M}_0 = \chi_0\mathbf{H}_0$ (χ_0 é a susceptibilidade magnética), somente para H_1 tendendo a zero. Gostaríamos de lembrar que \mathbf{M} também pode ser escrito como $\langle \mathbf{M} \rangle$ ou $\langle \mathbf{M} \rangle_{avg}$, cada uma com seu significado estatístico quântico adequado. Se a componente oscilante (H_1) é muito menor que a componente constante (H_0), a densidade de energia, U , dependerá somente da componente z de \mathbf{M} :

$$U = N \langle -\mu\mathbf{H} \rangle = -N \langle \mu \rangle \cdot \mathbf{H} = -M_z H_0, \quad (3.5)$$

onde N é o número de spins do sistema, μ o momento magnético do spin, e M_z a componente da magnetização na direção z .

Por processos em que a energia flui do sistema de spins para a rede ou o reverso, a componente z da magnetização tenderá a seu valor de equilíbrio, M_0 . Esta é a chamada

relaxação longitudinal ou spin-órbita. Assumindo-se que este processo faz com que M_z tenda ao equilíbrio exponencialmente, teremos:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (3.6)$$

onde T_1 é o tempo de relaxação spin-órbita.

Em contraste, as componentes transversais da magnetização não influenciam a energia, e portanto podem mudar sem o acoplamento com a rede. Isto geralmente faz com que a relaxação transversal ou spin-spin, como é chamada, seja mais rápida que a relaxação spin-órbita. Assumindo que a perda da componente transversal é também exponencial, teremos:

$$\begin{aligned} \frac{dM_{\tilde{x}}}{dt} &= -\frac{M_{\tilde{x}}}{T_2}, \\ \frac{dM_{\tilde{y}}}{dt} &= -\frac{M_{\tilde{y}}}{T_2}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

no sistema de coordenadas que gira com a componente transversal da magnetização com a frequência de Larmor, γH_0 . T_2 é o chamado tempo de relaxação spin-spin, e é sempre menor ou igual a T_1 .

Para a geometria que estamos considerando (um campo magnético constante ao longo do eixo z , e uma componente giratória menor no eixo xy), obtemos uma componente transversal da magnetização que gira na mesma frequência do campo oscilante. Como uma consequência da coerência entre \mathbf{H}_1 e a magnetização giratória, os equipamentos de medida geralmente medem seja a componente de \mathbf{M} em fase com \mathbf{H}_1 ou a 90° com \mathbf{H}_1 . No sistema de coordenadas que gira com frequência ω tomamos \tilde{x} como o eixo paralelo a \mathbf{H}_1 . Neste caso a componente em fase dará origem a componente da susceptibilidade

$$\chi' = \frac{M_{\tilde{x}}}{H_1}, \quad (3.8)$$

que é chamada de dispersão. A componente fora de fase dará origem a outra componente da susceptibilidade,

$$\chi'' = -\frac{M_{\tilde{y}}}{H_1}, \quad (3.9)$$

conhecida como absorção. Lembremos que a susceptibilidade complexa é dada por: $\chi = \chi' - i\chi''$. Sem entrarmos em detalhes na dedução das componentes da susceptibilidade complexa, para um sistema cujo espectro de absorção é homoganeamente alargado, temos:

$$\chi' = \frac{\gamma(\gamma H_0 - \omega)T_2^2 M_0}{1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2},$$

$$\chi'' = \frac{\gamma T_2 M_0}{1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}. \quad (3.10)$$

A potência absorvida pelo sistema do campo oscilante será:

$$P_H = \omega \chi'' H_1^2. \quad (3.11)$$

3.3 Métodos de caracterização óptica

3.3.1 Espectroscopia de transmissão de filmes finos

A resposta linear de um sólido à radiação eletromagnética com frequência ω é determinada pela função dielétrica $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. A função dielétrica, está relacionada ao índice de refração n e ao coeficiente de extinção κ por:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= n^2 - \kappa^2 \\ \epsilon_2 &= 2n\kappa. \end{aligned} \quad (3.12)$$

O coeficiente extinção muitas vezes é substituído pelo coeficiente de absorção α , dado por:

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{nc} \epsilon_2 = \frac{2\omega\kappa}{c}, \quad (3.13)$$

onde c é a velocidade da luz.

O índice de refração, n , e o coeficiente de extinção, κ , dos semicondutores amorfos são usualmente obtidos das medidas de transmissão e reflexão dos filmes crescidos sobre substratos transparentes (exemplo: vidro ou quartzo). Por serem filmes finos, os espectros de transmissão (T) e reflexão (R) apresentam franjas de interferência, devido às reflexões múltiplas no substrato e no filme, vide figura 3.4. Estas tornam a obtenção das constantes ópticas a partir de R e(ou) T não triviais. Simplificações são usualmente feitas no tratamento do problema, que variam de autor a autor. Não nos ateremos aos detalhes dos cálculos, mas apenas aos aspectos gerais. Fórmulas gerais para R e T , em filmes finos são apresentadas por [Wolter (1956)] e por [Heavens (1965)].

O método por nós utilizado para a obtenção de n e κ , foi desenvolvido por [Swanepoel (1983)]. Neste método, a obtenção das constantes ópticas é realizada utilizando somente o espectro de transmissão dos filmes, como apresentado na figura 3.4. Esta técnica não permite a obtenção de coeficientes de absorção menores que 1000 cm^{-1} , para um filme de $1 \mu\text{m}$. Coeficientes de absorção maiores do que 1000 cm^{-1} correspondem geralmente a processos envolvendo transições eletrônicas interbandas. Para obter informações de transições sub-gap, precisamos de técnicas mais sensíveis.

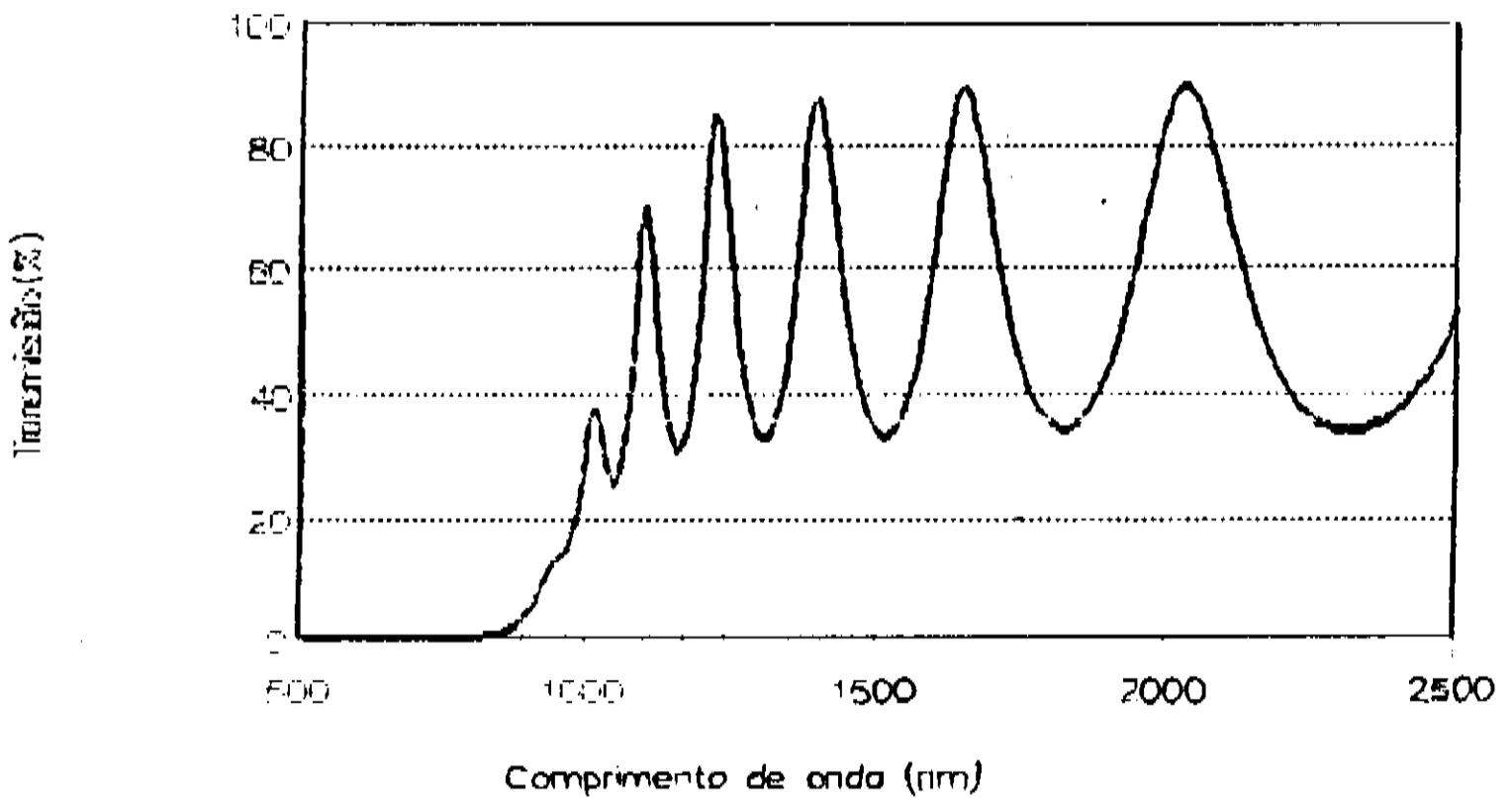


Figura 3.4: Espectro de transmissão típico para uma amostra de a-Ge:H de $1\mu\text{m}$ de espessura, sobre um substrato de vidro (Corning 7059).

3.3.2 *Photothermal Deflection Spectroscopy*

A técnica de *Photothermal Deflection Spectroscopy* (PDS), utiliza-se do chamado efeito miragem, para a obtenção de coeficientes de absorção baixos (tipicamente $\alpha < 1000\text{ cm}^{-1}$, para amostras com espessura em torno de $1\mu\text{m}$).

Na figura 3.5, apresentamos uma montagem típica de PDS. Um feixe de luz monocromático e chopeado (com frequência ω) Z , penetra no meio 0 (não absorvente e tendo um alto gradiente do índice de refração com a temperatura $\partial n/\partial T$). Atravessa o meio absorvente 1 (filme de a-Si:H por exemplo), e propaga-se para o meio 2 (substrato não absorvente). Parte da energia dissipada na região 1, difunde para o meio 0, estabelecendo uma certa distribuição de temperatura $T(x, y, z)$, e conseqüentemente uma distribuição no índice de refração $n(T)$. O gradiente de n é utilizado então para defletir um feixe de laser de He-Ne, X , por um ângulo $\Delta\varphi$ dado por:

$$\Delta\varphi \propto \frac{P_{inc}}{n} \frac{\partial n}{\partial T} [1 - \exp(-\alpha d)], \quad (3.14)$$

onde n é o índice de refração do meio 0, P_{inc} é a potência incidente do feixe Z , α é o coeficiente de absorção, e d a espessura do filme.

Espectros típicos de PDS são apresentados na seção 5.2.

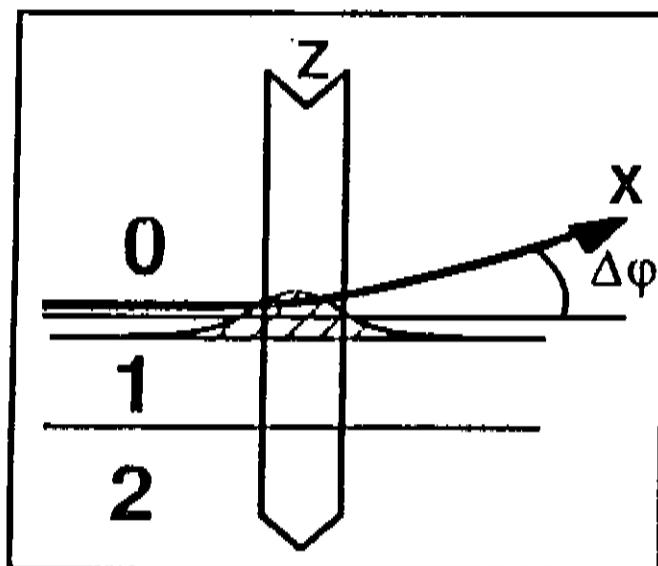


Figura 3.5: Montagem experimental típica de PDS. O meio 0 é CCl_4 ; o meio 1, o filme (a-Ge:H); e o meio 2 o substrato (vidro Corning 7059).

3.4 Métodos de caracterização das propriedades de transporte e recombinação

3.4.1 Condutividade e fotocondutividade

Como os mecanismos físicos envolvidos no processo de condutividade e fotocondutividade já foram descritos no capítulo 2, apresentaremos a seguir apenas detalhes relativos à montagem experimental.

Para as medidas de (foto)condutividade utilizamos: (i) um criostato de temperatura controlada, (ii) uma fonte de tensão, (iii) um eletrômetro, ou um lock-in ligado a um pré-amplificador para a medida da (foto)corrente, (iv) uma fonte de luz que pode ser tanto uma lâmpada halogenada, ou um laser, (v) um monocromador, no caso das medidas utilizando a lâmpada como fonte de iluminação. Todos os equipamentos estão acoplados a um microcomputador para o controle e aquisição de dados.

3.4.2 *Spin Dependent Photo-Conductivity*

Técnicas de medidas que dependam do spin eletrônico, são adequadas para o estudo de centros de recombinação [Cavenett (1981), Lips et al. (1992)b]. Em particular, a técnica de fotocondutividade dependente do spin (SDPC, *Spin Dependent Photo-Conductivity*) [Lépine (1972), Solomon et al.(1977)] tem sido empregada com su-

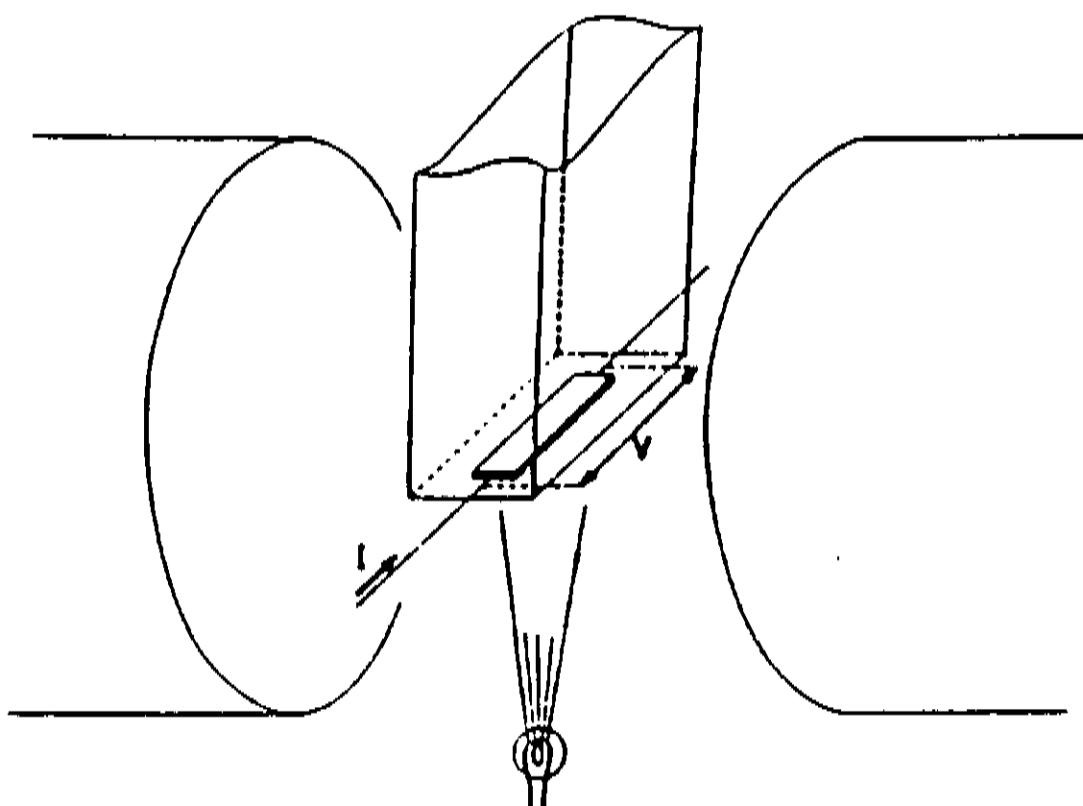


Figura 3.6: Esquema da montagem experimental de SDPC. Notem que a amostra está dentro de uma cavidade de um espectrômetro de ESR, representado pelos magnetos, e pela cavidade de microonda. No caso da medida de SDPC a fotocorrente é monitorada.

cesso na elucidação dos processos envolvidos na recombinação de portadores no silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) [Lips et al. (1992)b, Dersch et al. (1983)], células solares de a-Si:H [Lips et al. (1993)], e ligas amorfas de silício e germânio hidrogenadas [Graeff et al. (1993)b, Graeff et al., não publicado]. A grande vantagem da técnica de SDPC, em contraste com a técnica relacionada de ressonância magnética detectada opticamente (ODMR, *Optically Detected Magnetic Resonance*), é o fato da primeira poder ser realizada à temperatura de operação de um dispositivo (≈ 300 K). Além desta vantagem, a técnica é sensível à estrutura microscópica e às ligações em torno do defeito paramagnético, e portanto, é capaz de fazer a conexão entre as propriedades macroscópicas e os estados microscópicos que as governam. Pelo fato dos defeitos não serem detectados via mudanças na intensidade da microonda refletida pela cavidade (como no caso das medidas de ressonância paramagnética convencional), que requerem um número mínimo de defeitos paramagnéticos; mas sim por mudanças na condutividade da amostra, quantidades arbitrariamente pequenas podem ser medidas por SDPC, dependendo da influência dos mesmos no processo de condução.

A técnica de SDPC detecta a ressonância de spins através de mudanças na fotocondutividade. As mudanças na fotocondutividade são observadas, modulando o campo magnético estático e medindo a fotocorrente pela técnica lock-in. Um esquema da montagem experimental é apresentada na fig. 3.6.

O sinal de SDPC está basicamente relacionado com um incremento na taxa de re-

combinação quando o sistema de spins é trazido à ressonância. O incremento na taxa de recombinação, quando o sistema está em ressonância, vem das implicações da conservação de momento angular de spin: se a interação spin-órbita não é muito forte, as transições envolvidas na recombinação conservam o spin total. Para processos de recombinação envolvendo um ou dois portadores armadilhados, o estado final é, em geral, um singlete ($S=0$). Este é o caso que será considerado aqui, onde o processo de recombinação principal tanto no a-Si:H quanto no a-Ge:H, consiste de um elétron na cauda da banda de condução, que é capturado por um buraco num estado DB. Das considerações acima, os estados correspondentes a tripletos ($S=1$) estão proibidos de recombinar, devido a conservação do momento de spin. Nestas condições, haverá um excesso de tripletos com relação a densidade de singletos. Um campo de microondas ressonante induzirá um piparote (*flip*) do spin, seja do elétron ou do buraco, promovendo assim a conversão de um triplete para um singlete, e assim permitindo a recombinação. O campo de microondas produzirá uma mudança na taxa de recombinação se a distribuição inicial não for isotrópica, ou seja, se houver um excesso de tripletos. O problema principal é a origem da anisotropia inicial.

Usando a terminologia de Movaghar *et al.* [Movaghar et al. (1980)], as transições induzidas pela microonda que dão origem a um incremento na taxa de recombinação podem ser basicamente de dois tipos: normalmente dependente do spin e anormalmente dependente do spin. O que diferencia ambas é a relação entre os vários tempos característicos envolvidos no processo: o tempo de relaxação dos spins, T_1 , o tempo de recombinação e o tempo de emissão térmica dos portadores.

Fotocondutividade anormalmente dependente do spin

Apesar do modelo normalmente dependente do spin ter sido o primeiro a ser sugerido [Lépine (1972)], as amplitudes dos sinais de SDPC tanto no Si cristalino [Lépine (1972)], quanto no a-Si:H [Lips et al. (1992)b, Solomon et al.(1977), Street (1982), Dersch et al. (1983)], eram ordens de grandeza maiores do que os previstos pelo modelo. Isto porque, de maneira geral, o sinal de SDPC no a-Si:H é anormalmente dependente do spin. O sinal anormalmente dependente do spin não tem sua origem no campo magnético externo, como veremos no seguinte modelo. A característica importante do modelo anormalmente dependente do spin, é a forte coerência dos spins antes da recombinação. Em outras palavras, o tempo de relaxação para o par de spins é longo comparado com os outros tempos envolvidos na recombinação (tempo de recombinação, ou o tempo de emissão para os estados estendidos). Neste caso, os spins interagem fortemente, formando pares; singletos ($S=0$) ou tripletos ($S=1$) orientados aleatoriamente. Lembrando que a recombinação dos singletos é permitida mas não a dos tripletos, pela conservação do momento angular total do spin, um excesso de tripletos é formado. Por-

tanto há uma distribuição inicial anisotrópica de singletos e tripletos. O modelamento quantitativo da fotocondutividade anormalmente dependente de spins, é complicado, mas apesar disto, [Kaplan et al. (1978)] boas previsões quanto à magnitude do sinal de SDPC são possíveis de serem feitas. Como este modelo não se aplica nem ao a-Ge:H nem ao a-Si_xGe_{1-x}:H, para maiores detalhes quanto ao modelo, referimo nos aos trabalhos já publicados [Kaplan et al. (1978), Movaghar et al. (1980)].

Fotocondutividade normalmente dependente do spin

O segundo modelo para as transições dependentes do spin ocorre se pelo menos um dos portadores (elétron ou o buraco) tem um T_1 mais rápido do que ou o tempo de recombinação ou de emissão térmica. Neste caso, a coerência dos spins é pequena e, portanto, a formação do par antes da recombinação é inibida.

No modelo das transições normalmente dependentes do spin, na forma proposta por [Lépine (1972)], a seção de captura dos elétrons da banda de condução pelo centro de recombinação supõe-se depender da orientação do spin do elétron da BC, com relação ao spin do centro de recombinação. As colisões entre o elétron e o centro de recombinação consideradas serão aquelas em que os spins estejam paralelos (tripletos) ou anti-paralelos (singletos). Para os tripletos a colisão é perfeitamente elástica, ou seja, não há recombinação; para os singletos a recombinação é permitida. Desta forma, a seção de captura, Σ , para um elétron da BC tem a seguinte forma:

$$\Sigma = \Sigma_0(1 - \pi\Pi), \quad (3.15)$$

onde π e Π são as polarizações do spin do elétron na BC e do centro de recombinação, respectivamente. O tempo de recombinação, τ , é uma função de Σ . No caso mais simples, uma variação de Σ , resultará numa variação igual e oposta de τ : $\delta\tau/\tau = -\delta\Sigma/\Sigma$. Da eq. 3.15, uma mudança em π e/ou Π , induzirá uma mudança em Σ e conseqüentemente em τ . A anisotropia inicial na polarização dos spins é induzida pelo campo magnético DC, usado para provocar a separação dos níveis de Zeeman. A radiação de microonda ressonante induzirá transições entre os níveis de Zeeman tendendo, portanto, a reestabelecer a isotropia, ou em outras palavras, destruirá a polarização induzida pelo campo magnético externo.

Se o processo de recombinação dominante é monomolecular, a fotocondutividade secundária e τ estão relacionadas pela seguinte expressão:

$$\sigma_f = e\Delta n\mu \approx eG\mu\tau, \quad (3.16)$$

onde e é a carga do elétron, μ a mobilidade do elétron, e Δn é a concentração de elétrons fotogerados. Lembrando que para a recombinação do tipo monomolecular, $n \approx G\tau$ (G é a

taxa de geração de elétrons), neste caso as mudanças na fotocondutividade $\delta\sigma_f/\sigma_f = \delta\tau/\tau$. Diferenciando a eq. 3.15, lembrando que $\pi, \Pi \ll 1$, obtemos:

$$-\frac{\delta\sigma_f}{\sigma_f} = \frac{\delta\Sigma}{\Sigma} = -\delta(\pi\Pi). \quad (3.17)$$

Para calcularmos o valor de $\pi\Pi$, vamos considerar que nosso sistema é composto por N spins com $S=1/2$, onde aplica-se um campo magnético (H_0), e um campo oscilante com frequência ω , sendo H_1 a componente giratória do campo oscilante que induz as transições. A polarização, π , é definida como $\pi = \pi_+ - \pi_-$, onde π_+ e π_- são as populações de spins dos dois níveis de Zeeman ($\pi_+ + \pi_- = 1$). Para o cálculo das populações iniciais dos spins (sem o campo oscilante), uma boa aproximação é considerar que o sistema está em equilíbrio termodinâmico. Neste caso, a razão (π_+/π_-) é $\exp(\gamma\hbar H_0/kT)$. O termo ($\gamma\hbar H_0/kT$) é geralmente muito menor do que 1, neste caso, a polarização pode ser escrita como:

$$\pi_0 = \frac{\gamma\hbar H_0}{2kT}. \quad (3.18)$$

A polarização a temperatura ambiente, para os campos normalmente usados na banda X do espectrômetro ($H_0 = 3000\text{G}$), é $\pi_0 \approx 10^{-6}$. Quando o campo oscilante ressonante está ligado, o valor de π é determinado pela competição entre H_0 que polariza o sistema (fazendo $\pi \rightarrow \pi_0$), e o campo oscilante que destrói a polarização (fazendo $\pi \rightarrow 0$). Neste caso, usando o método da probabilidade de transição [Abragam (1961)], π em ressonância fica:

$$\pi = \pi_0 \left(1 - \frac{\omega_1^2 T_1^2}{\omega_1^2 T_1^2 + 1} \right), \quad (3.19)$$

para um sistema cujo espectro de absorção em ressonância seja homoganeamente alargado, ou seja, uma Lorentziana. Na eq. 3.19, estamos assumindo $T_2 = T_1$, lembremos que, tanto no a-Ge:H, quanto no a-Si:H T_2 está limitado por T_1 na região de temperaturas utilizada [Stutzmann et al. (1983)]. No caso do sistema possuir um espectro heterogeneamente alargado, onde a distribuição de frequências de Larmor responsáveis pela heterogeneidade, δ , seja muito maior do que ω_1 e $1/T_1$, a polarização será:

$$\pi = \pi_0 \left(1 - \frac{\omega_1^2 T_1^2}{\sqrt{\omega_1^2 T_1^2 + 1}} \right), \omega_1, 1/T_1 \ll \delta. \quad (3.20)$$

Como um exemplo, apresentamos a expressão para a amplitude do sinal de SDPC para um espectro de absorção homoganeamente alargado. Como nos casos reais, o T_1 dos elétrons na cauda da BC é muito menor do que dos elétrons nas DB, temos que $\delta\pi \ll \delta\Pi$, portanto $\delta(\pi\Pi) \approx \pi_0(\Pi - \Pi_0)$. A eq. 3.17 fica:

$$-\frac{\delta\sigma_f}{\sigma_f} = \pi_0 \Pi_0 \frac{\omega_1^2 T_1^2}{\omega_1^2 T_1^2 + 1} = \left(\frac{\gamma \hbar H_0}{2kT} \right)^2 \frac{\omega_1^2 T_1^2}{\omega_1^2 T_1^2 + 1}. \quad (3.21)$$

Podemos conectar o resultado acima com a ressonância de spin eletrônico através do cálculo da potência absorvida. Escolhemos o caso de um espectro homoganeamente alargado. A potência absorvida pelo sistema é:

$$P_H = \pi \hbar \omega \xi. \quad (3.22)$$

onde ξ é a probabilidade de transição, dada por:

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{1}{4} \omega_1^2 g(\omega), \text{ onde} \\ g(\omega) &= \frac{2T_1}{1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_1^2}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Temos, portanto, a seguinte expressão para a potência absorvida:

$$P_H = \frac{\frac{1}{2} \omega_1^2 \hbar \omega}{1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_1^2} \cdot \frac{1}{1 + \omega_1^2 T_1^2 / [1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_1^2]}, \quad (3.24)$$

que é exatamente igual a expressão 3.11, fazendo $T_1 = T_2$, como é de se esperar. Notem porém que o sinal de SDPC (V_{SDPC}) é proporcional a $P_H = \omega \chi'' H_1^2$, enquanto o sinal de ESR (V_{ESR}) é proporcional a $M_{\hat{x}} = \chi'' H_1$, portanto:

$$V_{SDPC} = V_{ESR} \times H_1 \propto V_{ESR} \times \sqrt{P}, \quad (3.25)$$

onde P é a potência da microonda incidente.

Capítulo 4

As ligas amorfas de silício e germânio hidrogenadas

A busca por materiais eficientes, baratos e estáveis para a conversão fotovoltaica da luz solar, tem motivado muitos grupos de pesquisa na investigação de novos compostos semicondutores. No intuito de aumentar a eficiência de conversão das células solares é desejável um melhor aproveitamento da luz solar, pelo aumento no espectro da luz absorvida pela região ativa da célula. Neste sentido, a tecnologia de deposição dos semicondutores amorfos, em particular a facilidade em mudar o *gap* ótico do material nas ligas amorfas, está bem adaptada para o problema levantado acima. Entre os materiais mais promissores a satisfazer as necessidades de otimização da eficiência de conversão estão as ligas amorfas de silício e germânio hidrogenadas ($a\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{:H}$) [Carlson (1991), Paul et al (1993)b, Paul et al. (1993)a]. Nestas ligas, o *gap* ótico é facilmente controlado desde ≈ 1.1 até 1.8 eV, pela mudança na composição da liga. No entanto, as propriedades eletrônicas das ligas observadas até o momento, são sempre inferiores às do $a\text{-Si:H}$. As razões que levam à degradação das propriedades eletrônicas nas ligas são poucos conhecidas. Nas duas seções a seguir, discutiremos alguns dos motivos ou tentativas de superar este problema.

4.1 Ligas ricas em germânio

Um dos motivos da degradação das ligas amorfas de silício e germânio hidrogenadas pode ser uma consequência de condições de deposição não otimizadas. Até o momento, a pesquisa nas ligas tem se concentrado principalmente nas ligas ricas em silício ($x \geq 0.5$), a região rica em germânio está basicamente inexplorada. [Paul et al. (1993)a, Chu et al. (1989), Della Salla et al. (1990), Drüscdau et al. (1992), Graeff et al., não publicado]

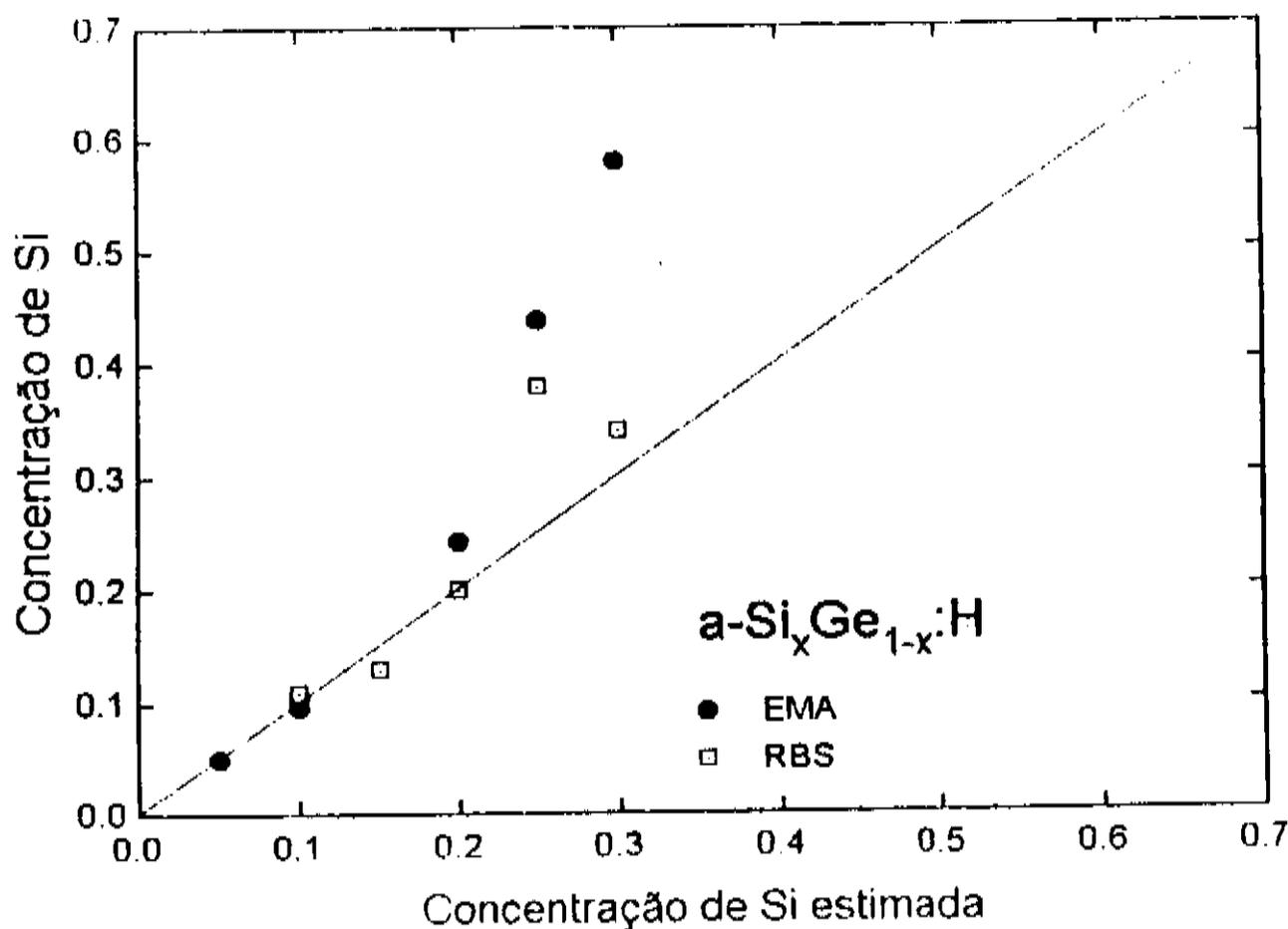


Figura 4.1: Concentração de Si nas amostras de $a\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{:H}$ medidas por EMA e RBS, em função da concentração estimada de Si pela geometria do alvo. A composição estimada foi calculada levando-se em conta o *sputtering yield* do Ge e Si.

Nos últimos anos foi demonstrado que as condições de deposição dos bons filmes de $a\text{-Ge:H}$ são bastante distintas das normalmente utilizadas para a deposição do bom $a\text{-Si:H}$ [Paul (1991), Chambouleyron (1993)]. Nesta seção apresentamos resultados das propriedades estruturais e opto-eletrônicas de ligas $a\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{:H}$ com *gap* ótico pequeno ($1.05 \text{ eV} < E_g(\text{Tauc}) < 1.35 \text{ eV}$), depositadas pela técnica de *rf sputtering*.

A deposição de ligas semicondutoras amorfas pela técnica de *rf sputtering* permite um fácil controle da composição do filme, com a vantagem adicional de que fontes tanto sólidas, quanto gasosas podem ser combinadas durante a deposição. No caso das ligas por nós crescidas, onde co-pulverizamos dois alvos sólidos, o *sputtering yield* além das áreas relativas dos Si e Ge no alvo são as informações necessárias para uma predição precisa da composição da amostra. Apesar das vantagens aqui descritas, a técnica de *sputtering* não tem permitido crescer boas amostras de $a\text{-Si:H}$, como as crescidas por PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), embora no caso do $a\text{-Ge:H}$ isto seja possível [Paul (1991), Chambouleyron (1993)].

Uma série de filmes de $a\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{:H}$ foram depositados com concentrações de Si variando desde $x=0$ até $x \approx 0.6$. A composição dos filmes determinadas por EMA e RBS comparadas com aquela estimada pela área e *sputtering yield* dos Si e Ge no alvo (o *sputtering yield* do Ge é 2.45 vezes maior que o do Si [Stuart (1983)]), é apresentada na fig. 4.1. Notem a boa concordância entre os três métodos para $x \leq 0.2$. Os grandes desvios medidos para maiores concentrações de Si podem ser originárias de heterogeneidades na

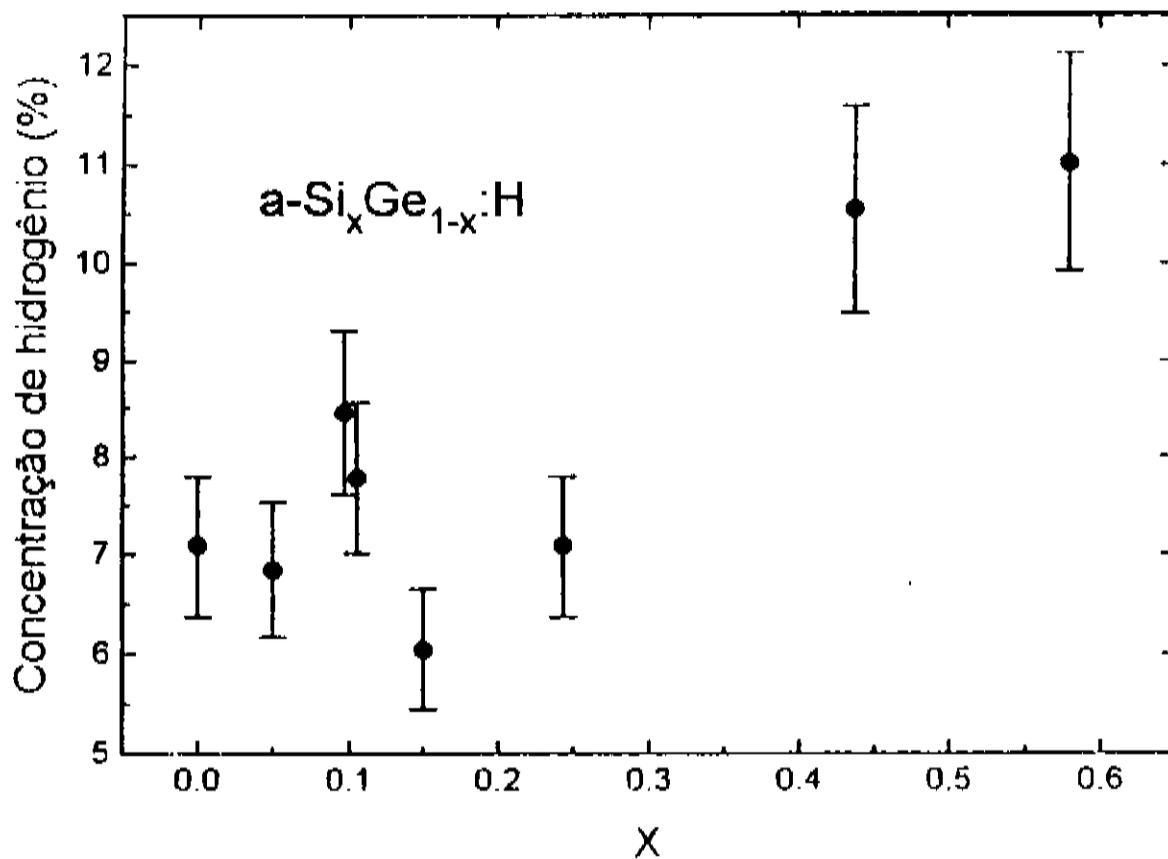


Figura 4.2: Concentração de hidrogênio em função da concentração de Si no filme. Notem que para $x > 0.25$, a hidrogenação aumenta de 7% para 11%.

composição do filme. Lembremos que os dados de RBS correspondem tipicamente a um volume de amostra correspondente a $1 \times 0.2 \times d \text{ cm}^3$ (onde d é a espessura do filme, $\approx 0.1 \mu\text{m}$). Enquanto no caso do EMA, o volume é tipicamente da ordem de $1 \times 1 \times 1 \mu\text{m}^3$. Desta forma, EMA e RBS estão analisando a composição em diferentes escalas, o que pode ser o fator responsável pelas discordâncias observadas. Não temos no momento uma explicação definitiva para o fato das heterogeneidades aparecerem para $x > 0.2$. Porém, em suporte às nossas suposições, gostaríamos de mencionar que Yang *et al.* [Yang et al. (1989)] encontraram fortes evidências de heterogeneidade composicional nas ligas em geral. Wind *et al.* [Wind et al. (1989)] encontrou que amostras de $\text{a-Si}_x\text{Ge}_{1-x}:\text{H}$ dopadas possuem microestruturas com dimensões de aproximadamente 10 nm, correspondendo a aglomerados ricos em Ge. No nosso caso, o aglomeramento pode estar aumentando com o aumento do conteúdo de Si nos filmes. Para evitar confusão, daqui em diante a concentração de Si é aquela medida por EMA.

Como discutido no capítulo 2, a hidrogenação exerce um importante papel nas propriedades dos semicondutores amorfos tetraedricamente coordenados. Para nossos filmes, observamos que para $x \leq 0.25$, a hidrogenação é aproximadamente constante (7-8%), mas cresce rapidamente para $\approx 12\%$ para $x > 0.25$, veja fig. 4.2. Esta mudança abrupta na hidrogenação indica, como já discutido, uma mudança na estrutura do filme. Porém, uma explicação alternativa pode ser a hidrogenação preferencial do Si em relação ao

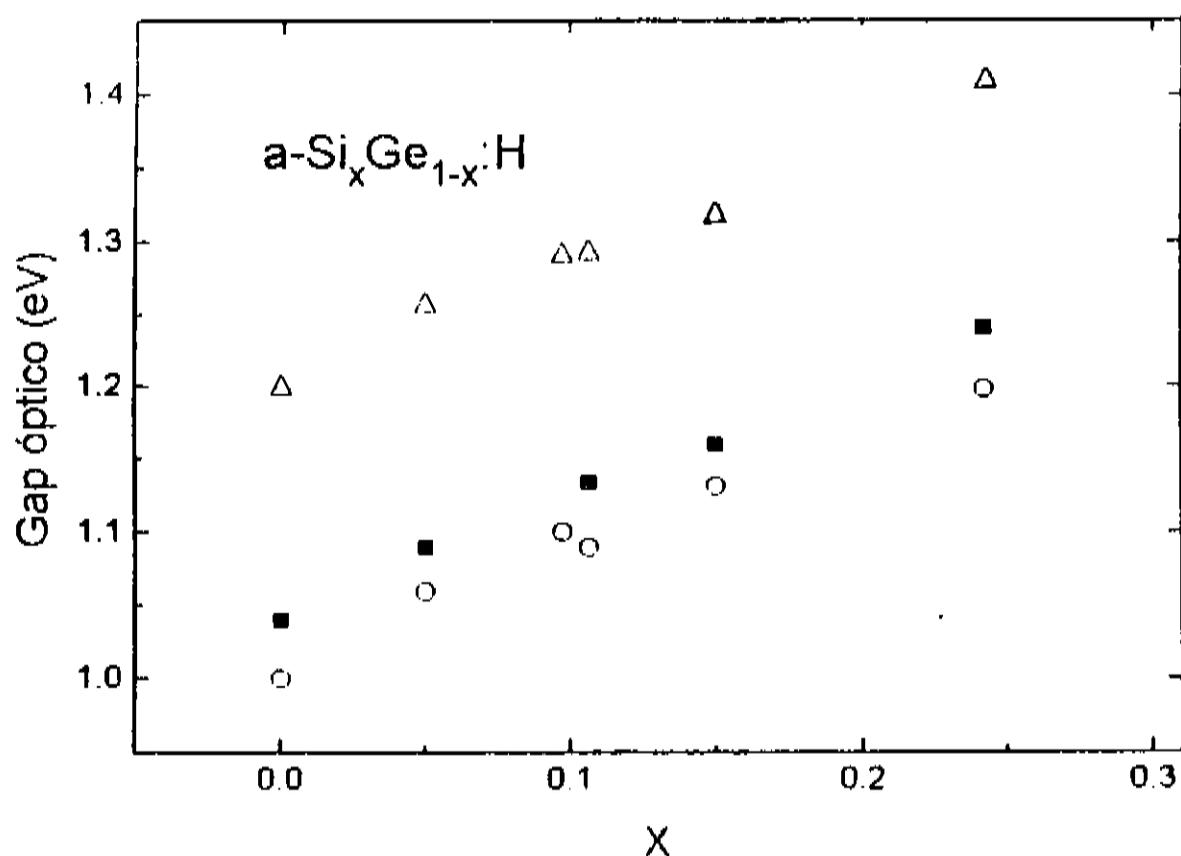


Figura 4.3: *Gap* óptico (eV) em função da concentração de Si nos filmes de $a\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{:H}$, usando três diferentes definições: (quadrados cheios) *gap* de Tauc (E_g), (círculos abertos) E_{03} e (triângulos abertos) E_{04} correspondem a energia do fóton incidente na qual o coeficiente de absorção é 1000 e 10000 cm^{-1} , respectivamente.

Ge, observada aqui e por muitos outros autores ¹. Encontramos que 15% dos átomos de Si estão ligados a um átomo de H, enquanto esta fração cai para 5% no caso dos átomos de Ge. Portanto, para $x \approx 0.2$, a contribuição de ligações Si-H responde por apenas 3% da hidrogenação total, isto é, menos que a metade da hidrogenação total dos filmes. Ao contrário, para $x \approx 0.4$, esta contribuição cresce para 6%, ou seja, da mesma ordem das hidrogenações encontradas no $a\text{-Ge:H}$. Da discussão acima, e para simplificar nossa análise, na discussão que se segue estaremos interessados apenas nas amostras com $x \leq 0.25$. Gostaríamos ainda de salientar, que os modos *scissors* tanto do $\text{Si}=\text{H}_2$ quanto do $\text{Ge}=\text{H}_2$ não foram detectados nos espectros de infravermelho, assim como modos originários de ligações com oxigênio ou carbono, indicando que nosso material é compacto [Connell et al. (1976), Beyer et al. (1991)].

Na representação da banda de condução e valência por orbitais moleculares, os orbitais sp^3 são separados pelas interações de ligação, na formação das bandas de valência e condução. Como a separação entre os estados ligantes e anti-ligantes é maior no Si do que no Ge, a introdução de átomos de Si na rede do $a\text{-Ge:H}$ aumenta o *gap* energético. Na figura 4.3 apresentamos o *gap* óptico (E_g) definido pela relação de Tauc [Tauc et al. (1966)],

¹Uma revisão recente sobre o assunto está em [Stutzmann et al. (1989)]

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g), \quad (4.1)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton e α o coeficiente de absorção, em função da concentração de Si. Na mesma figura, as definições alternativas do *gap* dadas por E_{04} e E_{03} são também apresentadas. E_{04} e E_{03} são definidos como a energia do fóton correspondente a $\alpha = 10000$ e 1000 cm^{-1} , respectivamente. É claro da figura, que as três definições de *gap* dependem linearmente de x . Para E_{04} e E_g a dependência com x é:

$$\begin{aligned} E_{04} &= 1.21 + 0.75x, \\ E_g &= 1.05 + 0.75x. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Notem que o *gap* de Tauc E_g está entre 1.04 e 1.24 eV.

Como já discutido no capítulo 2, os estados localizados dentro do *gap* têm papel fundamental nas propriedades do material. A densidade de estados da cauda da banda de valência (BV) é melhor descrita pela seguinte relação:

$$N(E) = N_0 \exp(-E/kT_v), \quad (4.3)$$

onde E é a energia medida a partir da borda da banda e T_v é uma temperatura característica. Vamos assumir que assim como no a-Si:H, nas ligas ricas em Ge, a cauda da BV é mais larga do que a cauda da banda de condução (BC). Neste caso, a energia de Urbach (E_0), ou a inclinação da cauda exponencial próxima a borda fundamental, dada por:

$$\alpha \propto \exp\left(\frac{h\nu - E_g}{E_0}\right), \quad (4.4)$$

descreve preferencialmente kT_v . A energia de Urbach das presentes ligas foi determinada por PDS, e apresentadas na fig.4.4. A figura mostra claramente que para $x \leq 0.1$ as caudas são estreitas com E_0 aproximadamente constante e igual a 60 meV. E_0 aumenta rapidamente para ≈ 100 meV para $x > 0.1$. Outro importante parâmetro derivado dos espectros de PDS é a densidade de defeitos (DB). Como será mostrado no capítulo 5, o coeficiente de absorção em 0.7 eV medido por PDS, está correlacionado com a densidade de DB (N_{DB}) medido por ESR para o a-Ge:H. Para estimarmos N_{DB} nas ligas, ao invés de utilizarmos, como no caso das amostras de a-Ge:H, α em 0.7 eV, corrigimos este valor proporcionalmente ao aumento do *gap* medido. Encontramos assim, que a densidade de defeitos é aproximadamente 10^{17} cm^{-3} para todas as amostras. Um valor comparável com os melhores valores reportados na literatura [Paul et al (1993)b, Paul et al. (1993)a]. Gostaríamos de salientar que a validade de tal procedimento, certamente cai à medida que x aumenta. Este comportamento é observado também nas propriedades de transporte.

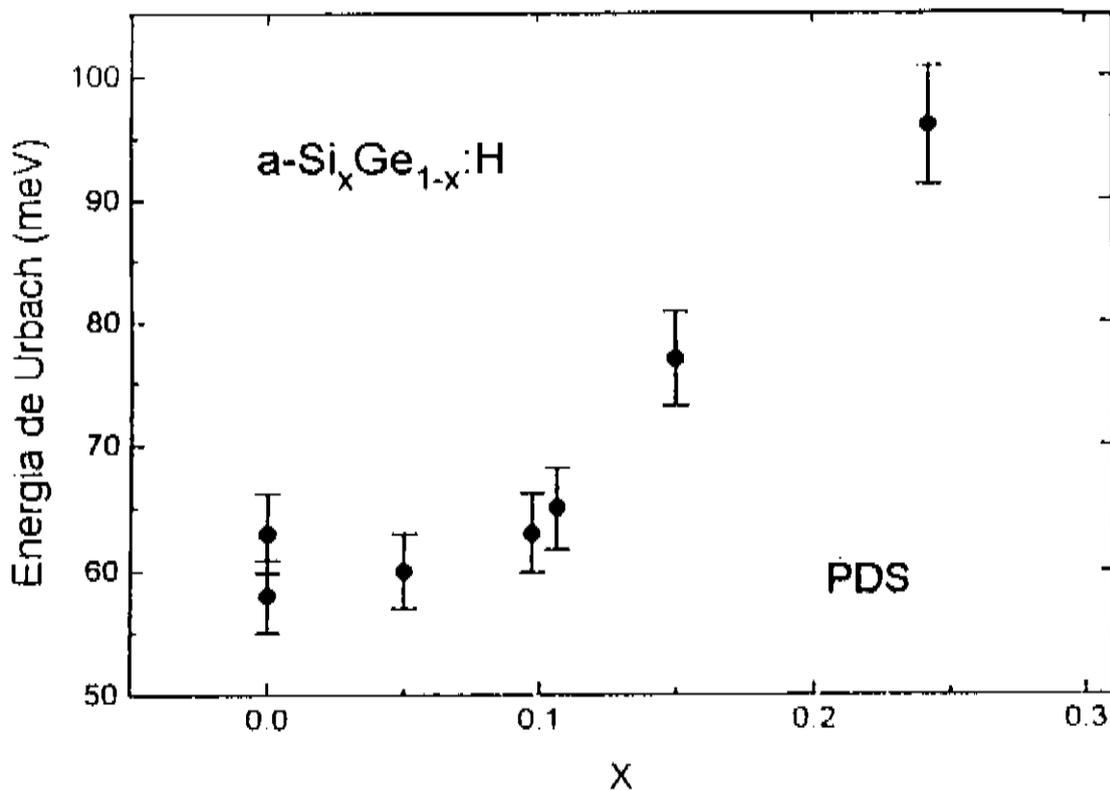


Figura 4.4: Energia de Urbach (E_0) em função da concentração de Si nos filmes de $a\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{:H}$.

Encontramos que a condutividade de escuro nas amostras com $x \leq 0.1$ é termicamente ativada até 200K. Para $x > 0.1$, desvios deste comportamento foram observados para $T \leq 250\text{K}$. O último resultado indica a contribuição de *hopping* entre estados localizados perto do nível de Fermi para o processo de condução. Este processo, estudado por [Mott et al. (1971)], indica um crescimento na densidade de DB, não detectado por PDS. Para explicar esta aparente contradição, lembremos que o processo usado para estimar a densidade de DBs por PDS, pode não ser válido, principalmente para $x > 0.1$. Desprezando outras contribuições, a dependência do *gap* com a temperatura, ou o chamado *statistical shift* [Della Salla et al. (1990)], a energia de ativação da condutividade (E_a), pode ser escrita como $E_a = E_c - E_F$, onde E_c é a posição da borda de mobilidade na BC, e E_F é o nível de Fermi. Em todas as amostras encontramos a razão $E_a/E_g \approx 0.44 \pm 0.02$, o que indica que: (i) as amostras são levemente tipo *n*, (ii) que o nível de Fermi está preso muito provavelmente em estados de DB. Neste caso, ou assumimos que as DB do Si ocupam a mesma posição em energia das DB do Ge, ou que as DB do Ge são o defeito predominante. Outras evidências indicam que a segunda opção é mais correta [Aljishi et al. (1988), Fuhs et al. (1989), Stutzmann et al. (1989), Della Salla et al. (1990)].

Como discutido na seção 2.3, a dependência da fotocondutividade com a taxa de geração de portadores (G) é do tipo

$$\sigma_f \propto G^\gamma, \quad (4.5)$$

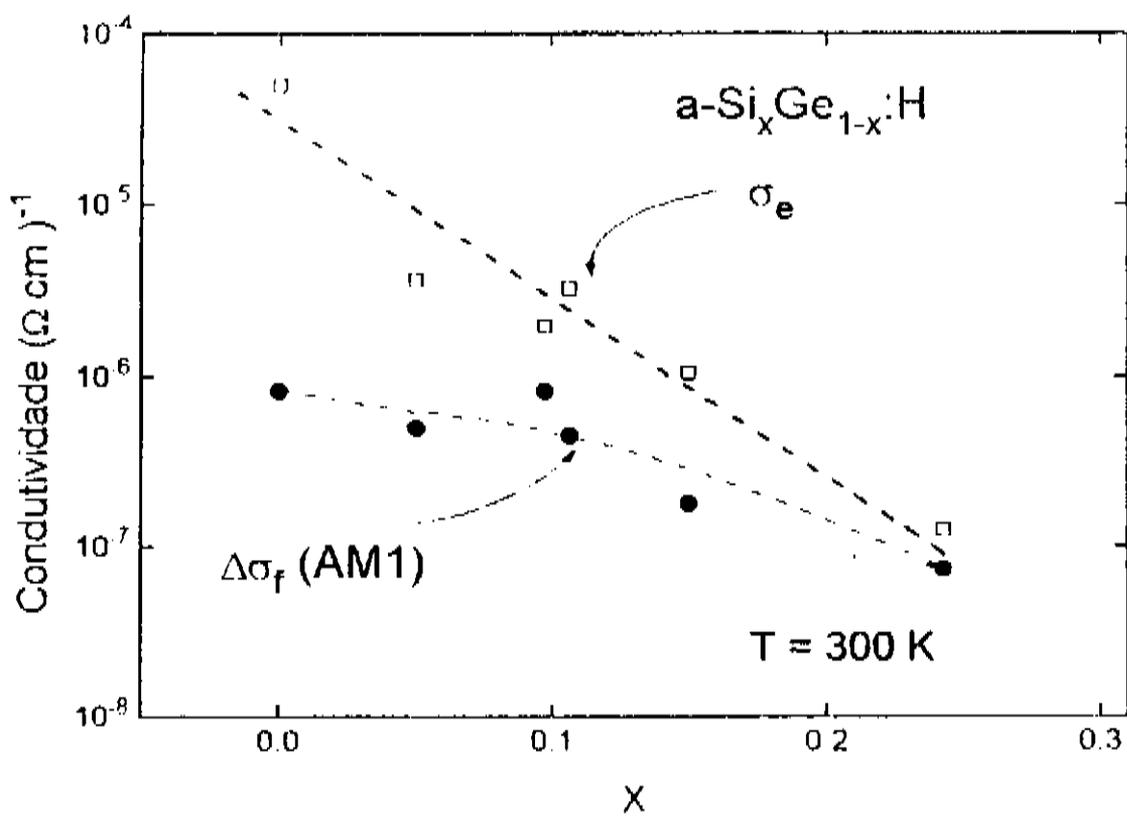


Figura 4.5: Condutividade (quadrados abertos) e fotocondutividade (círculos cheios) em função da concentração de Si nos filmes. A fotocondutividade ($\Delta\sigma_f$) foi medida usando uma lâmpada de tungstênio halogenada, simulando o espectro de AM1.

onde $\gamma = 0.5$ para a recombinação bimolecular e 1.0, para a recombinação monomolecular. Experimentalmente encontra-se que $0.5 < \gamma < 1.0$. Nos nossos filmes, γ é próximo de 0.8, indicando que o regime de recombinação dominante é do tipo monomolecular. Resultado compatível com o valor de N_{DB} encontrado.

Na fig.4.5, a condutividade e a fotocondutividade a temperatura ambiente são apresentadas em função de x . A variação da condutividade de escuro simplesmente reflete o aumento do *gap*. A fotocondutividade foi medida usando uma fonte de luz simulando as condições de *Air Mass 1* (AM1), ou em outras palavras, simula o espectro solar medido na superfície terrestre sob certas condições atmosféricas. A fotocondutividade que depende basicamente da mobilidade e de N_{DB} , no regime monomolecular, acompanha os resultados de PDS. A fotocondutividade é basicamente constante para $x \leq 0.1$, decaindo para x maiores. Notem que a fig.4.5 claramente mostra um incremento na razão σ_f/σ_e , pela introdução do Si na rede do a-Ge:H. Notem, porém, que mesmo na melhor situação ($x=0.1$) a fotocondutividade é da mesma ordem de grandeza da condutividade.

Como o espectro de AM1 é rico em fótons com energias maiores do que o *gap* das ligas, sua absorção é muito heterogênea, sendo a maior parte da luz absorvida próxima à superfície; é conveniente, portanto, medir a fotocondutividade com luz monocromática homogeneamente absorvida. Com este intuito, medimos a fotocondutividade ajustando a energia dos fótons de tal forma a corresponder a um coeficiente de absorção igual a $10^{3.5} \text{ cm}^{-1}$. Nestas condições, calculamos o produto $\eta\mu\tau$ usando:

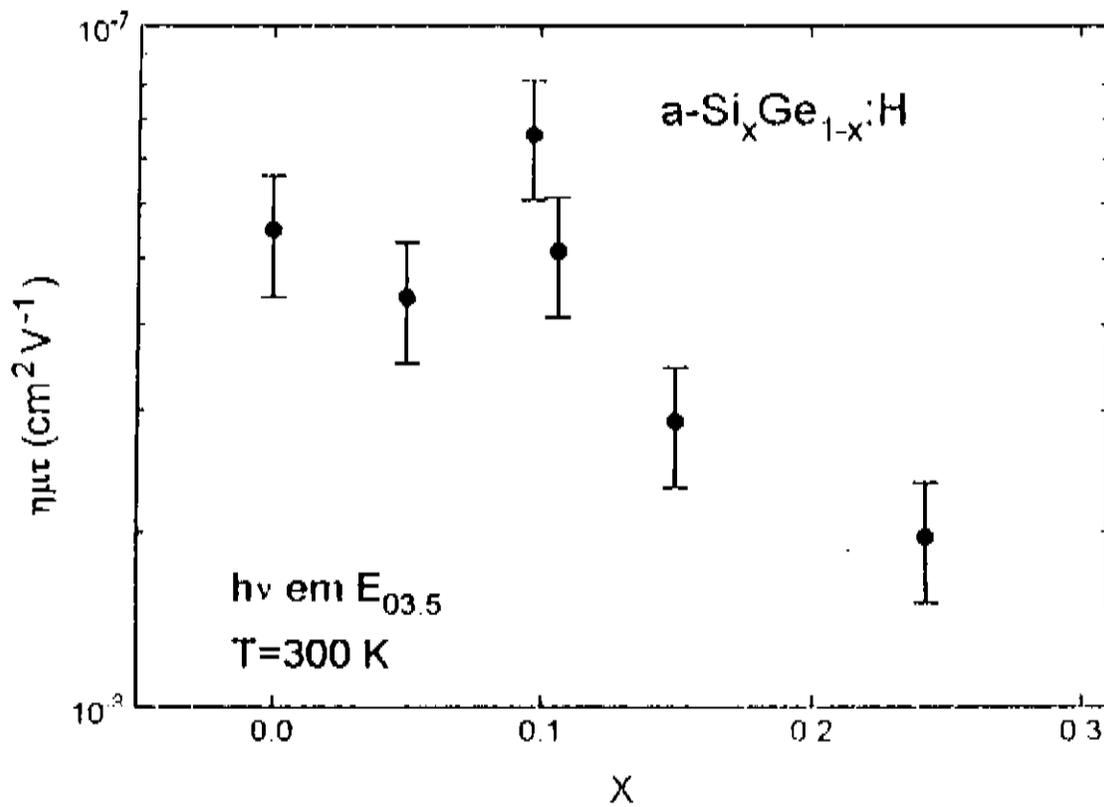


Figura 4.6: Produto $\eta\mu\tau$ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1}$) medido em $E_{03.5}$ em função da concentração de Si nos filmes. Notem a queda do produto para $x > 0.1$.

$$\eta\mu\tau = \frac{\sigma_f}{\alpha F(1-R)e}, \quad (4.6)$$

onde F é o fluxo de fótons, R a refletividade da amostra, e a carga eletrônica [Graeff et al., não publicado]. O comportamento é similar ao da fotocondutividade AM1, vide fig.4.6. A queda no produto $\eta\mu\tau$ vem tanto do aumento em N_{DB} , que diminui τ ($\tau \propto 1/N_{DB}$), quanto do aumento em I_v , e conseqüentemente diminuindo μ . Gostaríamos de salientar que os valores aqui apresentados para o produto $\eta\mu\tau$ são compatíveis com os melhores valores reportados na literatura [Paul et al. (1993)a, Karg et al. (1986), Aljishi et al. (1988)].

4.2 O processo de recombinação dos portadores fotogerados nas ligas analisado pela técnica de SDPC

Como foi dito anteriormente, a qualidade optoeletrônica das ligas é sempre inferior às do bom a-Si:H. Medidas de *time-of-flight*, *post transit spectroscopy*, e fotocondutividade, mostram que a incorporação do Ge na a-Si_xGe_{1-x}:H é marcada por um alargamento da cauda da BC próximo à borda de mobilidade [Aljishi et al. (1988), Nebel et al. (1988), Karg et al. (1986)]. Observa-se também um aumento considerável na

densidade de DB [Fuhs et al. (1989), Stutzmann et al. (1989)]. No entanto, a cauda da BV quase não é afetada pela incorporação do Ge [Paul et al (1993)b, Aljishi et al. (1988), Nebel et al. (1988), Karg et al. (1986)]. Os efeitos causados pela formação das ligas anteriormente descritos, também são observados por medidas de espectroscopia de fotomissão [Evangelisti (1985)], assim como cálculos teóricos baseados em modelos do tipo *tight-binding* [Tanaka et al. (1981)]. O último foi realizado investigando os efeitos de flutuações no comprimento das ligações, no ângulo das ligações, e no ângulo diedro; na densidade de estados eletrônica do Si e Ge cristalinos. No referido estudo, encontrou-se que a borda da BV do Si é afetada exclusivamente por flutuações no ângulo diedro, enquanto que no Ge, variações no comprimento e ângulo das ligações afetam tanto a borda da BV, quanto da BC.

As amostras de a-Si_xGe_{1-x}:H, foram preparadas tanto pela técnica de PECVD, quanto por *rf sputtering*. As amostras crescidas por PECVD, foram depositadas por Klaus Eberhardt da Universidade de Stuttgart. Maiores detalhes sobre estas amostras podem ser encontrados na referência [Nebel et al. (1988)]. A composição das amostras foram determinadas por EMA. Para as medidas de SDPC as amostras na forma de filmes finos foram crescidas sobre vidro (Corning 7059), com contatos de alumínio na forma de interdigitos (para aumentar a área do eletrodo). Para as medidas, as amostras são colocadas na cavidade TE₁₀₂ de um espectrômetro de ESR trabalhando na banda X. Os filmes são iluminados por uma lâmpada de tungstênio filtrada ($\approx 60 \text{ mW cm}^{-2}$) e mantidas a uma temperatura constante ($100 < T < 300\text{K}$) através de um fluxo de nitrogênio.

Como já discutido na seção 3.4 a técnica de SDPC (*Spin Dependent Photo-Conductivity*) é uma técnica muito conveniente para o estudo de centros de recombinação. Em particular para o estudo aqui apresentado, a técnica ainda não havia sido empregada tanto para o a-Ge:H, quanto para as ligas a-Si_xGe_{1-x}:H. Vamos iniciar, portanto, pelo caso mais simples.

4.2.1 SDPC no a-Ge:H

Apesar de similar em muitos aspectos, o a-Ge:H e o a-Si:H diferem apreciavelmente no que se refere às propriedades de spin. De particular interesse aqui é o fato do Ge possuir um acoplamento spin-órbita, λ , mais forte que o do Si ($\lambda_{\text{Si}} = 0.019 \text{ eV}$, $\lambda_{\text{Ge}} = 0.138 \text{ eV}$). Como o tempo de relaxação dos spins, T_1 , no a-Ge:H e no a-Si:H está basicamente determinado pelo acoplamento spin órbita, $T_1 \propto \lambda^{-2}$, um T_1 duas ordens de grandeza menor, resulta no a-Ge:H com relação ao a-Si:H [Stutzmann et al. (1983)]. Uma consequência imediata de um T_1 menor é o fato de para as potências de microondas usadas normalmente nas experiências de SDPC (10-400 mW), ao contrário do a-Si:H, o sistema de spins do a-Ge:H não encontra-se no regime de saturação. Num tratamento fenomenológico da relaxação

bascado nas equações de Bloch, a saturação ocorre quando a frequência de precessão dos spins, γH_1 (γ é a razão giromagnética, e H_1 é a componente giratória do campo magnético da microonda que induz as transições), torna-se maior do que as frequências correspondentes aos processos de relaxação, $1/T_1$, ou mais precisamente, quando o parâmetro de saturação S ($S = \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$, onde T_2 é o tempo de relaxação spin-spin) é maior do que 1 [Pake et al. (1973)].

Fugindo um pouco do tema central, gostaríamos de lembrar um problema quando comparamos o sinal de SDPC com larguras pico-a-pico muito distintas, ΔH_{pp} . O efeito total da ressonância de spins na condutividade é obtida quando realizamos a dupla integração sobre o sinal de derivada, como no caso da medida convencional da densidade de spins. Desta forma, a amplitude do sinal de SDPC está relacionada com a dependência nos spins pelo fator $(\Delta H_{pp}/H_{mod})^2$, onde H_{mod} é a amplitude da modulação do campo magnético externo, H_0 . Quando comparamos resultados de SDPC de materiais com larguras de linha muito distintas, como é o caso do a-Si:H e do a-Ge:H, um cuidado especial tem que ser tomado para tratar corretamente as diferenças em ΔH_{pp} , tanto pela inclusão da correção acima, ou mantendo H_{mod} sempre próximo de ΔH_{pp} em todos os casos. No nosso caso utilizamos a segunda opção de tal forma a podermos comparar diretamente as amplitudes do sinal de SDPC.

Na fig.4.7(a) apresentamos o sinal de ESR em função de S , para os espectros de absorção homoganeamente alargados, e heterogeneamente alargados, segundo as eq. 3.19 e eq. 3.20, normalizadas e divididas por H_1 .

Na fig.4.7(b) o sinal de SDPC/ \sqrt{P} é apresentado em função de S para o a-Ge:H e o a-Si:H. Notem que o sinal de SDPC do a-Si:H é aparentemente heterogeneamente alargado. Notem também que o início de saturação ocorre tipicamente para potências de microondas da ordem de 1mW (em nosso espectrômetro), tanto no sinal de SDPC quanto de ESR. No caso do a-Ge:H no entanto, o fato de possuir um T_1 muito mais curto que o a-Si:H é responsável pela não observação de efeitos de saturação. Levando em conta que $T_1(a - Ge : H) \approx T_1(a - Si : H)/100$, estimamos que a observação do início da saturação seria para potências de microonda da ordem de 10W ! Um resultado importante que reflete as diferentes origens do sinal de SDPC no a-Si:H e no a-Ge:H, é a magnitude do sinal, que é duas vezes menor no caso do a-Ge:H, comparado com o a-Si:H.

Na fig.4.8, a dependência com a temperatura do sinal de SDPC para o a-Ge:H e o a-Si:H é apresentada. Na mesma figura, a magnitude do sinal de SDPC prevista pela eq. 3.21 é apresentada como linhas tracejadas. A dependência com a temperatura da eq. 3.21 vem de T_1 , $T_1 \propto T^{-2}$ [Stutzmann et al. (1983)]. Notem que a princípio não sabemos se o espectro de absorção de SDPC do a-Ge:H é homoganeamente, ou heterogeneamente alargado, mas como $\omega_1 T_1 \leq 1$ sempre, as duas expressões para p são quantitativamente semelhantes. Portanto optamos pela suposição de que o espectro de absorção de SDPC

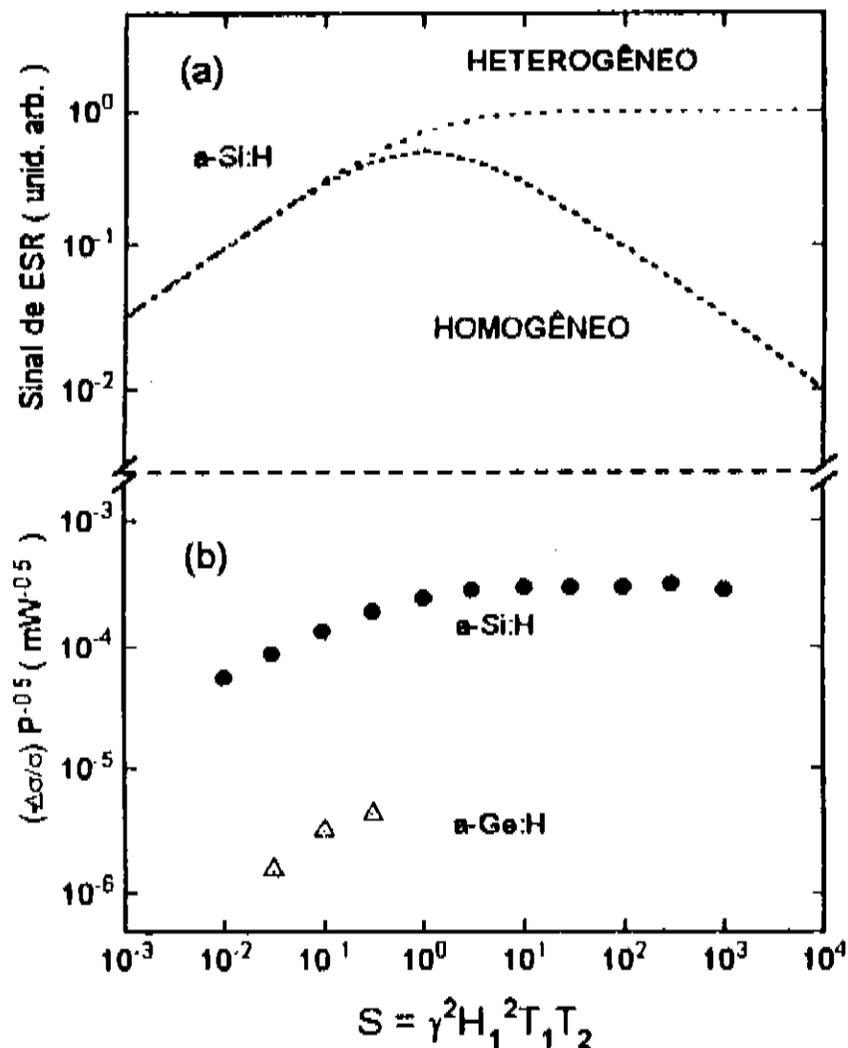


Figura 4.7: (a) Sinal de ESR normalizado para uma linha homogênea e heterogeneamente alargadas em função do parâmetro de saturação S . (b) Sinal de SDPC $(-\Delta\sigma/\sigma)$ dividido pela raiz quadrada da potência de microonda (P), em função do parâmetro de saturação S , para o a-Si:H (círculos cheios) e para o a-Ge:H (triângulos abertos).

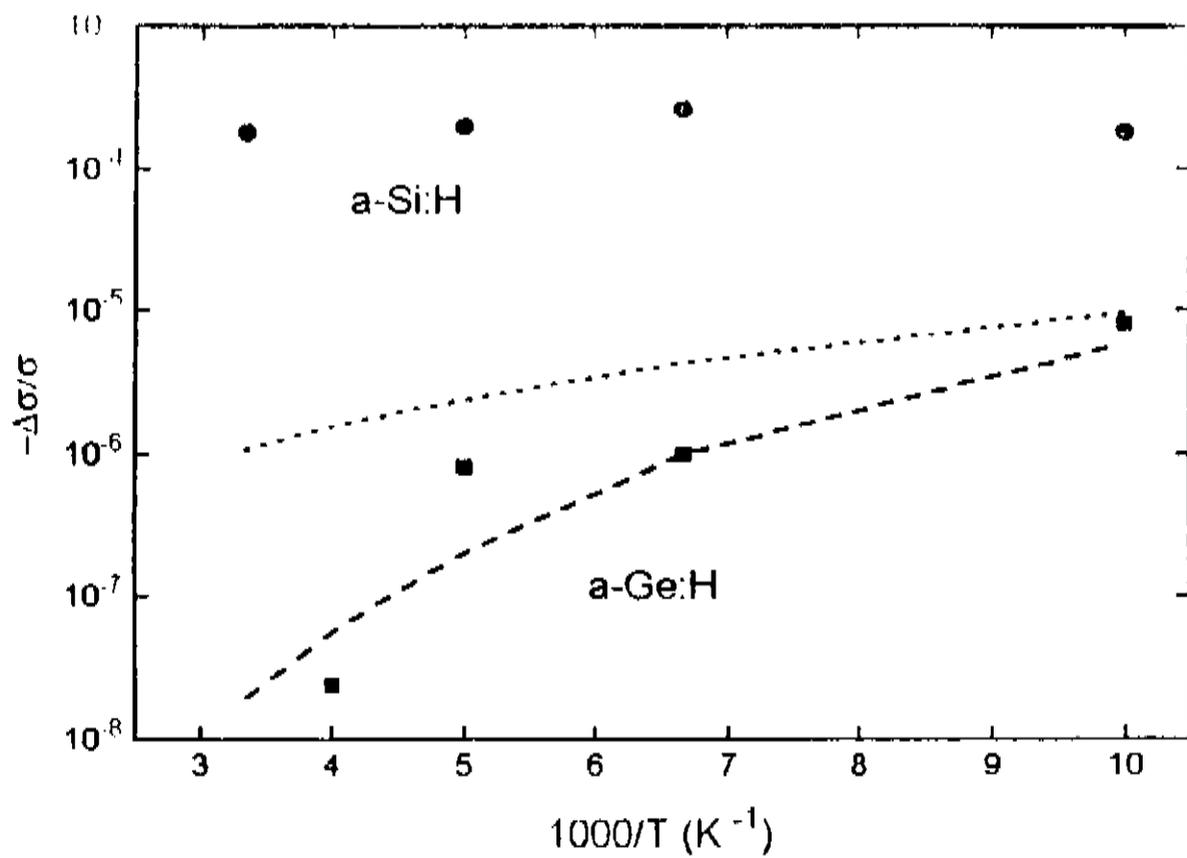


Figura 4.8: Sinal de SDPC ($-\Delta\sigma/\sigma$) versus o inverso da temperatura para o a-Si:H e a-Ge:H. A linha pontilhada representa o limite superior para o sinal de SDPC normalmente dependente dos spins. A linha tracejada representa a amplitude do sinal de SDPC calculada usando a eq. 3.21.

do a-Ge:H é homogeneamente alargado. Também na mesma figura, está apresentada a máxima mudança para ($-\Delta\sigma/\sigma$), assumindo uma potência de microonda infinita. Como pode ser visto, o sinal de SDPC do a-Ge:H pode ser explicado pelo modelo simples exposto no cap.3, para um sinal de SDPC normalmente dependente dos spins. No caso do a-Si:H, o sinal é de algumas ordens de grandeza maior que o previsto usando a eq. 3.21, além da dependência com a temperatura ser muito mais fraca.

Resumindo, devido ao mais forte acoplamento spin-órbita e conseqüentemente, menor tempo de relaxação dos spins, o sinal de SDPC do a-Ge:H, quando comparado com o do a-Si:H, medido nas mesmas condições experimentais, apresenta as seguintes características:

- uma dependência mais acentuada com a potência de microonda, $-\Delta\sigma/\sigma(a-Ge:H) \propto P$, contra $-\Delta\sigma/\sigma(a-Si:H) \propto \sqrt{P}$. Os distintos comportamentos refletem o fato do sistema de spin do a-Si:H estar em regime de saturação, enquanto o do a-Ge:H não está.
- uma amplitude de sinal menor [$-\Delta\sigma/\sigma(a-Ge:H) \leq 100 \times (-\Delta\sigma/\sigma(a-Si:H))$], além de uma forte dependência com a temperatura. Estes dois efeitos podem ser explicados, usando a terminologia de [Movaghar et al. (1980)] para as diferentes origens do sinal de SDPC. O a-Ge:H tem um sinal normalmente dependente dos spins, enquanto o a-Si:H tem um sinal anormalmente dependente dos spins.

4.2.2 SDPC na liga a-Si_xGe_{1-x}:H

Na seção anterior discutimos o sinal de SDPC dos compostos semicondutores elementares que compõem as ligas a-Si_xGe_{1-x}:H, dando especial ênfase ao a-Ge:H. Podemos agora então tratar o problema mais intrincado das ligas.

Na fig.4.9 apresentamos espectros típicos de SDPC em função da composição das amostras (linhas cheias). Na mesma figura, os correspondentes espectros de ESR para amostras semelhantes são apresentados (linhas tracejadas). Fica claro da figura, que as duas técnicas fornecem formatos de linha geralmente distintos, especialmente para as ligas ricas em Si. A incorporação de Ge aparentemente tem um efeito maior no sinal de SDPC quando comparado com o de ESR. As diferentes formas de linha refletem as origens diferentes do sinal de SDPC e ESR. O ESR nestes materiais é proporcional em primeira aproximação à densidade de DBs do Ge e do Si. [Fuhs et al. (1989), Stutzmann et al. (1989), Stutzmann et al. (1983)] Este fato é particularmente claro no caso de $x = 0.89$, onde os sinais vindos da DB do Ge e do Si podem ser facilmente separados. O sinal de SDPC é mais complexo em princípio, proporcional não só à densidade de estados próxima dos dois portadores que se recombina, mas também ao caminho preferencial envolvido na recombinação. A deconvolução de todas estas contribuições representa um problema difícil.

Os semicondutores elementares (a-Si:H e a-Ge:H, no caso), apresentam formatos de linha tanto para o sinal de SDPC, quanto de ESR semelhantes, apesar do sinal de SDPC ser levemente alargado, além do fator g ser um pouco distinto. Por exemplo, no a-Ge:H intrínseco o fator g encontrado em SDPC é aproximadamente 2.016, entre 2.018 e 2.012, valores encontrados nas medidas de ESR para elétrons nas DB e nos estados de cauda da banda de condução, respectivamente, vide tabela 3.2. O fator g encontrado no sinal de SDPC do a-Ge:H, como no caso do a-Si:H [Lips et al. (1992)b, Solomon et al.(1977), Street (1982), Dersch et al. (1983)], indica que o processo de recombinação principal envolve um elétron na cauda da banda de condução, e um buraco na DB. Notem que para as ligas, o sinal de SDPC é mais fortemente influenciado pela incorporação do Ge, isto é particularmente visível na fig.4.9 para $x=0.89$. Esta é uma evidência clara da forte participação dos estados relacionados ao Ge na recombinação. Não só o formato de linha é do tipo Ge, também a amplitude do sinal. Na fig. 4.10 o sinal de SDPC em função da potência da microonda incidente é apresentada para ligas com diversas composições. Novamente, assim que o Ge é incorporado ($x=0.89$), a amplitude do sinal de SDPC e sua dependência com a potência torna-se semelhante à do a-Ge:H.

A origem do comportamento tipo Ge do sinal de SDPC nas ligas a-Si_xGe_{1-x}:H, assumindo que o material seja homogêneo, pode ser tanto uma maior densidade e/ou seção de

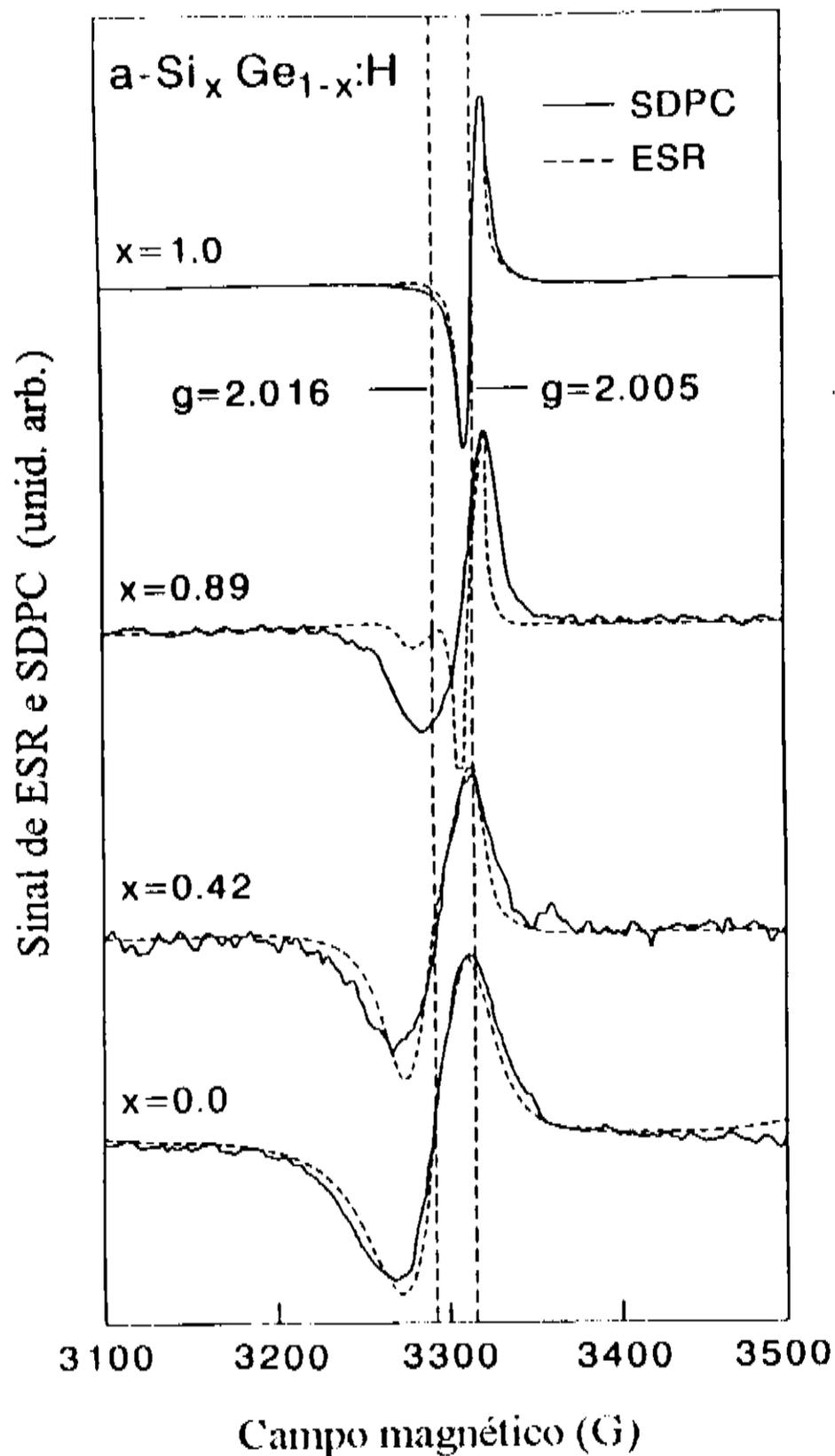


Figura 4.9: Sinal de ESR (linha tracejada) e SDPC (linha cheia) em função do campo magnético externo DC, para ligas com diferentes composições. Os fatores g característicos para o sinal de SDPC no $a\text{-Si:H}$ (2.005) e no $a\text{-Ge:H}$ (2.016), estão representados como linhas verticais.

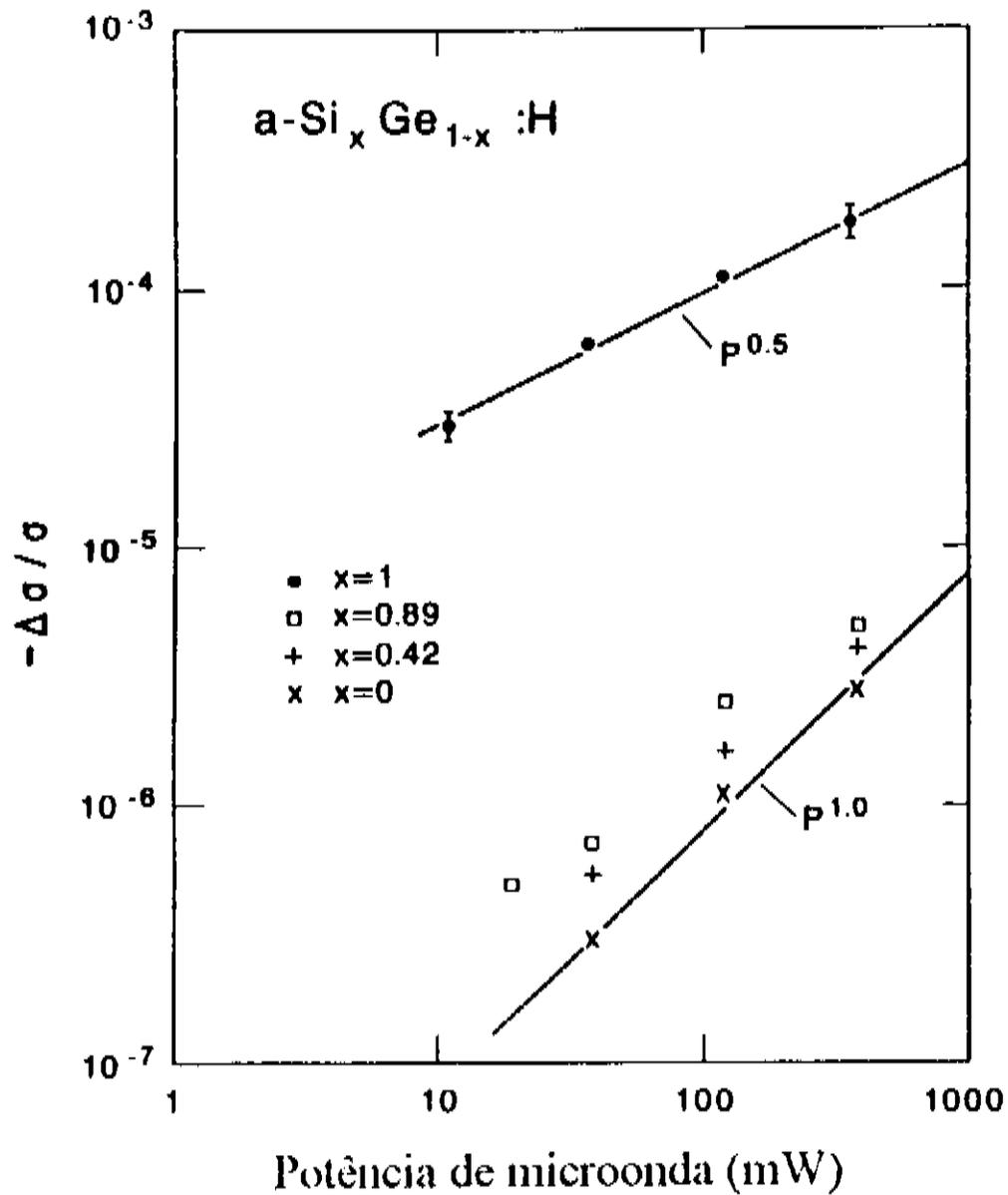


Figura 4.10: Sinal de SDPC ($-\Delta\sigma/\sigma$) em função da potência de microonda incidente, para ligas com diferentes composições. Notem que para pequenas concentrações de Ge ($x = 0.89$), o sinal de SDPC é semelhante ao encontrado no a-Ge:H.

captura das DBs do Ge, ou uma forte modificação da cauda da BC devido à incorporação do Ge. Como já mencionado no início do capítulo, existem evidências independentes de que a incorporação do Ge nas ligas $a\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{:H}$ exerce uma forte influência na distribuição dos estados localizados perto da borda de mobilidade da BC. Vamos começar nossa discussão com a segunda possibilidade, que nos parece fisicamente mais razoável. Assumindo que os estados responsáveis pelo aprisionamento do elétron na cauda da BC são do tipo Ge (estados antiligantes do tipo Ge-Ge), uma redução no tempo de relaxação dos spins ocupando estes estados é esperado. Isto implica uma transição do sinal de SDPC anormalmente dependente do spin, para normalmente dependente do spin, como observado na fig.4.10. A assimetria nos espectros de SDPC para pequenas concentrações de Ge também é explicada usando esta hipótese. Espera-se uma linha larga e assimétrica, se um elétron ocupando um estado de cauda da BC recombina com um buraco ocupando uma DB do Si. Indo mais a fundo com esta hipótese, analisemos os fatores g encontrados. Vamos assumir que o fator g nas ligas, como no caso do $a\text{-Ge:H}$ e do $a\text{-Si:H}$, é uma média entre os fatores g encontrados nos elétrons ocupando estados de cauda da BC (g_{BC}) e DBs (g_{DB}). Devido á assimetria dos espectros de SDPC, o fator g foi calculado a partir da seguinte integral:

$$\tilde{g} = \frac{\int g(H_0)S(H_0)dH_0}{\int S(H_0)dH_0} = \frac{g_{BC} + g_{DB}}{2}, \quad (4.7)$$

onde $S(H_0)$ é o espectro de absorção de SDPC em função do campo magnético H_0 , obtido pela integração do sinal de SDPC. Como as DBs podem ser tanto do Si quanto do Ge, nos nossos cálculos usaremos o fator g para as DBs (g_{DB}) obtidos teoricamente, e experimentalmente para as ligas $a\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{:H}$, por Ishii *et al.* [Ishii *et al.* (1982)]. Neste caso a contribuição dos elétrons na cauda da BC será simplesmente $g_{BC} = 2\tilde{g} - g_{DB}$. Os fatores g_{BC} obtidos usando este procedimento estão expostos na tabela 4.1. Notem que o fator g_{BC} é muito similar em todos os casos ao encontrado no $a\text{-Ge:H}$ dopado tipo n [Stutzmann *et al.* (1983)], vide tabela 3.2. Reforçando a hipótese de que a incorporação do Ge é acompanhada pela criação de estados oriundos de orbitais do Ge na cauda da banda de condução. Este novos estados atuam como armadilhas para os elétrons na BC.

Para discutir a segunda possibilidade, ou seja, que as DBs do Ge estão em maior número, e/ou tem maior seção de captura que as DBs do Si, vamos tratar o caso $x=0.89$. Para esta liga, vamos assumir que a densidade de DBs tanto do Ge quanto do Si, são aproximadamente iguais e entre 10^{16} e 10^{17} cm^{-3} . Para uma liga homogênea, a distância média entre DBs será de pelo menos 20 nm. A estas distâncias a interpenetração das funções de onda das DBs é desprezível. Portanto assumindo-se que a cauda da BC não é perturbada, um elétron de cauda que recombinar-se com uma DB do Si originará um sinal de SDPC anormalmente dependente dos spins, enquanto que caso a recombinação

Tabela 4.1: Fatores g para os defeitos paramagnéticos nos filmes de $a\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{:H}$, usando SDPC. $\langle g_{DB} \rangle$ foi obtido da ref. Ishii et al. (1982), \tilde{g} é o fator- g medido, e $\langle g_{BC} \rangle$ é o fator- g derivado para a BC.

Composição x	$\langle g_{DB} \rangle$	\tilde{g}	$\langle g_{BC} \rangle$
1.0	2.0055	2.0048	2.0041
0.9	2.008	2.011	2.014
0.7	2.015	2.013	2.011
0.5	2.017	2.014	2.012
0.0	2.020	2.017	2.014

que proceda por uma DB do Ge será normalmente dependente dos spins, como discutido na seção 3.4. Neste caso, a recombinação através de uma DB do Si deveria fornecer um sinal de SDPC 100 vezes maior, comparado com o vindo de uma recombinação através de um DB do Ge. Desta forma, para explicar o forte caráter Ge do sinal de SDPC nesta liga, veja a fig.4.10, teríamos que assumir que a seção de captura da DB do Ge é pelo menos 1000 vezes maior que a do Si. Esta hipótese vai de encontro à resultados de ODMR (*optically detected magnetic resonance*) que indicam que as DBs do Si têm papel dominante no processo de recombinação nas ligas [Fuhs et al. (1989)]. Esta suposição também encontra-se em contradição com outros resultados experimentais, que indicam que a seção de captura da DB do Ge e do Si são semelhantes [Street et al. (1987)b]. Portanto, os resultados aqui apresentados indicam que a incorporação de Ge é marcada pelo aparecimento de novos estados na cauda da BC.

Gostaríamos ainda de comentar, que recentemente [Paul et al (1993)b], levantaram a hipótese de que a queda na mobilidade é devida à presença de Flutuações de Potencial de Longo Alcance (FPLA) nas ligas. No modelo de FPLA os estados de menor energia da BC (que poderiam ter origem nas regiões ricas em Ge da amostra) atuam como centros de espalhamento para os elétrons da BC. Desta forma, a presença de FPLA aumenta o número de centros espalhadores, diminuindo a mobilidade dos portadores. Se FPLA são o efeito dominante responsável pelo decremento da mobilidade dos elétrons, em oposição ao fato de termos assumido um material homogêneo, os resultados apresentados aqui indicam que os centros de espalhamento dominantes para os elétrons são estados do tipo Ge.

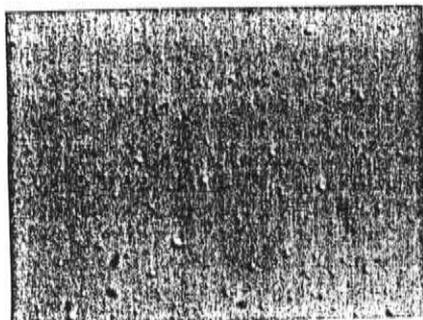
Capítulo 5

Tratamentos térmicos como método de caracterização do germânio amorfo hidrogenado

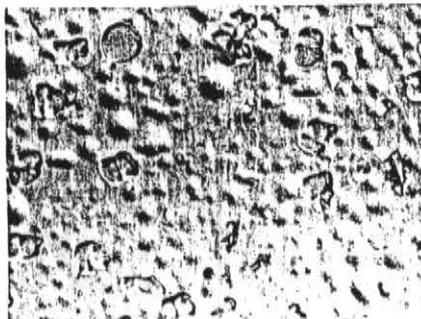
A possibilidade de reduzir o *gap* óptico do silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) através de ligas com o germânio é de especial interesse para dispositivos tais como as células solares de multijunção, onde melhores eficiências e estabilidade são esperadas comparadas com células solares de a-Si:H de uma única junção [Carlson (1989)]. O germânio amorfo hidrogenado (a-Ge:H) tem recebido menos atenção que o a-Si:H, apesar do interesse crescente por este material nos últimos anos [Marques et al. (1989), Godet et al. (1990), Paul (1991), Kusian et al. (1991), Chambouleyron (1993)]. Possíveis aplicações do a-Ge:H em dispositivos requerem uma otimização de suas propriedades optoeletrônicas de maneira similar ao que já foi obtido para o a-Si:H. Neste capítulo iremos estudar os efeitos de tratamento térmicos nas propriedades estruturais e opto-eletrônicas do a-Ge:H.

5.1 Incorporação, efusão e difusão do hidrogênio no a-Ge:H

Como já dito anteriormente (cap.2) o hidrogênio tem papel fundamental nas propriedades estruturais e optoeletrônicas dos semicondutores tetraedricamente coordenados. No caso do a-Ge:H, existem poucos trabalhos na literatura sobre a influência do H nas propriedades estruturais do mesmo [Connell et al. (1976), Fang et al. (1980), Shinar et al. (1990), Turner et al. (1990), Beyer et al. (1991), Boyce et al. (1991), Graeff et al. (1991), Graeff et al. (1993)c, Mulato et al. (1993)]. De particular interesse, faltam estudos sobre a difusão do hidrogênio na rede do a-Ge:H



(a)



(b)

Figura 5.1: Vista ampliada (1024 vezes) da superfície de filmes de a-Ge:H:(a) amostra que não sofreu tratamento térmico, com espessura de 500 nm; (b) a mesma amostra após um tratamento térmico de 340 °C por 30 minutos. Notem o aumento por um fator cinco no tamanho das bolhas, de aproximadamente 1 μm para 5 μm de diâmetro.

[Beyer et al. (1991), Graeff et al. (1993)c]. Como discutido na seção 2.4, um dos modelos mais recentes para a metaestabilidade no a-Si:H incorpora a difusão do hidrogênio na cinética da metaestabilidade. Durante o mestrado estudamos a metaestabilidade induzida por luz no a-Ge:H [Graeff et al. (1990), Santos et al. (1991)a]. Naquele estudo mostramos que os resultados eram razoavelmente explicados pelo modelo de [Jackson et al. (1988)], que envolve a difusão do hidrogênio. Naturalmente, uma questão que surge é a validação deste modelo para o a-Ge:H, comparando com dados de difusão de hidrogênio no mesmo.

As amostras utilizadas neste estudo foram depositadas por *r.f sputtering* sobre silício cristalino a 210 °C. Foram utilizadas tanto amostras hydrogenadas, quanto deuteradas. Os processos de tratamento térmico foram feitos num forno convencional entre 210 e 400 °C, numa atmosfera de nitrogênio.

5.1.1 Resultados

Na fig.5.1(a), temos uma foto da superfície da amostra, ampliada de 1024 vezes. Pequenas saliências podem ser claramente vistas de aproximadamente 1 μm de diâmetro, homogêaneamente distribuídas pela superfície da amostra. Estas saliências muito provavelmente são advindas de pequenas bolhas. Na fig.5.1(b), temos uma foto da mesma amostra após um tratamento térmico a 340 °C por 30 minutos. Notem que as saliências, ou melhor dizendo

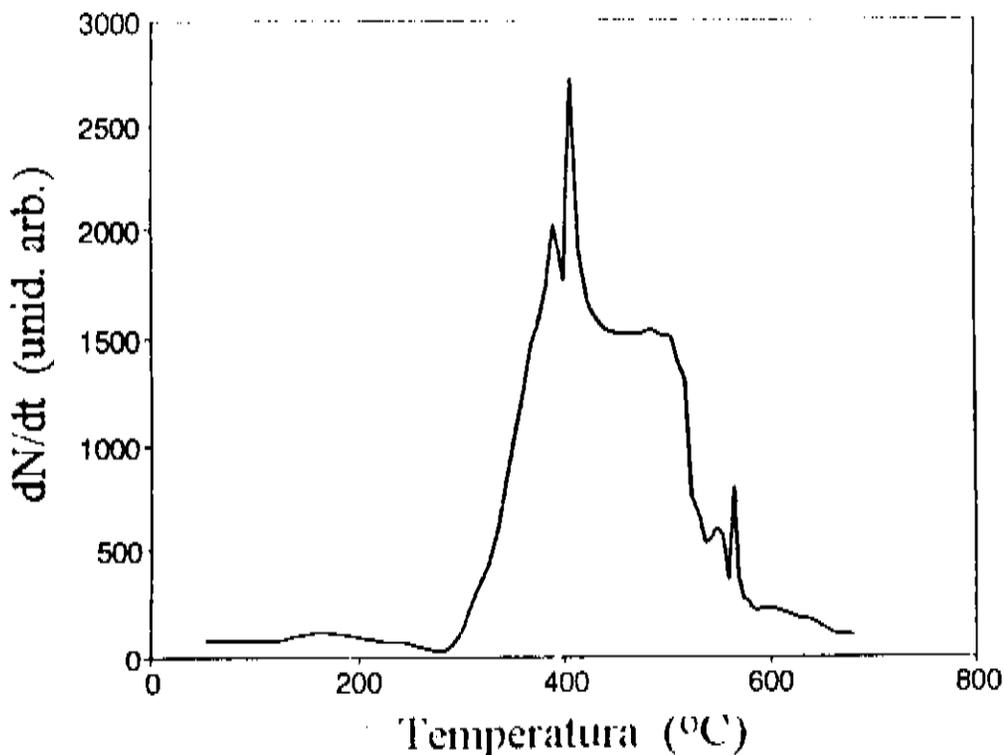


Figura 5.2: Espectro de evolução de hidrogênio típico para uma amostra de a-Ge:H crescida por *r.f. sputtering* de 500 nm de espessura. A taxa de evolução está em unidades arbitrárias.

bolhas, cresceram em diâmetro ($\approx 5\mu\text{m}$), sendo que algumas explodiram. Encontramos que todos os tratamentos térmicos acima da temperatura de deposição produzem este efeito, de forma proporcional, seja à temperatura ou ao tempo do tratamento térmico. A superfície também foi investigada por SEM, a qual confirmou a presença das saliências, além de fornecer a informação adicional da ausência de estrutura colunar. Este resultado indica uma homogeneidade da matriz do material (exceto pela presença de bolhas), confirmando resultados anteriores de microscopia de transmissão (TEM), técnica mais apropriada para a observação de estrutura colunar [Wetsel et al. (1990)]. Pela técnica de EMA encontramos a presença de Ar em nossas amostras, todavia somente recentemente quantificamos a concentração pela técnica de PIXE (*proton induced X-ray emission*), em aproximadamente 2.5% [Fajardo et al., não publicado].

Experimentos de evolução de hidrogênio foram realizados num número representativo de amostras. Um resultado típico é apresentado na fig. 5.2 para uma amostra de 500 nm de espessura. Um pico largo é encontrado entre 300 e 500 °C, além de picos estreitos no começo e término do processo de evolução.

A quantidade e natureza das ligações Ge-H foram investigadas pela espectroscopia de infravermelho. Nas nossas amostras, apenas três bandas de absorção podem ser distinguidas: duas relacionadas com a vibração do modo *stretching* (centrada em 1880 e 1970 cm^{-1}), e a terceira associada ao modo *bending* (centrada em 560 cm^{-1}). O modo *scissors* (centrado em 830 cm^{-1}) associado ao grupo Ge=H₂ não foi detectado em ne-

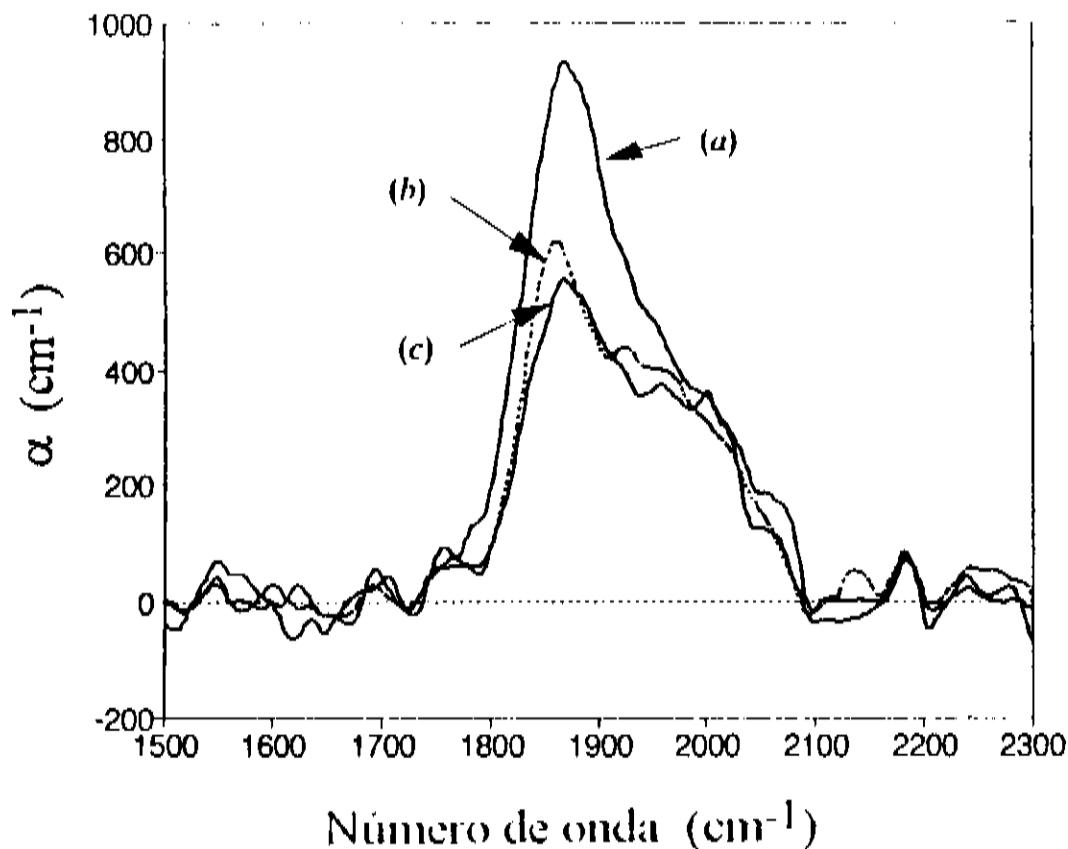


Figura 5.3: Coeficientes de absorção correspondentes aos modos de vibração Ge-H *stretching*, em função do número de onda. (a) amostra assim que crescida; (b) a mesma amostra após um tratamento térmico a 270 °C por uma hora; (c) a 270 °C por duas horas. Notem o decrescimento da banda centrada em 1860 cm^{-1} .

nhuma amostra. As amostras deuteradas apresentam as mesmas três bandas, só que deslocadas em número de onda pelo fator de massa $1/\sqrt{2}$. Apesar das bolhas observadas na fig.5.1, os modos associados à ligação Ge-O (centrados em 860 cm^{-1}), também não foram observados. Estes modos são geralmente associados à estrutura colunar (inhomogeneidades) observada por TEM [Connell et al. (1976), Beyer et al. (1991)], portanto, o infravermelho confirma o resultado anterior de SEM que indica que nossos filmes são homogêneos. Por sua vez, os espectros de infravermelho são fortemente afetados pelos tratamentos térmicos, especialmente na região entre 1000 e 3000 cm^{-1} . Devido ao processo de crescimento das bolhas e sua eventual ruptura, a superfície do material torna-se rugosa e portanto dispersiva para a luz incidente. Desta forma, a análise das bandas de vibração do modo *stretching* puderam ser estudadas somente para tratamentos térmicos a temperaturas abaixo de 300 °C e/ou tempos menores que 200 min. Por outro lado, a banda de absorção de *wagging* é muito menos afetada. No entanto, para o cálculo do coeficiente de absorção assumimos que a espessura e o índice não mudaram durante os tratamentos térmicos, o que pode introduzir erros sistemáticos em nossos cálculos.

Na fig.5.3 apresentamos o coeficiente de absorção na região relacionada aos modos de vibração *stretching*, para uma amostra não tratada, e duas tratadas termicamente à mesma temperatura, porém por tempos diferentes. Notem que o modo *stretching* centrado em 1860 cm^{-1} decresce mais fortemente que o modo centrado em 1970 cm^{-1} .

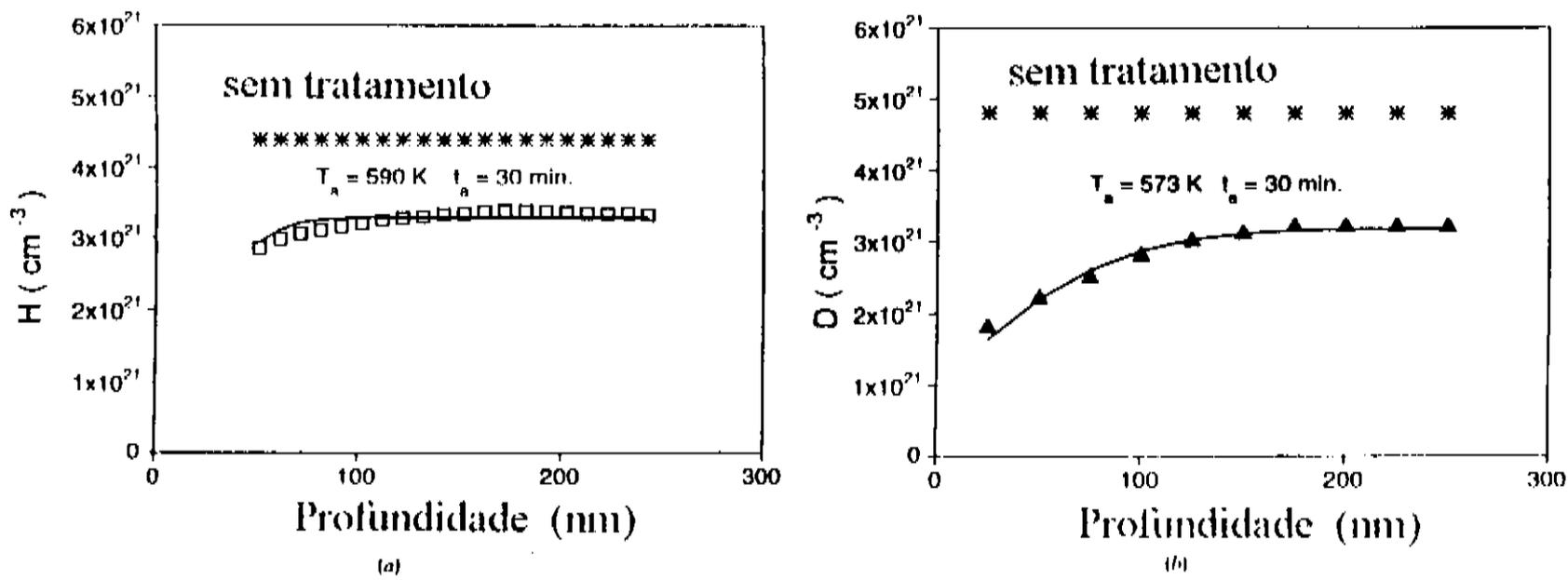


Figura 5.4: Perfil de concentração de H ou D determinados por ERD: (a) amostras hidrogenadas; (b) deuteradas. Notem a melhor resolução próxima à superfície para as amostras deuteradas. Os tratamentos térmicos estão indicados na figura. As curvas sólidas foram geradas pelo ajuste de funções erro aos dados experimentais.

Como já dito, não foram identificados modos relacionados à ligações $\text{Ge}=\text{H}_2$, portanto, as distintas frequências observadas são devidas a distintos sítios que cercam a ligação $\text{Ge}-\text{H}$, como já discutido, os chamados efeitos de estado sólido. O modo de vibração centrado em 1970 cm^{-1} é associado a ligações $\text{Ge}-\text{H}$ na superfície de bolhas (*surface-like*), enquanto o modo centrado em 1860 cm^{-1} é assinalado a mono-vacâncias (*bulk-like*) [Connell et al. (1976), Fang et al. (1980)]. Notem que a forte queda no número de ligações *bulk-like*, com relação às ligações *surface-like* é compatível com a observação do aumento no tamanho das bolhas, visto na fig.5.1(b).

O conteúdo absoluto de hidrogênio, além do seu perfil de concentração foram obtidos pelas medidas de ERD (*Elastic Recoil Detection*). A contaminação da superfície da amostra por moléculas de água, atrapalha a determinação dos perfis perto da superfície. Nestas condições a obtenção dos perfis era limitada a somente profundidades maiores que 50 nm. Para solucionar este problema, amostras hidrogenadas foram substituídas por amostras deuteradas. Na fig.5.4 perfis de concentração típicos para amostras hidrogenadas (a) e deuteradas (b) são apresentados. Na mesma figura, as linhas cheias representam ajustes de curvas usando funções erros, segundo modelo exposto a seguir. Claramente dois processos de movimentação do H estão presentes. Um rápido, responsável pela queda na concentração a grandes profundidades. O segundo processo, que pode ser facilmente ajustado por uma função erro, é responsável pelo perfil de concentração próximo à superfície.

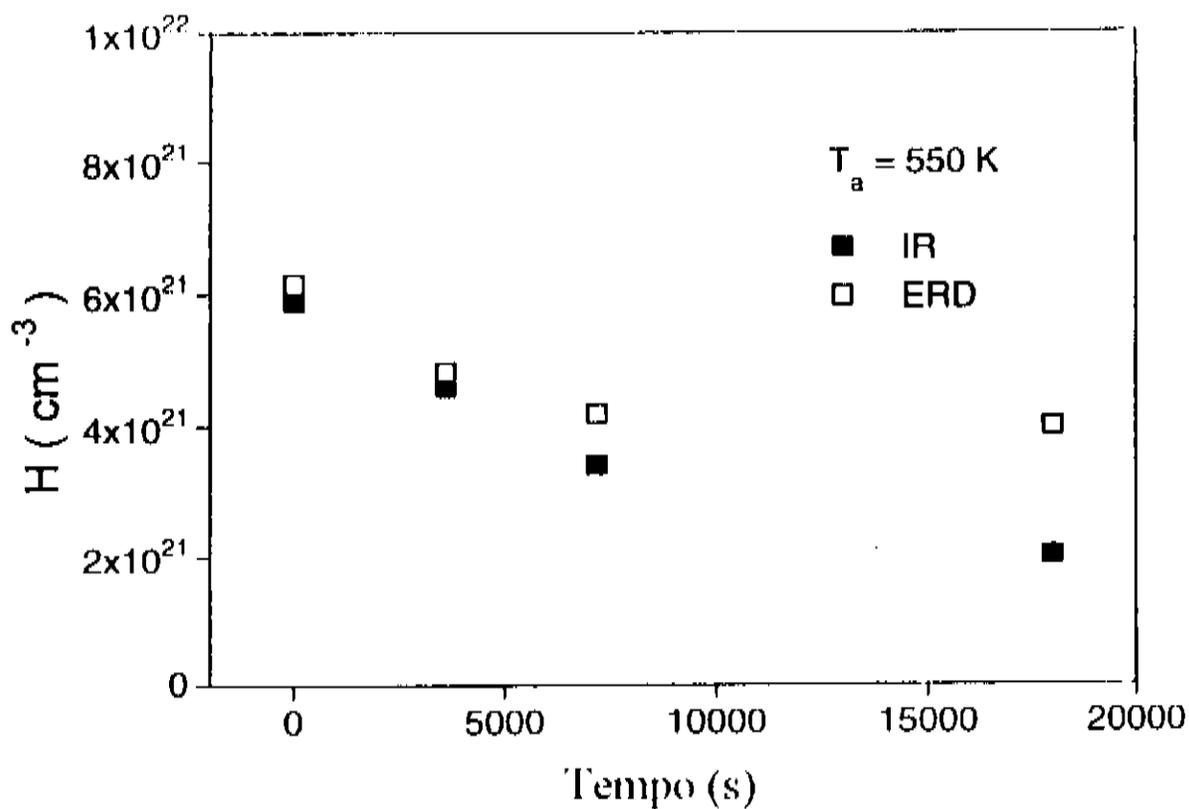


Figura 5.5: Concentração de H ligado (IR) e total (ERD) em função do tempo de tratamento térmico a 270 °C.

Na fig.5.5 comparamos a concentração de H ligado (IR), com a concentração a grandes profundidades medidas pelo ERD, em função do tempo de tratamento térmico. Neste caso, os tratamentos térmicos foram feitos a 270 °C. A figura mostra que a amostra que não sofreu tratamento térmico possui praticamente todo o H ligado. Mas com a efusão do H, a razão de hidrogênio não ligado-ligado cresce. Para a determinação do coeficiente de difusão do H(D), somente o perfil de H(D) nos interessa. Portanto, a presença de bolhas, buracos, hidrogênio molecular, podem induzir erros no cálculo do coeficiente de difusão. Para evitar tais problemas, o coeficiente de difusão só foi determinado nas amostras nas quais a diferença entre H ligado e a concentração total de H fossem menores que 10%.

5.1.2 Discussão

Em concordância com trabalhos anteriores [Connell et al. (1976), Fang et al. (1980), Turner et al. (1990), Beyer et al. (1991), Graeff et al. (1993)c], os resultados aqui apresentados, indicam que nos filmes de a-Ge:H crescidos por *r.f. sputtering*, o hidrogênio é encontrado em três diferentes configurações. Duas correspondem ao átomo de H ligado ao Ge, na superfície de bolhas (*surface-like*), ou em monovacâncias (*bulk-like*), veja a fig. 5.3. A terceira configuração corresponde a hidrogênio molecular, como indicado na fig.5.5. Gostaríamos de mencionar, que nas amostras aqui estudadas, o H₂ só é identificado após tratamentos térmicos. Porém, para amostras crescidas a mais baixas temperaturas (170 °C), H₂ é identificado nas amostras que não sofreram tratamento térmico.

[Graeff et al. (1992)].

Estas três diferentes configurações do H são afetadas de forma diferente pelos tratamentos térmicos. Os espectros de infravermelho apresentados na fig. 5.3 indicam que a concentração de ligações Ge-H *bulk-like* decaem com o tempo de tratamento térmico, enquanto a do *surface-like* Ge-H, praticamente não é afetada. Este resultado experimental evidencia dois fatos importantes: (i) as ligações *bulk-like* podem ser quebradas a relativamente baixas temperaturas ($T_a = 270$ °C), (ii) há um aumento na razão das ligações *surface-like*, *bulk-like*, com o incremento do tempo de tratamento.

O espectro de evolução de H, mostrado na fig.5.2, é similar aos encontrados em filmes de a-Ge:H densos [Beyer et al. (1991)], crescidos por GD (*Glow Discharge*), exceto pelos picos estreitos observados em nossos espectros. Os espectros de evolução de H de Beyer *et al.* [Beyer et al. (1991)], apresentam basicamente dois picos: o primeiro perto de 200 °C, e o segundo próximo a 500 °C. Para amostras depositadas a temperaturas mais elevadas (≥ 220 °C), o pico de baixas temperaturas desaparece. Os picos estreitos que aparecem em nossas amostras estão claramente correlacionados com o crescimento e explosão das bolhas, como apresentado na fig.5.1, além do aumento na concentração de H₂ (veja fig.5.5) com os tratamentos térmicos. Das observações acima, acreditamos que a origem dos picos estreitos é devido à explosão das bolhas que muito provavelmente servem de armadilhas para H₂, até que a pressão interna nas bolhas seja suficientemente alta, provocando a explosão. Este resultado vai ao encontro de trabalhos onde a presença de H₂ foi detectada em filmes de a-Ge:H por *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR) [Boyce et al. (1991)], além do fato da coleção de H₂ nas bolhas ter sido detectada no a-Si:H [Asano (1991)].

Como já mencionado, existem claramente dois processos de exodifusão do H nas nossas amostras: um rápido, e outro mais lento. Este tipo de comportamento é observado tanto no a-Si:H [Beyer (1985), Tang et al. (1990)a, Tang et al. (1990)b], como no a-Ge:H [Beyer et al. (1991)]. Porém, como será discutido a seguir, existem diferenças importantes entre nossos resultados e os trabalhos citados acima. Segundo Beyer (1985) o movimento do H lento é controlado por um processo limitado pela difusão, enquanto o movimento rápido é governado por um processo que não é limitado pela difusão, envolvendo a saída de H pelo tunelamento entre DBs da superfície de uma rede de bolhas conectadas. O processo rápido é encontrado principalmente em materiais de baixa qualidade com estrutura colunar [Petrova-Koch et al. (1987), Street et al. (1988)]. Tang *et al.* (1990a,b) fizeram experimentos de ERD semelhantes aos apresentados aqui, com resultados similares. Nos experimentos de Tang *et al.* no entanto, o processo rápido de exodifusão termina após um certo tempo de tratamento térmico, indicando que as interconexões responsáveis pelo movimento rápido são interrompidas durante o processo. A explicação proposta para este comportamento é a de que a saída do H é acompanhada pela reconstrução da superfície das bolhas, eliminando as DB. No nosso caso porém, o processo rápido de exodifusão do

H, está sempre presente, veja fig.5.5. Lembremos também, de que pelo descrito acima, no modelo de Beyer esperaríamos que a banda de absorção do modo *stretching surface-like* deveria decrescer mais rapidamente que a do modo *bulk-like*, com a saída do H. Nossos resultados porém, indicam o contrário. Beyer ainda mostra que sempre que o processo de difusão rápida é observado, nos espectros de evolução o pico de baixas temperaturas está presente. Nossos espectros de evolução apresentam apenas um pico, apesar de sempre estarmos observando os processos rápidos de exodifusão do H.

Nós propomos que as diferenças entre os resultados aqui apresentados [Graeff et al. (1993)c] e os anteriormente publicados [Beyer (1985), Beyer et al. (1991), Tang et al. (1990)a, Tang et al. (1990)b] estão relacionados com a presença das bolhas, que em nossos filmes não estão interconectadas. Se nossas amostras apresentam bolhas de diversos tamanhos, quando um H móvel alcança a superfície de uma destas bolhas, há uma grande probabilidade de H₂ ser formado. Uma vez na forma molecular, o H₂ fica preso na bolha, pois o H₂ não difunde intersticialmente [Asano (1991)]. A pressão que o H₂ exerce sobre as paredes da bolha, provocam sua expansão, e posterior explosão. Notem, porém, que concomitantemente o hidrogênio atômico está difundindo-se pela amostra. Portanto, com esta explicação fenomenológica, podemos entender os dados de infravermelho, que indicam que o *bulk-like* Ge-H desaparece mais rapidamente que o *surface-like* Ge-H, a presença de um só pico largo nos espectros de evolução, além dos picos estreitos, e por último o incremento na razão H₂/Ge-H.

Tomemos agora o problema da difusão do hidrogênio na rede do a-Ge:H. O caráter dispersivo da difusão do hidrogênio atômico na rede do a-Si:H, foi estabelecido pelo grupo da Xerox em 1987 [Streit et al. (1987)a]. Para as medidas de difusão, estruturas tipo *sandwich* a-Si:H/a-Si:D:H/a-Si:H dopadas tanto tipo *p*, quanto tipo *n* foram utilizadas. No modelo do hidrogênio vítreo (HGM, *hydrogen glass model*), o coeficiente de difusão do hidrogênio toma a seguinte forma:

$$D(t) = D_{00}(\omega t)^{-\alpha}, \quad (5.1)$$

onde D_{00} é o coeficiente de difusão dependente da temperatura, e ω é a frequência com que um H deixa um determinado sítio para outro, supondo uma difusão por tunelamento entre estados localizados. Assumindo que a distribuição de estados localizados para o H seja exponencial, o modelo prediz que $\alpha = 1 - T/T_0$.

A natureza dispersiva da difusão do deutério (H) nas amostras de a-Ge:D é apresentado na fig.5.6, onde o $\log(G(t))$ é apresentada em função do $\log(t)$, t é o tempo de tratamento térmico. O parâmetro $G(t)$ foi obtido dos ajustes de curvas dos perfis de concentração de deutério, $C(x, t)$, dado por [Tang et al. (1990)a]:

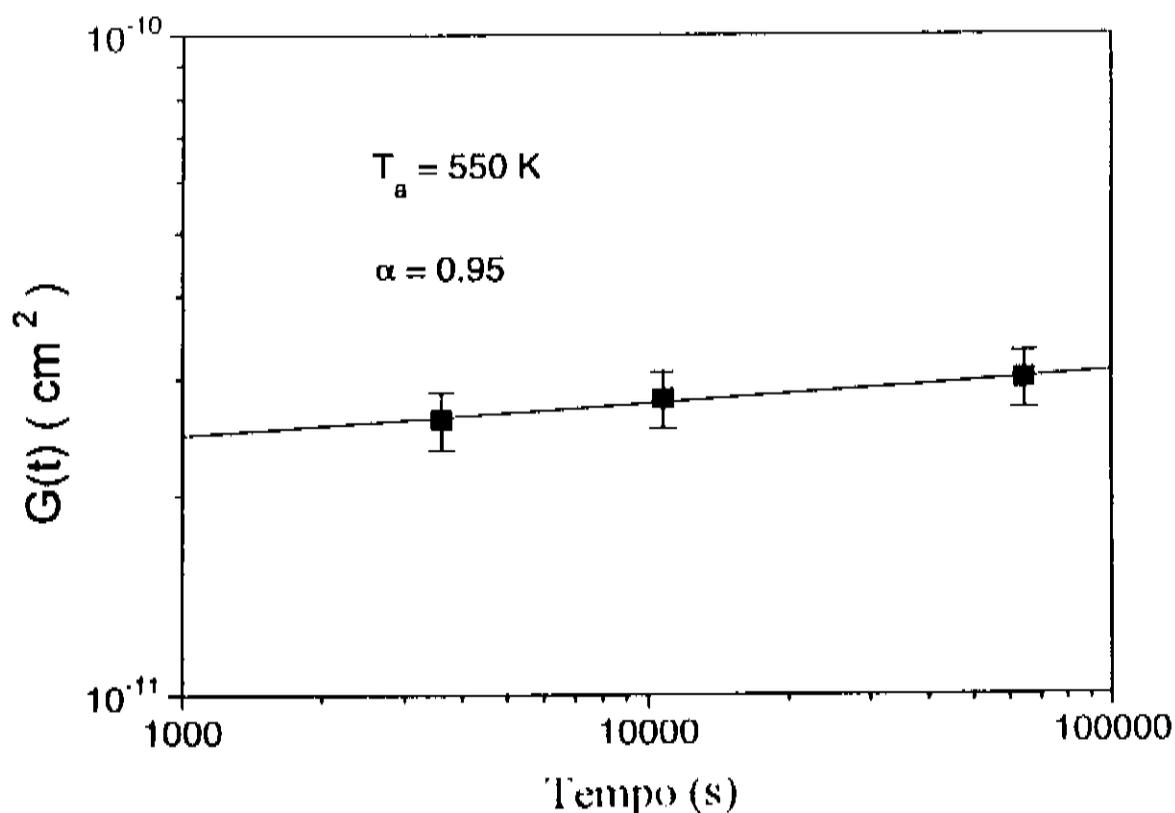


Figura 5.6: $G(t)$ (veja eq. 5.2) em função do tempo de tratamento térmico. A curva sólida representa o melhor ajuste para os pontos experimentais, de onde tiramos $\alpha = 0.95$.

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{G(t)}} \right), \text{ onde}$$

$$G(t) = \int_0^t D(\tau) d\tau. \quad (5.2)$$

O pré-fator C_0 é a concentração de H ou D a grandes profundidades.

O coeficiente angular da melhor reta que passa pelos pontos na fig.5.6 é proporcional a $1-\alpha$. No nosso caso encontramos $\alpha = 0.95$, o que indica pela eq.5.1, uma forte dependência de $D(t)$ com t . Pelo modelo HGM, $0 < \alpha < 1$, sendo que o parâmetro α próximo de 1, indica uma distribuição muito larga de estados localizados que podem aprisionar um H. Shinar et al. [Shinar et al. (1990)], encontraram α s muito semelhantes aos nossos, e relacionaram a aproximação de α a 1, com a supressão da difusão. Esta afirmação está claramente em contradição com nossos resultados, já que observamos a exodifusão do H, mesmo sendo nosso α próximo de 1. Sugerimos em concordância com [Tang et al. (1990)a, Tang et al. (1990)b], que o alto valor de α encontrado é uma consequência das mudanças estruturais. Com a saída do H, a densidade de DBs aumenta, aumentando assim a distribuição de estados onde o H possa se ligar.

A dependência do coeficiente de difusão com a temperatura de tratamento térmico é apresentada na fig.5.7. Salientamos que a dependência do coeficiente de difusão com o tempo de tratamento foi considerada, pelo fato de calcularmos D para comprimentos de

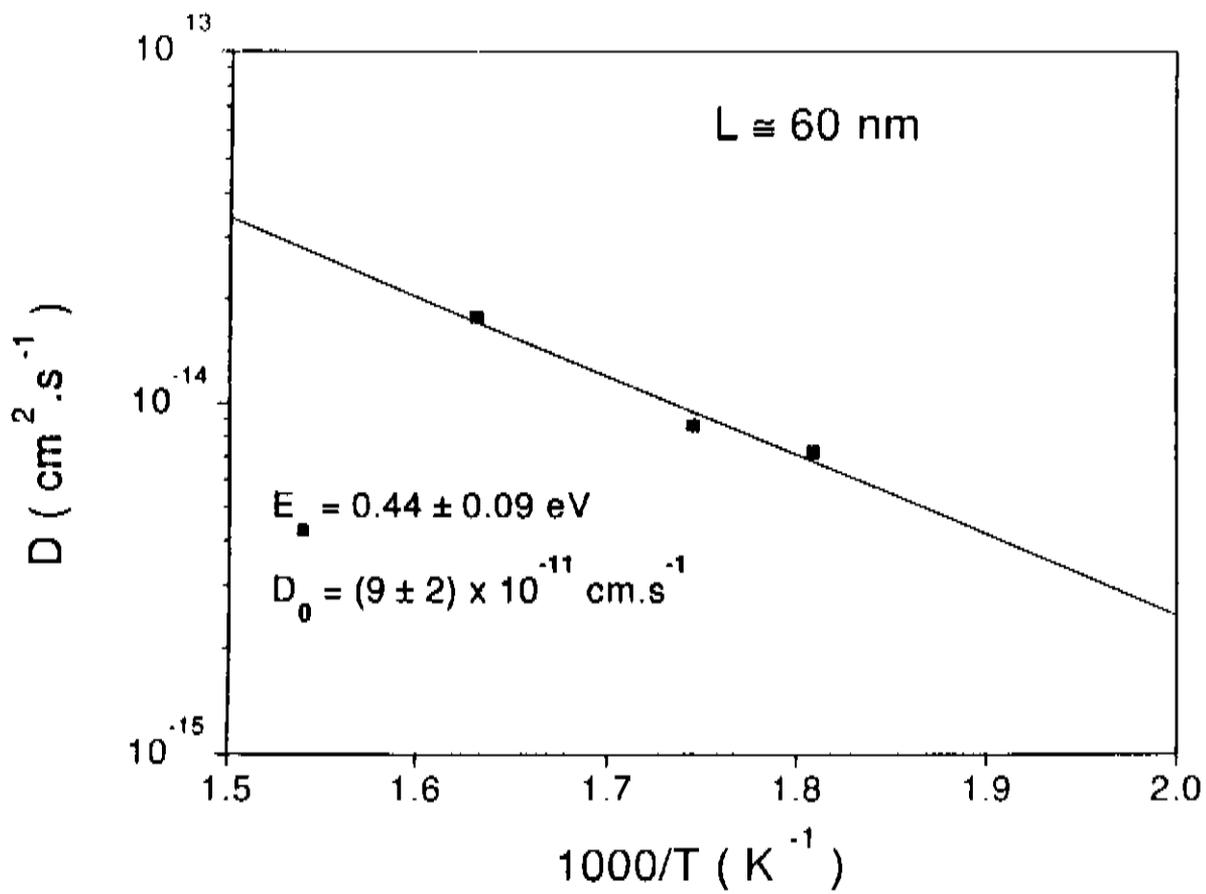


Figura 5.7: Coeficiente de difusão do hidrogênio (D) em função do inverso da temperatura. A energia de ativação e o pré-fator de D estão apresentados na figura.

difusão fixos $L = \sqrt{G(t)} = 60$ nm. O coeficiente de difusão é ativado com a temperatura, com uma energia de ativação de 0.44 ± 0.02 eV e um pré-fator de $(9 \pm 2) \times 10^{-11}$ cm²s⁻¹. O pré-fator e a energia de ativação são relativamente baixos, comparados com aqueles encontrados no a-Ge:H crescido por GD ($E_a = 1.5$) [Beyer et al. (1991)]. Lembremos, porém, que a energia de ativação do H no Ge cristalino é 0.37 eV [Franck et al. (1960)].

Uma relação bem definida entre o pré-fator e a energia de ativação é comumente encontrada em processos de difusão [Kirchheim et al. (1987)]. Shinar et al. [Shinar et al. (1990)] encontraram que nos filmes de a-Ge:H, assim como em filmes de a-Si:H, a energia de ativação da difusão do H e o seu correspondente pré-fator seguem a regra de Meyer-Neldel. No caso do a-Ge:H, para uma energia de ativação de 0.44 eV, um pré-fator de 2.6×10^{-11} cm²s⁻¹ é encontrado. Este valor está em boa concordância com os valores aqui apresentados.

As diferenças estruturais existentes entre as amostras crescidas por GD e *r.f. sputtering* influenciam o mecanismo de difusão do H. Estas diferenças estruturais que foram responsáveis por distintos comportamentos na exodifusão do H, também aparentemente se manifestam na difusão intersticial do hidrogênio. Como exemplo, um fator 3 na energia de ativação das amostras crescidas por GD (1.5 eV) e *r.f. sputtering* (0.44 eV) é encontrado. Uma possibilidade para as distintas energias de ativação encontradas, pode ser uma consequência de um artefato experimental, já que nos experimentos de [Beyer et al. (1991)],

não são observadas mudanças estruturais irreversíveis como as aqui reportadas. No entanto, a energia de ativação da difusão do H no a-Si:H obtida pela técnica de evolução de H, que claramente é uma técnica que provoca mudanças estruturais irreversíveis, é comparável às obtidas por técnicas não destrutivas. Dentro do modelo HGM, acreditamos que as mudanças estruturais irão afetar mais fortemente o fator α (relacionado à distribuição de estados para o H), do que a energia de ativação (relacionado com a energia necessária para excitar um H ligado para um sítio intersticial).

Por fim, tratemos da relação entre a difusão do H e a metaestabilidade no a-Ge:H. Novamente, o obstáculo à comparação está no fato das medidas de difusão terem provocado mudanças estruturais irreversíveis, as quais não foram observadas nas medidas de metaestabilidade. Porém, notemos que a energia de ativação do tempo característico do decaimento da condutividade τ , nas medidas de metaestabilidade, é 0.4 eV, muito próximo ao medido para a difusão do hidrogênio. Portanto, estudos de difusão feitos utilizando tratamentos térmicos a mais baixas temperaturas são necessários para clarear esta questão. Infelizmente a técnica de ERD, não é adequada para estes fins.

5.2 A obtenção da densidade de defeitos, e a cristalização do a-Ge:H

A otimização dos filmes de a-Ge:H nos últimos anos levou a que as caudas das bandas se tornassem mais estreitas ($E_0 = 50$ meV), mas ainda a densidade de DB é relativamente grande ($N_{DB} \approx 10^{17} \text{cm}^{-3}$) [Godet et al. (1990), Paul (1991), Chambouleyron (1993)]. Esta alta densidade de defeitos próximas ao meio do *gap* é responsável em parte pelas fracas propriedades de transporte apresentadas pelo a-Ge:H (por exemplo, o produto $\eta\mu\tau$, derivado da fotocondutividade secundária, é aproximadamente $5 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \text{V}^{-1}$) [Paul (1991)]. Portanto, técnicas confiáveis para a determinação da densidade de estados são de fundamental importância para a otimização do a-Ge:H. A densidade de DBs pode ser variada facilmente através de tratamentos térmicos, como será discutido a seguir. Além do aumento na densidade de DBs, pudemos observar e caracterizar o processo de cristalização do a-Ge:H.

Neste estudo, as amostras de a-Ge:H foram crescidas num equipamento convencional de *Glow-Discharge* a 13.6 MHz. Os filmes foram depositados a 200 °C, sobre Si cristalino (para as medidas de infravermelho), vidro corning 7059 (para as medidas de transporte e transmissão no visível), e quartzo Herasil (para as medidas de ESR e PDS). As amostras tinham espessuras típicas de 2 μm . Para informações complementares, amostras crescidas por *r.f. sputtering* também foram utilizadas.

Os tratamentos térmicos foram realizados em vácuo, por 30 minutos. Um cuidado

importante que deve ser tomado, refere-se aos contatos elétricos. É fundamental evaporar os contatos (Al) depois de realizado o tratamento. Para tratamentos térmicos acima de 400 °C, existe a possibilidade tanto da difusão do Al para dentro do filme, quanto de cristalização induzida pelo metal [Chopra et al. (1977)]. Esta cristalização induzida pode produzir regiões de alta condutividade entre os contatos, as quais influenciariam fortemente a condutividade de escuro.

5.2.1 A cristalização do a-Ge:H

A investigação da cristalização de semicondutores amorfos é interessante, não só como ferramenta para o estudo de sistemas desordenados, mas também do ponto de vista tecnológico, onde semicondutores microcristalinos são materiais promissores [Kanicki (1991)].

Uma técnica útil para a observação da cristalização é a espectroscopia de espalhamento Raman. No caso do a-Ge:H, a cristalização é caracterizada por um deslocamento da banda larga do phonon TO (transversal ótico) Ge-Ge de 280 cm^{-1} a uma banda fina em 300 cm^{-1} [Bermejo et al. (1979)]. Como pode ser visto da fig.5.8, a cristalização de todo o volume do filme ocorre numa região limitada de temperaturas, entre 420 e 430 °C. A posição do modo TO para temperaturas de tratamento (T_T) acima de 430 °C está levemente abaixo de 300 cm^{-1} , além de apresentar certa assimetria. A razão para estes dois efeitos está no tamanho finito dos cristalitos formados pelo tratamento térmico [Campbell et al. (1986)]. Tratamentos térmicos acima de 430 °C não afetam o sinal de Raman. Infelizmente, das medidas de Raman, não é seguro estimarmos o tamanho dos cristalitos [dos Santos et al. (1993)], devido ao desconhecimento do formato dos mesmos. Na cristalização, o conteúdo de hidrogênio (C_H) decai de 10 a 30% do seu valor inicial (C_H está por volta de 3 a 5%, inicialmente). O decréscimo no conteúdo de hidrogênio começa para $T_T \geq 250^\circ\text{C}$, a mesma temperatura que marca o início da efusão do hidrogênio nos experimentos de evolução realizados nas mesmas amostras [Eberhardt et al., não publicado]. Nossas amostras exibem apenas um pico nos experimentos de evolução, característico de materiais densos [Beyer et al. (1991)].

Uma forma alternativa de caracterizar a transição do estado amorfo para o cristalino é pelo uso das propriedades ópticas do material. Na fig. 5.9 o coeficiente de absorção do Ge nas formas cristalina (c-Ge), microcristalina ($\mu\text{c-Ge}$), amorfa (a-Ge), e amorfa hidrogenada (a-Ge:H) é apresentada em função da energia dos fótons. O coeficiente de absorção foi obtido dos espectros de transmissão, assim como PDS para o a-Ge, a-Ge:H e $\mu\text{c-Ge}$. O coeficiente de absorção do c-Ge foi tirado da literatura [Dash et al. (1955)]. Uma propriedade interessante do c-Ge, que será de especial importância neste estudo é que, ao contrário do c-Si, o *gap* direto (0.8 eV) do c-Ge é muito próximo em energia do *gap*

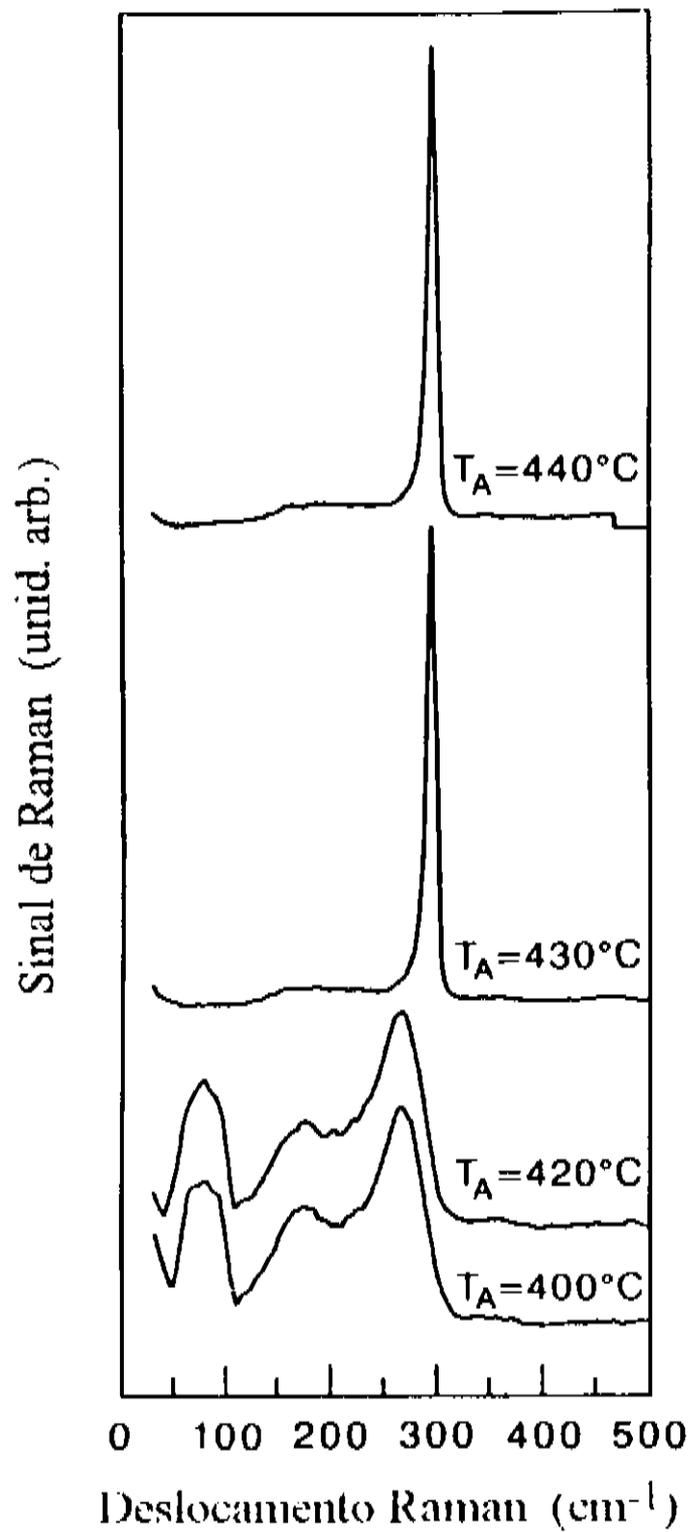


Figura 5.8: Espectros de Raman típicos para amostras de a-Ge:H que sofreram diferentes tratamentos térmicos.

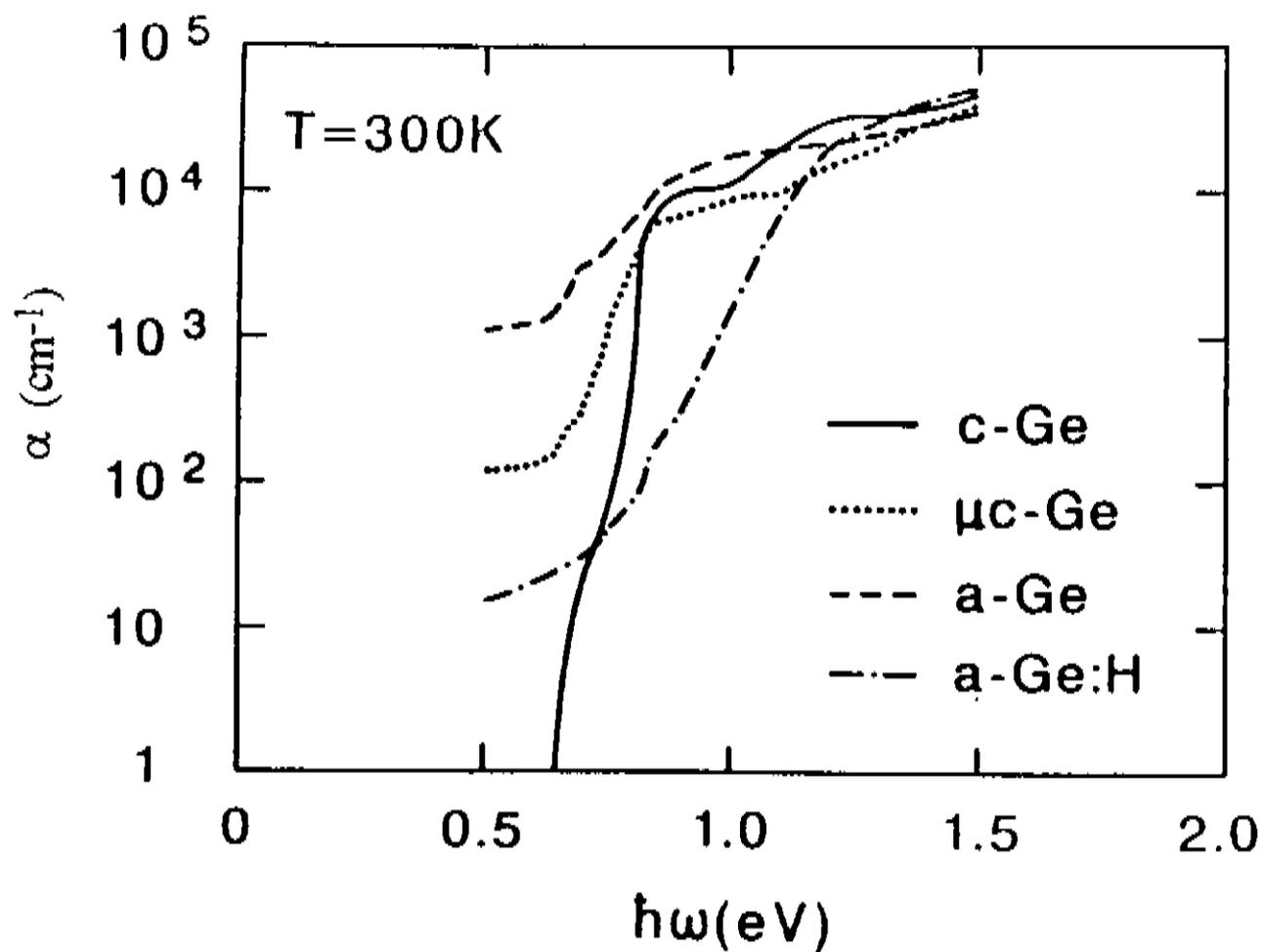


Figura 5.9: Coeficiente de absorção óptico em função da energia do fóton para: Ge cristalino (curva cheia), Ge microcristalino (curva pontilhada), a-Ge (curva tracejada), e a-Ge:H (curva tracejada-pontilhada).

indireto (0.6 eV). Como uma consequência, o c-Ge e o $\mu\text{c-Ge}$ tem um maior coeficiente de absorção na região de 0.7 a 1.5 eV, do que o a-Ge:H. Este resultado parece contradizer a noção simples, de que a fase amorfa de um dado material deveria ter um coeficiente de absorção maior do que sua fase cristalina, devido à quebra das regras de seleção para as transições ópticas, tais como a conservação do momentum. De fato, o a-Ge tem um coeficiente de absorção maior que o c-Ge na região do espectro correspondente ao *gap* indireto. No entanto, a incorporação do hidrogênio não só passiva as DBs, mas também induz um incremento no *gap* dos semicondutores amorfos [Adler (1984)], deslocando a borda de absorção para energias maiores ($\approx 1.1\text{ eV}$), de tal forma que a absorção do a-Ge:H perto de 1 eV é na verdade mais fraca que no c-Ge.

Na fig.5.10, o coeficiente de absorção derivado por PDS é apresentado como uma função das temperaturas de tratamento. Está claro na figura que para temperaturas de tratamento crescentes, o coeficiente de absorção na região sub-*gap* aumenta, como esperado pela fig. 5.9. Para temperaturas de tratamento acima de $360\text{ }^\circ\text{C}$, o incremento na absorção sub-*gap* é acompanhada pelo aparecimento de um ombro em 0.8 eV. Este ombro torna-se cada vez mais importante até a temperatura de cristalização ($430\text{ }^\circ\text{C}$), após a qual o espectro do coeficiente de absorção não muda mais. Nós interpretamos o aparecimento deste ombro em 0.8 eV para $T_T \geq 360\text{ }^\circ\text{C}$, como uma evidência de microcristais de Ge.

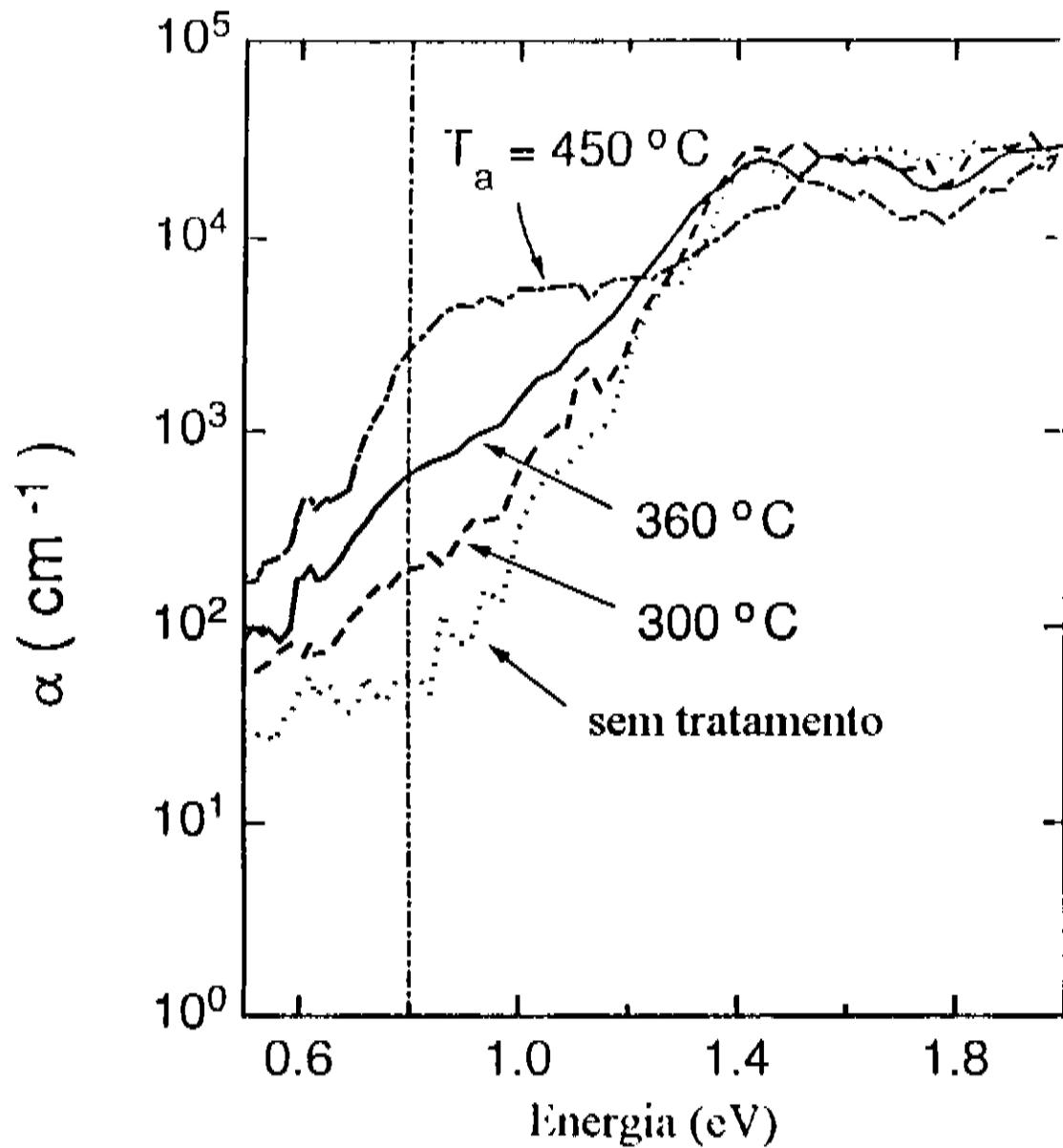


Figura 5.10: Coeficiente de absorção óptica medida por PDS de amostras de a-Ge:H tratadas a diferentes temperaturas. Notem o ombro em 0.8 eV (linha vertical) para $T_T = 360 \text{ °C}$, o qual transforma-se na borda de absorção quando a amostra torna-se microcristalina ($T_T = 450 \text{ °C}$).

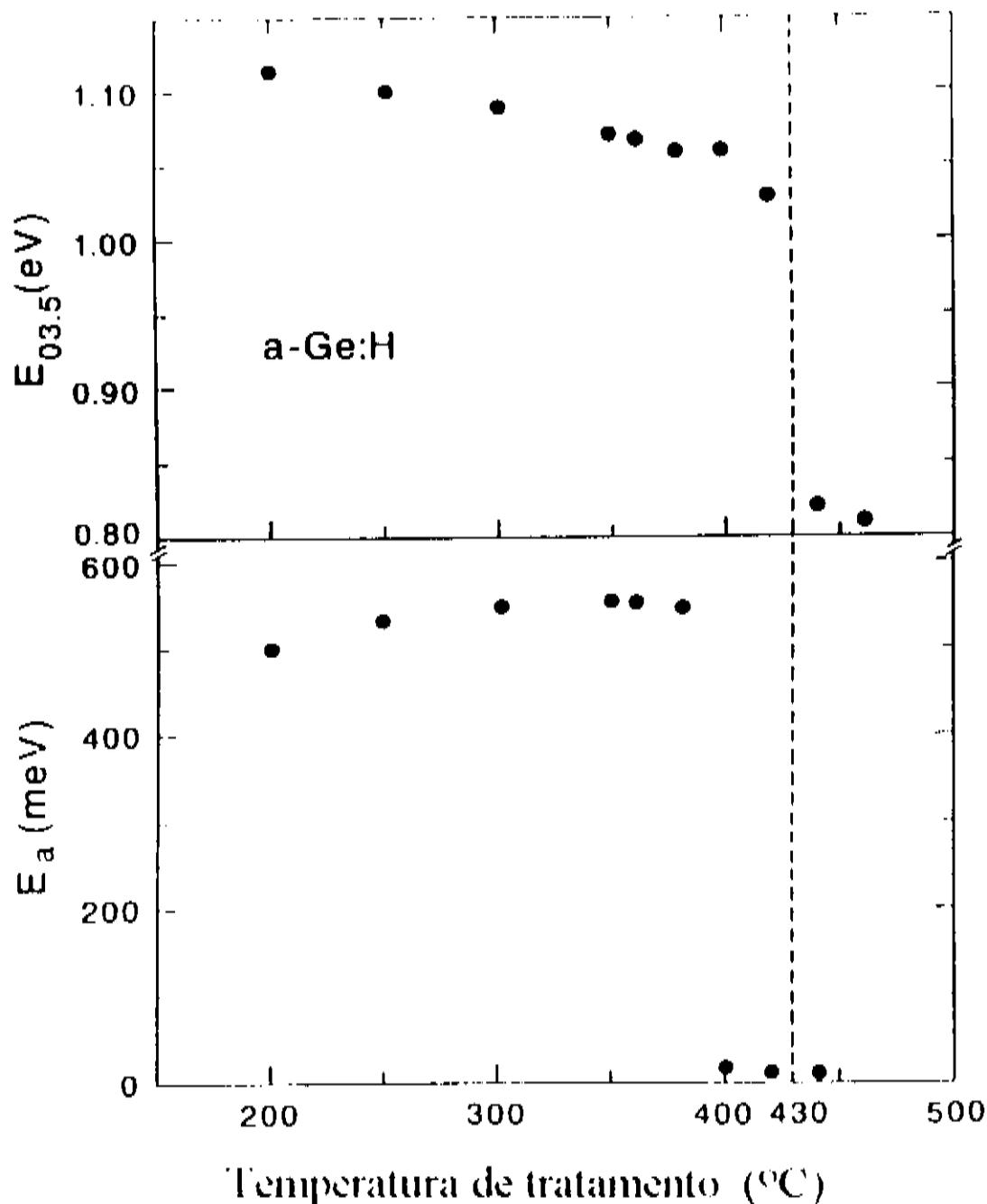


Figura 5.11: *Gap* óptico (a) e a energia de ativação da condutividade de escuro (b) em função da temperatura de tratamento, para filmes de a-Ge:H intrínsecos. Notem a queda no *gap* óptico na temperatura de cristalização ($\approx 430^\circ\text{C}$). A queda da energia de ativação ocorre a mais baixas temperaturas ($\approx 400^\circ\text{C}$).

Apesar dos resultados de Raman (veja fig.5.8) indicar que a cristalização só ocorre para $T_T \geq 430^\circ\text{C}$, devemos lembrar que a profundidade de penetração da linha do laser de Ar^+ (514.5 nm), utilizada nas experiências de Raman, é de apenas ≈ 50 nm, e portanto está sondando apenas a região próxima da superfície da amostra ($d \approx 2\mu\text{m}$). Ao contrário, a absorção sub-*gap* próxima a 0.8 eV sonda todo o volume da amostra. Como o *gap* direto do c-Ge está numa região onde o a-Ge:H tem um coeficiente de absorção pequeno (veja a fig. 5.9), a técnica de PDS torna-se muito sensível à presença de pequenas concentrações de cristalitos na rede do germânio.

A presença de cristalitos de Ge para tratamentos acima de 360°C é confirmada pela dependência da energia de ativação da condutividade de escuro (E_a) na temperatura de

tratamento apresentada na fig.5.11. Na mesma figura, o *gap* óptico obtido dos espectros de transmissão, definido como a energia dos fótons na qual o coeficiente de absorção é $10^{3.5} \text{ cm}^{-1}$ ($E_{03.5}$). As medidas de $E_{03.5}$ e E_a foram realizadas nas mesmas amostras. O índice de refração das amostras que não sofreram tratamento térmico é ≈ 4.0 , crescendo para ≈ 4.15 para $T_T \geq 450 \text{ }^\circ\text{C}$. O *gap* óptico decresce de 1.12 eV para 1.03 eV para temperaturas de tratamento entre 200 e 420 $^\circ\text{C}$, devido a saída do hidrogênio. Para $T_T > 420^\circ\text{C}$, a cristalização causa a queda do *gap* óptico para 0.8 eV. A posição do nível de Fermi (E_F) não muda significativamente para $T_T < 400 \text{ }^\circ\text{C}$. Apenas um pequeno deslocamento de $E_a = E_C - E_F$ (onde E_C é a posição da borda de mobilidade da banda de condução) na direção do meio do *gap* é observada. Para $T_T \geq 400 \text{ }^\circ\text{C}$ a condutividade de escuro cresce significativamente, exibindo uma energia de ativação muito baixa ($E_a \approx 20 \text{ meV}$). Este valor de E_a está em boa concordância com aquelas medidas em $\mu\text{c-Ge}$ depositadas por GD [Stewart et al. (1983)]. Para temperaturas de tratamento menores que 360 $^\circ\text{C}$, a condutividade de escuro apresenta transporte por estados estendidos (veja seção 2.3). Para temperaturas de tratamento acima de 330 $^\circ\text{C}$, começa a ser observado um pequeno desvio da dependência puramente exponencial para temperaturas abaixo de 40 $^\circ\text{C}$, indicando o início de um mecanismo de transporte adicional (*hopping*). A queda significativa de E_a a temperaturas de tratamento relativamente baixas (400 $^\circ\text{C}$), pode ser entendida invocando a presença de pequenas ilhas cristalinas que seriam responsáveis pelo incremento na condutividade. A energia de ativação pequena sugeriria uma forte dopagem por impureza, cuja origem ainda é desconhecida. De fato, a condutividade de escuro já foi utilizada para monitorar o processo de cristalização do a-Ge [Germain et al. (1979)].

Como esperado, a efusão do hidrogênio está conectada a um incremento na densidade de DBs. Este incremento pode ser monitorado por ESR, como apresentado na fig.5.12. Na mesma figura, o coeficiente de absorção, α , medido por PDS, para fótons com energia de 0.7 eV, é apresentado. As medidas de ESR e PDS foram realizadas sobre as mesmas amostras. Como será discutido na próxima seção, $\alpha(0.7\text{eV})$ pode ser usado como uma maneira indireta de determinar a densidade de DB no a-Ge:H, de forma similar ao que é encontrado no a-Si:H. A densidade de spins neutros (N_s) no a-Ge:H intrínseco foi derivado pelos espectros de absorção diferenciais de ESR de acordo com a fórmula $N_s = lA\Delta H_{pp}^2$, onde l é o fator de forma de linha, A a amplitude e ΔH_{pp} a largura do espectro diferencial. O fator de linha do a-Ge:H é aproximadamente $l = 2$, comparado com 3.6 para uma forma de linha Lorentziana, e 1.013 para uma forma de linha Gaussiana [Stutzmann et al. (1983)]. Ambas as curvas na fig. 5.12 crescem paralelamente com o incremento na temperatura de tratamento, até a temperatura de cristalização (430 $^\circ\text{C}$). Para $T_T > 430^\circ\text{C}$ o sinal de ESR cai para valores abaixo do limite de detetibilidade, o qual é $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ neste caso, enquanto $\alpha(0.7\text{eV})$ continua crescendo. A queda no sinal de ESR após a cristalização é provavelmente devida à reconstrução da superfície dos mi-

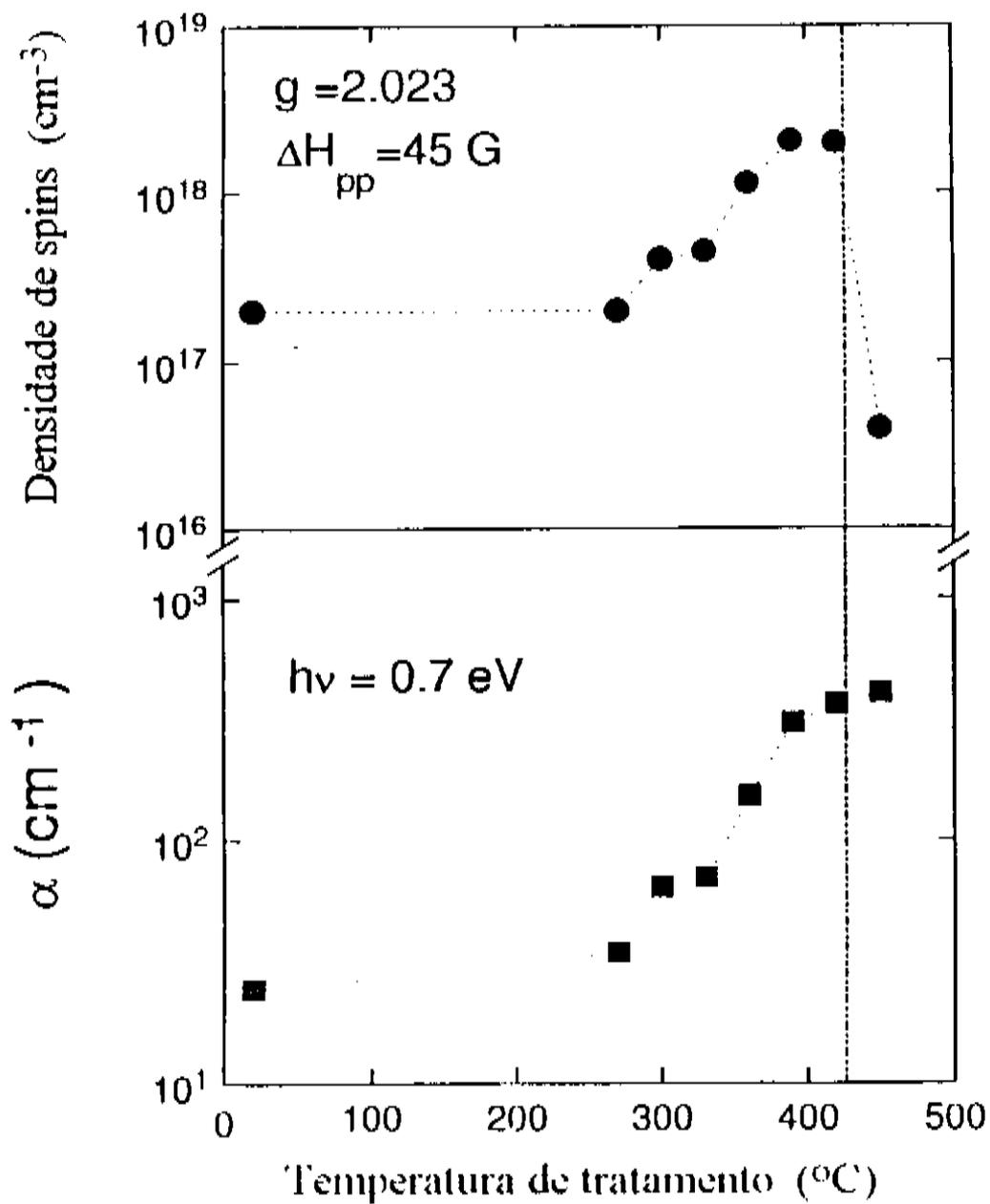


Figura 5.12: Densidade de spins (a) e coeficiente de absorção em 0.7 eV (b) em função da temperatura de tratamento, para amostras de a-Ge:H. Na temperatura de cristalização ($\approx 425^\circ\text{C}$) o sinal de ESR desaparece.

crocristais. É esperado também, que o forte deslocamento do nível de Fermi para uma das bandas com a cristalização, provoque o carregamento das DBs não reconstruídas, tornando-as diamagnéticas. Notem porém, a diferença na temperatura de tratamento responsável pelo deslocamento do nível de Fermi (fig.5.11) e a queda em N_s (fig.5.12).

A cristalização dos materiais amorfos ocorre pela nucleação e posterior crescimento dos cristalitos formados. No caso do a-Ge:H encontramos que o processo de cristalização é melhor descrito pela *Cristalização Induzida pela Superfície* [Germain et al. (1979)], onde a nucleação ocorre na interface entre a amostra e o substrato. Após a criação dos primeiros cristalitos, eles começam a crescer em direção à superfície.

A cinética da *cristalização induzida pela superfície* foi estudada em detalhe por Germain et al. [Germain et al. (1979)] para o a-Ge. Se usarmos os valores para o crescimento do cristalitos de Ge, como uma função da temperatura de tratamento reportados naquele estudo, obtemos o seguinte resultado:

1. as taxas de crescimento começam a tornar-se significativas para $T_T > 350$ °C, concordando com os resultados de PDS e condutividade,
2. para os tempos de tratamento utilizados aqui (30 min.), os cristalitos atingem a superfície, e conseqüentemente podem ser monitorados por Raman, para $T_T > 400$ °C, em boa concordância com nossos resultados.

Uma indicação de porque a nucleação acontece na interface filme-substrato, vem de medidas de *stress* em amostras de a-Ge:H similares as que foram utilizadas aqui [Wickbolt et al. (1991)], onde foi encontrado que o *stress* é sempre mais intenso justamente na interface, comparativamente ao volume do material. Portanto o *stress* facilitaria a nucleação.

5.2.2 A obtenção da densidade de defeitos no a-Ge:H

Como já discutido no cap. 3, ESR fornece as medidas mais confiáveis da densidade de DBs paramagnéticas no a-Si:H e a-Ge:H intrínsecos, mas requerem uma montagem experimental um tanto complicada. Portanto, técnicas alternativas que sejam mais acessíveis para a medida de N_s são desejáveis, tais como PDS. Um dos problemas é a calibração do coeficiente de absorção sub-*gap* em termos da densidade de defeitos [Li et al. (1991)]. Existem atualmente duas metodologias para a obtenção de N_s através dos espectros de PDS. A primeira foi proposta por Jackson et al. [Jackson et al. (1982)], deduzindo N_s pela integração numérica do coeficiente de absorção sub-*gap*. Como levantado por Li et al. [Li et al. (1991)], este processo não é só mal fundamentado (o coeficiente de absorção já envolve uma integral sobre a densidade de estados !), mas também sofre com o problema de ter o intervalo de energia a ser integrado mal definido. Este último problema

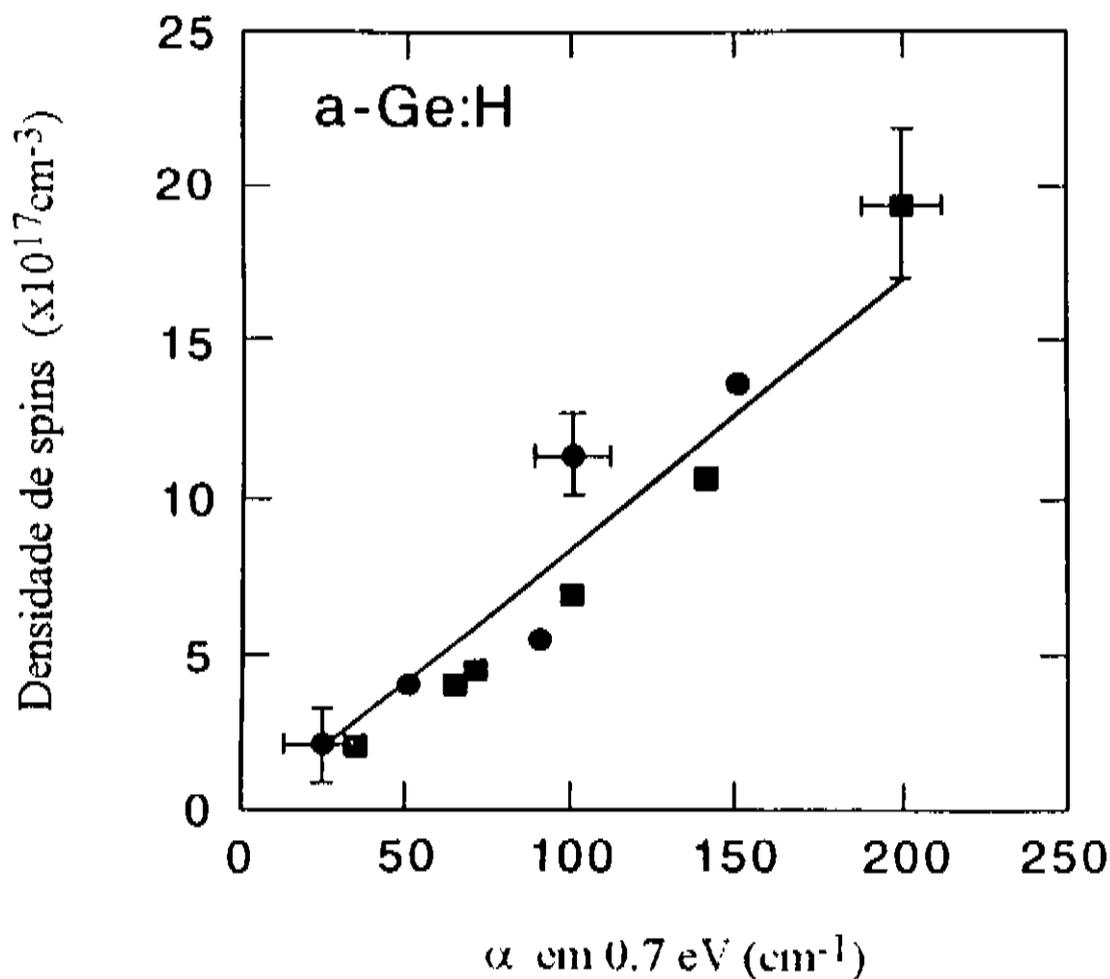


Figura 5.13: Densidade de DB medida por ESR contra o coeficiente de absorção em 0.7 eV para amostras de a-Ge:H que não sofreram tratamentos térmicos (círculos), e amostras tratadas (quadrados). A linha sólida corresponde a um ajuste de mínimos quadrados dando: $N_s(\text{cm}^{-3}) = (9 \pm 2) \times 10^{15} \cdot \alpha(0.7\text{eV})(\text{cm}^{-1})$.

é especialmente importante para o a-Ge:H, que tem uma banda de absorção envolvendo os defeitos, que estende-se ao infravermelho longínquo (≈ 0.4 eV), onde contribuições do substrato para a absorção da luz podem ser significativas [Asano et al. (1991)]. Por exemplo, os substratos utilizados neste estudo (Herasil) contribuem claramente, assim que o coeficiente de absorção do filme torna-se inferior a 10 cm^{-1} , e energia dos fótons inferiores a 0.5 eV. O segundo método de obtenção de N_s dos espectros de PDS é a calibração pura e simples do coeficiente de absorção num dado comprimento de onda na região sub-*gap*, com os dados de ESR [Godet et al. (1990)]. Este procedimento empírico é válido no a-Si:H, para α em 1.3 eV [Brandt et al. (1993)], dado por:

$$N_s(\text{cm}^{-3}) = 2 \times 10^{16} \cdot \alpha(1.3 \text{ eV})(\text{cm}^{-1}), \text{ para } 10^{15} \text{ cm}^{-3} < N_s < 10^{19} \text{ cm}^{-3}.$$

Na fig. 5.13, a densidade de spins para o a-Ge:H medida por ESR é apresentada em função de α em 0.7 eV, medido por PDS. No procedimento de calibração, deve-se utilizar amostras crescidas sobre o mesmo substrato, pois é sabido que diferentes substratos podem dar origem a filmes com diferentes estruturas [Paul et al. (1991)], e portanto induzir erros sistemáticos na calibração. Os quadrados na fig. 5.13, representam as amostras que

sofreram tratamentos térmicos ($T_T < 350$ °C), enquanto os círculos referem-se a amostras que não sofreram tratamentos (crescidas tanto por GD quanto por *r.f. sputtering*). Encontramos uma dependência linear entre $\alpha(0.7eV)$ e N_s , que pode ser escrita como:

$$N_s(cm^{-3}) = (9 \pm 2) \times 10^{15} \cdot \alpha(0.7eV)(cm^{-1}). \quad (5.3)$$

A boa linearidade indica que as contribuições principais para $\alpha(0.7eV)$ vem de transições envolvendo DBs. Escolhemos 0.7 ao invés de 0.6 eV, como previamente proposto [Godet et al. (1990)], para incrementar o sinal ruído das medidas de PDS, já que para as lâmpadas normalmente utilizadas (no nosso caso de Xe) a intensidade cai rapidamente com a diminuição da energia do fóton. Usando α em 0.6 eV, ao invés de em 0.7 eV, obtemos $N_s(cm^{-3}) = (1.3 \pm 0.3) \times 10^{16} \cdot \alpha(0.6eV)(cm^{-1})$. Esta constante de calibração é 2.5 vezes menor que a reportada por [Godet et al. (1990)]. Gostaríamos de lembrar que no referido estudo, as amostras para PDS e ESR foram crescidas em diferentes substratos. Outro comentário importante é de que, caso o fator de forma de linha da DB do Ge não for incluído corretamente, pode ser responsável por um incremento na constante de calibração por um fator 2. Notem ainda que a constante de calibração para o a-Ge:H é muito semelhante a encontrada no a-Si:H.

Finalmente gostaríamos de mencionar a conexão encontrada entre a energia da cauda de Urbach (E_o) e a densidade de DBs. A correlação experimental entre estes dois parâmetros no a-Si:H tem sido descrita por diferentes modelos com uma base comum, a quebra das ligações menos estáveis e a consequente formação das DBs. No a-Ge:H, nenhuma relação simples entre E_o e N_s foi encontrada até agora [Godet et al. (1990)], e nós também falhamos em encontrar tal relação. Suspeitamos que a interpenetração entre a absorção devida a defeitos e devida às caudas das bandas no a-Ge:H, mascare tal correlação, caso ela exista. São necessários mais estudos neste sentido para esclarecer esta questão.

Capítulo 6

Aniquilação de defeitos metaestáveis induzida por luz no silício amorfo hidrogenado

O silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) é um material tecnologicamente importante [Street (1991)b]. As características importantes deste material, que o tornam útil, estão na possibilidade de crescermos filmes de a-Si:H sobre grandes áreas, com baixos custos, mantendo suas boas propriedades semicondutoras (baixa densidade de defeitos no *gap*). Por outro lado, as aplicações potenciais do a-Si:H são severamente limitadas pela existência de metaestabilidades estruturais, as quais ocorrem quando o a-Si:H é excitado eletronicamente por longos períodos de tempo. O exemplo mais conhecido é a criação de defeitos metaestáveis em a-Si:H intrínseco pela iluminação prolongada, o chamado *efeito Staebler-Wronski* [Staebler et al (1977)]. As mudanças estruturais reversíveis induzidas pela luz no a-Si:H, são um problema fundamental pouco entendido a nível microscópico [Stutzmann (1992)]. Um dos pontos mais controversos é a observação de uma aparente saturação na densidade de defeitos induzidos por luz [Park et al. (1989), Santos et al. (1991)b, Wu et al. (1991), Graeff et al., não publicado], a qual tem importantes implicações quanto à origem da metaestabilidade. A saturação pode ser vista como uma evidência de um número finito de sítios que podem ser convertidos em defeitos (por exemplo, impurezas [Redfield (1989)]), ou um equilíbrio entre criação e aniquilação de defeitos [Santos et al. (1991)b, Wu et al. (1991), Graeff et al., não publicado].

Vários modelos foram propostos para a cinética de criação e aniquilação de defeitos [Stutzmann (1992)]. Apesar de alguns destes modelos incluírem teoricamente a aniquilação dos defeitos induzida pela luz [Redfield (1989)], apenas recentemente evidências experimentais para a aniquilação de defeitos induzida pela luz foi publicada [Wu et al. (1991), Delahoy et al. (1987), Street (1991a), Meaudre et al. (1992),

Graeff et al., não publicado, Gleskova et al. (1993), Hata et al. (1993)].

As amostras utilizadas neste estudo foram depositadas por GD. As condições de deposição foram as padrões para a obtenção de filmes de alta qualidade. A mudança na densidade de defeitos metaestáveis foi monitorada por ESR. Para as medidas de fotocondutividade, amostras com $0.7 \mu\text{m}$ de espessura foram utilizadas. Dois tipos de iluminação foram empregadas: contínua, vinda de uma lâmpada halogenada de tungstênio (IC); e pulsada, vinda de uma lâmpada de Xe (IP) com largura de pulso de $\approx 2\mu\text{s}$, taxa de repetição de 300 Hz, com uma iluminação média de 100 mW.cm^{-2} . A dependência da fotocondutividade com o tempo foi monitorada com uma luz homogeneamente absorvida (IC+filtro RG630), com uma intensidade de iluminação de 3 mW.cm^{-2} . As variações da temperatura da amostra foram mantidas abaixo de $2 \text{ }^\circ\text{C}$ durante as medidas. Para levarmos em conta o aquecimento devido à iluminação, utilizamos um filme de $0.5 \mu\text{m}$ de a-Si:H crescido sobre um resistor de Ni que funcionava como termômetro. A densidade de defeitos (N_{DB}) foi calculada a partir da fotocondutividade (σ_f), através da relação $N_{DB} = C/\sigma_f$, veja o cap. 2. A validade desta relação, e a constante C ($10^{10} \text{ cm}^2\Omega^{-1}$), já tinham sido obtidos previamente [Rossi et al., não publicado]. Esta relação é válida para $N_{DB} \geq 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Para as medidas de ESR, a espessura das amostras foi de $1.6 \mu\text{m}$. Neste caso, os defeitos metaestáveis foram criados pela linha de 511 nm de um laser de vapor de cobre, pulsada com larguras de pulso de $\approx 20 \text{ ns}$ e taxas de repetição de 7 kHz , com uma iluminação média de 500 mW.cm^{-2} . A aniquilação dos defeitos foi realizada pela linha em 514.5 nm de um laser de Ar^+ , com uma intensidade de 60 mW.cm^{-2} . Neste experimento, a temperatura da amostra ficou sempre abaixo de $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

A reversibilidade dos defeitos criados pela luz foi verificada após tratamentos térmicos a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas.

Na fig. 6.1, apresentamos resultados típicos para a criação e aniquilação de defeitos induzidos pela luz. Depois de iluminarmos a amostra com luz IP por 12000 s, a fotocondutividade caiu de 9.5×10^{-6} para $5.5 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Mudando agora a iluminação de pulsada para contínua (50 mW.cm^{-2}), a fotocondutividade AUMENTOU para $8.5 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, isto é, uma mudança de aproximadamente 50%, depois de 150000 s (triângulos). Efeitos térmicos são desprezados, já que para a mesma temperatura no escuro, nenhuma mudança significativa é observada (cruzes). Para efeitos de comparação, a degradação da fotocondutividade induzida pela mesma iluminação contínua (50 mW.cm^{-2}) também é apresentada (círculos). Ambas as curvas aproximam-se do mesmo valor para a fotocondutividade quando $t \rightarrow \infty$ ($\sigma_f \approx 1.1 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Para tornar possível a observação clara do fenômeno de aniquilação induzida pela luz é preciso minimizar os efeitos de aniquilação térmica de defeitos. Na fig.6.2 resultados na aniquilação térmica de defeitos são apresentados. Neste caso os defeitos foram criados

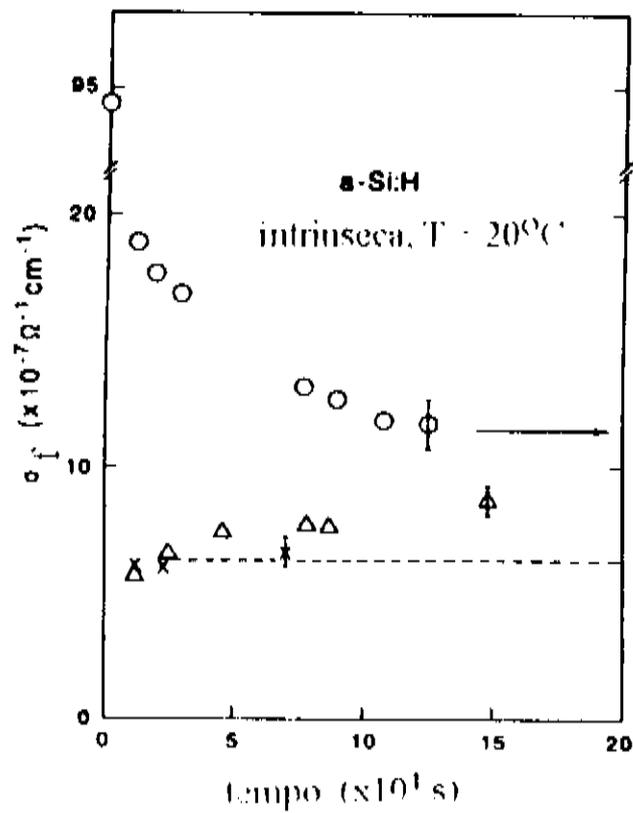


Figura 6.1: Mudanças na fotocondutividade devido a criação e aniquilação de defeitos induzida pela luz: (círculos) criação induzida pela iluminação contínua; (triângulos) aniquilação induzida por iluminação contínua após iluminação pulsada. A aniquilação térmica de defeitos é desprezível na temperatura em que foi realizado o experimento 20°C . A flecha representa o valor da fotocondutividade em estado estacionário usando a solução da eq.(6.2).

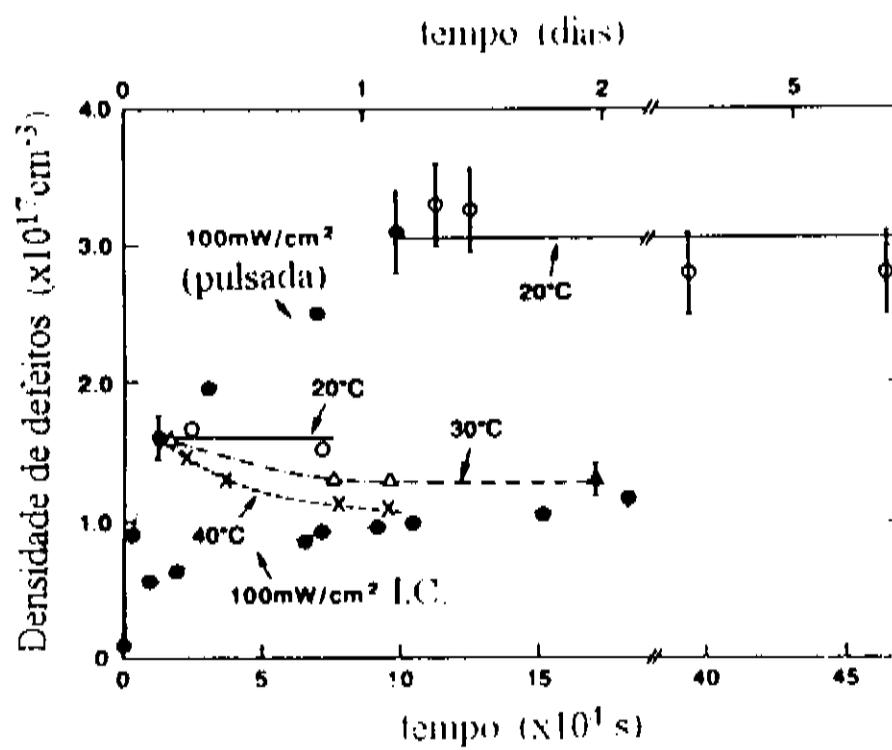


Figura 6.2: Mudanças na densidade de defeitos obtidas através das medidas de fotocondutividade, para: (círculos cheios) criação de defeitos induzida por iluminação contínua e pulsada; aniquilação térmica de defeitos após a iluminação pulsada da amostra a 20°C (círculos abertos), 30 °C (triângulos), e 40°C (cruzes).

tanto por iluminação contínua quanto pulsada (círculos cheios). Os resultados indicam que a aniquilação térmica é desprezível quando a amostra é mantida a 20 °C ou abaixo. Mas começa a ser significativa para temperaturas acima disto. Para evitar a mistura de efeitos térmicos e induzidos pela luz, todos os experimentos de aniquilação induzidas pela luz foram realizados a temperaturas de 20 °C, ou abaixo.

Dois valores para a densidade inicial de defeitos foram utilizados: 1.6×10^{17} e $3.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Na fig.6.3, a dependência da aniquilação induzida pela luz na densidade de defeitos inicial ($N_{DB}(0)$) e na intensidade de iluminação é apresentada. As linhas correspondem a ajustes de curvas utilizando um modelo que será proposto à seguir. Para a menor $N_{DB}(0)$, notem que a taxa de aniquilação de defeitos induzida pela luz, diminui com o aumento da intensidade de iluminação. De fato, a maior taxa de decrescimento na densidade de defeitos é observada para uma intensidade de iluminação de 50 mW.cm^{-2} , enquanto praticamente nenhuma mudança é observada para 200 mW.cm^{-2} . Para os experimentos com uma $N_{DB}(0)$ maior, nenhuma dependência clara com a intensidade de iluminação é observada, dentro dos erros da medida. Gostaríamos de salientar que as barras de erro relativamente grandes apresentadas, são advindas principalmente dos longos períodos de tempo (da ordem de dias) empregados tanto para a criação, quanto para a aniquilação de defeitos, combinadas com as pequenas variações na fotocondutividade.

Taxas típicas para a criação e aniquilação de defeitos metaestáveis são apresentadas

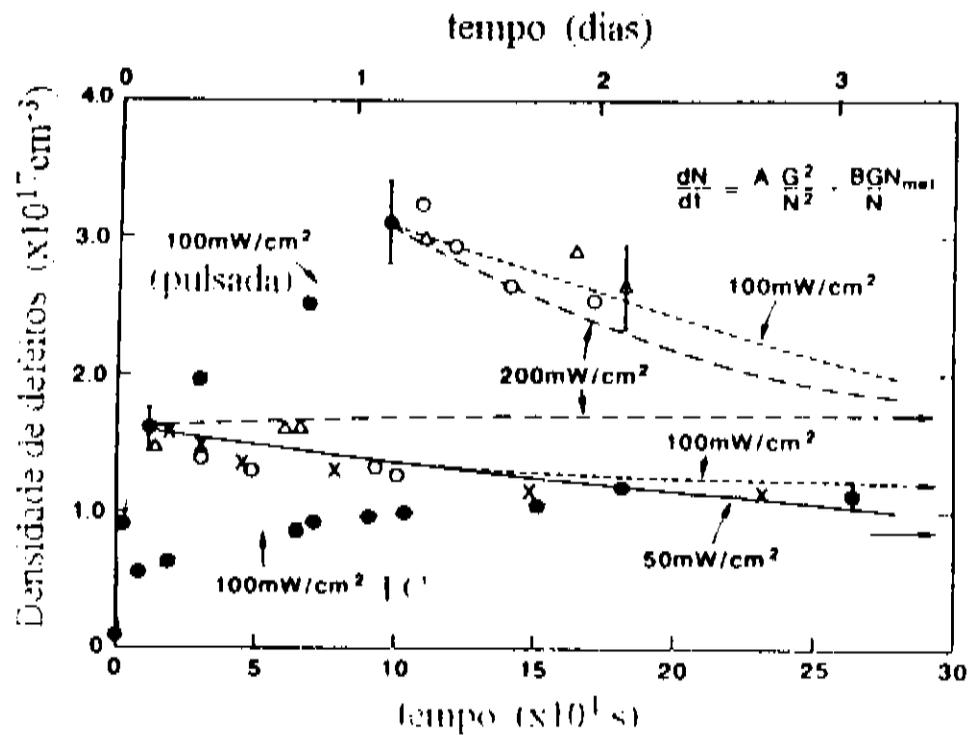


Figura 6.3: Mudanças na densidade de defeitos obtidas através das medidas de fotocondutividade para: (círculos cheios) criação de defeitos induzida por iluminação contínua e pulsada; aniquilação de defeitos induzida pela luz para diferentes intensidades, 50 mW.cm⁻² (cruzes), 100 mW.cm⁻² (círculos abertos), e 200 mW.cm⁻² (triângulos). Também são apresentados na forma de linhas, ajustes teóricos dos dados experimentais usando a solução da eq. (6.2), em função da intensidade luminosa. Os valores calculados para a densidade de defeitos em estado estacionário, em função da intensidade de iluminação são apresentados como flechas no canto direito da figura.

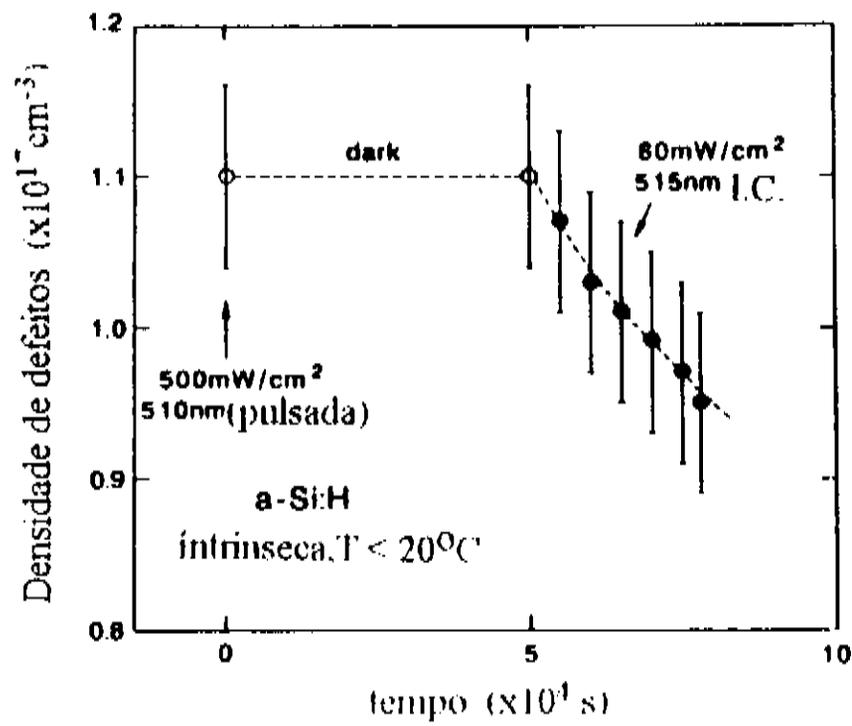


Figura 6.4: Densidade de defeitos medida por ESR em função do tempo. Os círculos abertos correspondem à amostra deixada no escuro para $T < 20^\circ\text{C}$, após a criação rápida de defeitos pela iluminação pulsada da mesma ($500\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, por 2 horas). Os círculos cheios mostram as mudanças na densidade de spin para a mesma amostra durante a iluminação subsequente com uma luz contínua de $60\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

na tab.6.1. Notem que a taxa calculada para a aniquilação térmica a 20°C está provavelmente super-estimada, já que para maiores $N_{DB}(0)$ (veja fig.6.2), a taxa calculada é de $-(0.7 \pm 0.5) \times 10^{11}\text{ cm}^{-3}\text{ s}^{-1}$. Notem também que todas as taxas na tab.6.1 são extremamente baixas, da ordem de $1\text{-}10\text{ ppm}\cdot\text{s}^{-1}$ de $N_{DB}(0)$.

Como já discutido por Stutzmann *et al.* [Stutzmann *et al.* (1991)], a cinética de criação de defeitos pela luz pulsada não pode ser explicada usando modelos que envolvem taxas de criação de defeitos linearmente ou sub-linearmente dependentes na densidade de portadores [Redfield (1989), Jackson (1989)]. Baseado neste fato experimental, duas extensões para o modelo de Stutzmann, Jackson e Tsai [Stutzmann *et al.* (1985)] são apresentadas (vide seção 2.4).

A primeira extensão originalmente proposta por [Wu *et al.* (1991)] leva à seguinte equação para a cinética de criação e aniquilação de defeitos:

$$\frac{dN_{DB}}{dt} = A \left(\frac{G}{N_{DB}} \right)^2 - BGN_{DB}, \quad (6.1)$$

onde t é o tempo, e G é a taxa de geração de portadores livres. Da condição de estado estacionário temos: $N_{DB}(ee) = (AG/B)^{1/3}$.

As constantes A e B são parâmetros ajustáveis. Dos resultados experimentais

Tabela 6.1: Taxas para a mudança na densidade de DB no a-Si:H, induzidas pela luz ou por tratamentos térmicos. Todas as taxas foram determinadas para $N_{DB} \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. A criação e a aniquilação dos defeitos induzidos pela luz, foram realizados a 20 °C.

Condições experimentais	Taxa ($\times 10^{11} \text{ spins cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)
Criação IC, 100 mW.cm^{-1}	$+5.0 \pm 0.3$
Criação IP, 100 mW.cm^{-1}	$+19.0 \pm 0.3$
Aniquilação por luz, 100 mW.cm^{-1}	-4.0 ± 0.3
Aniquilação térmica, $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$	-2.0 ± 0.3
Aniquilação térmica, $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$	-5.0 ± 0.3
Aniquilação térmica, $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	-7.0 ± 0.3

mostrados na fig.6.3, $N_{DB}(ee)$ para uma iluminação contínua de 100 mW.cm^{-2} é $\approx 1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, desta forma na realidade apenas um parâmetro na eq. 6.1 está livre para ser ajustado. Porém, utilizando esta equação não é possível ajustar todos os pontos experimentais.

Na segunda extensão, que parece melhor fundamentada fisicamente para nós, o termo de aniquilação induzida pela luz é $-BG N_{DB}^{met}/N_{DB}$, onde N_{DB}^{met} corresponde à densidade de DBs metaestáveis. A idéia por trás deste modelo é a de que a captura de um foto-elétron (ou foto-buraco) cuja densidade é $n(p) \propto G/N_{DB}$, por uma N_{DB}^{met} é responsável pela aniquilação de um defeito metaestável. No caso aqui tratado, onde $N_{DB}^{met} \approx N_{DB}$, o termo de aniquilação fica simplesmente $-BG$. Neste caso temos:

$$\frac{dN_{DB}}{dt} = A \left(\frac{G}{N_{DB}} \right)^2 - BG. \quad (6.2)$$

Da condição de estado estacionário, temos: $N_{DB}(ee) = \sqrt{AG/B}$.

Novamente, na prática, apenas um dos parâmetros (A ou B) é livre para ser ajustado. O melhor ajuste usando mínimos quadrados dos dados experimentais usando a eq. 6.2 é apresentado na fig.6.3 ($A = 11800 \text{ cm}^{-3} \text{ s}$). Uma boa concordância usando este modelo é encontrada com os dados experimentais.

Finalmente, podemos imaginar que o mesmo processo envolvendo dois portadores que causa a criação de defeitos também causa a aniquilação dos defeitos. Neste caso, porém, $N_{DB}(ee)$ seria independente da intensidade de iluminação, em contradição com os resultados apresentados na fig.6.3. Portanto esta possibilidade está eliminada.

A aniquilação de defeitos metaestáveis induzida pela luz pode também ser observada por medidas de ESR, como mostrado na fig.6.4. Neste experimento, $N_{DB}(0)$ estava abaixo de $2 \times 10^{16} \text{ spins cm}^{-3}$. Após 2 horas de iluminação com luz pulsada, N_{DB} subiu para

$1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Para a amostra deixada no escuro por meio dia a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, nenhuma mudança significativa em N_{DB} foi observada. No entanto, para a amostra iluminada com luz contínua, observou-se um decréscimo de $\approx 15\%$ em N_{DB} após 30000 s de iluminação. Este resultado está em boa concordância com os resultados de fotocondutividade, apesar das fontes de luz terem sido diferentes nos dois experimentos.

Capítulo 7

Conclusão e perspectivas

No que se refere às ligas a-Si_xGe_{1-x}:H, no primeiro estudo apresentado, nos concentramos nas propriedades opto-eletrônicas das ligas ricas em germânio ($x \leq 0.25$). Encontramos que a incorporação do silício na rede do a-Ge:H, até $x \approx 0.1$, não afeta apreciavelmente a densidade de estados localizados, representada pela densidade de *dangling bonds* (N_{DB}), e pela energia característica da cauda de Urbach (E_0). Nas presentes amostras $E_0 \approx 60$ meV, e $N_{DB} \approx 10^{17}$ cm⁻³. Portanto, a fotocodutividade e/ou o produto eficiência quântica \times mobilidade \times tempo de vida dos portadores majoritários ($\eta\mu\tau$), permanece constante, $\eta\mu\tau \approx 6 \times 10^{-8}$ cm²V⁻¹. No entanto, o gap ótico aumenta com a incorporação de Si (de 1.04 para ≈ 1.1 eV) e, conseqüentemente, a condutividade de escuro à temperatura ambiente decai duas ordens de grandeza. Desta forma, uma melhor fotosensibilidade é obtida para a liga com $x=0.1$. Para $x > 0.1$, tanto E_0 quanto N_{DB} aumentam decrescendo, assim, tanto a fotocondutividade quanto $\eta\mu\tau$. Encontramos uma ligação preferencial do H ao Si, por um fator de aproximadamente 3 vezes maior que ao Ge. Nossos resultados indicam que a DB do Ge é o defeito predominante para as ligas com $x \leq 0.25$.

Como perspectivas, as ligas ricas em germânio apresentam-se como um novo material, muito parecido com o a-Ge:H, mas com algumas propriedades, como a fotosensibilidade, melhoradas. Portanto, um caminho natural a ser seguido é a fabricação de um dispositivo com este material. Para isto, seria necessário antes, realizarmos estudos de dopagem neste material. Estender os novos estudos de otimização do a-Ge:H, tentando reduzir tanto E_0 quanto N_{DB} , para este material. Existe, ainda, a possibilidade de estudarmos ligas crescidas por *sputtering*, combinando silano (SiH₄) ou germano (GeH₄) com as fontes sólidas, procurando resolver, por exemplo, o problema da incorporação preferencial do H, ou as inhomogeneidades na composição.

Quanto ao segundo estudo, utilizamos a técnica de *Spin Dependent Photo-Conductivity* (SDPC) tanto nas ligas a-Si_xGe_{1-x}:H, quanto no a-Ge:H. Encontramos que o sinal de SDPC no a-Ge:H é profundamente influenciado pelo fato do mesmo possuir um acopla-

mento spin-órbita forte, e conseqüentemente um tempo de relaxação dos spins curto. O sinal de SDPC no a-Ge:H pode ser quantitativamente modelado supondo sua origem nos efeitos de polarização induzidos pelo campo magnético DC aplicado. Os resultados de SDPC nas ligas a-Si_xGe_{1-x}:H indicam que a incorporação do Ge na rede do a-Si:H cria novos estados do tipo Ge na cauda da banda de condução. Estes novos estados dominam o transporte e recombinação dos portadores foto-gerados em todas as amostras estudadas ($0.1 < x < 0.89$).

Como perspectiva, um estudo interessante a ser realizado para confirmar a origem do sinal de SDPC no a-Ge:H, seria utilizarmos um espectrômetro de ESR (*Electron Spin Resonance*) em outra banda, ou seja, na qual a microonda esteja em uma outra frequência e, portanto, o campo magnético DC em ressonância mudaria. Portanto, caso o modelo esteja certo, a magnitude do sinal deveria ser uma função do campo magnético DC. Um segundo ponto, seria realizar estas mesmas experiências para $x > 0.9$, e procurar encontrar a região de transição entre sinal normalmente dependente dos spins, e anormalmente dependente dos spins. Uma extensão desta técnica para dispositivos *Metal Isolante Semiconductor* (MIS), por exemplo, transistores de filmes finos de a-Si:H seria muito interessante; tanto para um melhor conhecimento da interface semiconductor-isolante, como para o estudo do confinamento dos elétrons em duas dimensões no sinal de SDPC.

No que se refere ao a-Ge:H, novamente dois estudos foram realizados durante o decorrer da tese, tendo em comum a utilização de tratamentos térmicos como ferramenta de trabalho. No primeiro estudo, concentramos nosso interesse nas propriedades estruturais de filmes crescidos por *r.f. sputtering*. Neste filmes, apesar de não encontrarmos nenhuma estrutura colunar, através de medidas de SEM (*scanning electron microscopy*) e TEM (*transmission electron microscopy*), encontramos bolhas de tipicamente 1 μm de diâmetro. Após tratarmos termicamente a temperaturas acima de 210 °C, estas bolhas tendem a crescer, chegando a diâmetros de 5 μm , sendo que algumas explodem. Encontramos que o H (D) incorpora-se de três formas no a-Ge:H. Duas destas ligadas ao Ge, seja na superfície das bolhas, seja em monovacâncias. Na terceira, o hidrogênio encontra-se na forma molecular, H₂, preso nas bolhas. As concentrações de Ge-H preso na superfície de bolhas, e H₂, aumentam após os tratamentos térmicos, ou mais especificamente à medida que o H deixa o a-Ge:H. Dois processos de exodifusão foram identificados. Um rápido, não limitado pela difusão, onde o H sai através de bolhas interconectadas até a superfície. O segundo, lento, limitado pela difusão correspondente ao H que difunde pela rede do a-Ge:H. O processo difusivo é razoavelmente explicado pelo modelo do hidrogênio vítreo [Street et al. (1987)a], sendo que o coeficiente de difusão é fortemente dependente do tempo de difusão (dispersivo). Infelizmente dos presentes resultados não é possível estabelecer nenhuma conexão com a metaestabilidade no a-Ge:H.

Como principal perspectiva deste trabalho, seria realizarmos estudos de difusão com

tratamentos térmicos a mais baixas temperaturas, em estruturas tipo *sandwich* a-Ge:H/a-Ge:(D)/a-Ge:H, onde o que se estuda é a interdifusão, e não a exodifusão. Os resultados de tal estudo permitiriam uma comparação direta com os dados de metaestabilidade. O único, porém, é que para tal estudo a técnica de SIMS é a mais adequada.

No segundo estudo com o a-Ge:H, estivemos mais preocupados com as propriedades opto-eletrônicas, além do processo de cristalização da rede amorfa. Encontramos que para tratamentos térmicos isocrônicos (30 minutos), em amostras de 2 μm de espessura, cristaltos de Ge são observados para tratamentos acima de 360 °C. Estes cristaltos crescem até a amostra tornar-se totalmente policristalina a 430 °C. Dos resultados, acreditamos que a nucleação ocorra na interface filme-substrato, seguida do crescimento destes cristaltos. Pela comparação da densidade de defeitos (N_{DB}) derivada pelo coeficiente de absorção (α) obtido por PDS (*Photothermal Deflection Spectroscopy*), e pelo espectro de ESR, obtemos a seguinte constante de calibração: $N_{DB} = (9 \pm 2) \times 10^{15} \alpha(0.7\text{eV})$.

No último tema tratado, apresentamos medidas diretas de aniquilação induzida pela luz de defeitos metaestáveis no a-Si:H, tanto por experimentos de fotocondutividade quanto ESR. Os dados experimentais podem ser explicados razoavelmente pela inclusão na equação de criação de defeitos proposta por Stutzmann et al. [Stutzmann et al (1985)], de um termo de aniquilação de defeitos proporcional a G (taxa de fotogeração de portadores). Os resultados vão ao encontro da idéia de que a saturação na densidade de defeitos metaestáveis fotogerados observados após longas exposições a luz, nada mais é do que uma condição de equilíbrio (ou estado estacionário), entre criação e aniquilação de defeitos.

Como perspectiva, um estudo mais cuidadoso em diferentes condições experimentais seria necessário para confirmarmos a equação cinética proposta. Outrossim, estudos buscando a conexão entre a aniquilação térmica e aniquilação induzida pela luz poderia trazer um aprofundamento no mecanismo microscópico que governa ambos os efeitos. Acreditamos na origem microscópica comum dos mesmos.

Bibliografia

- [Abragam (1961)] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford U.P., Oxford, England, 1961), p. 31.
- [Adler (1984)] D. Adler, in *Semiconductors and Semimetals*, Ed. J.I. Pankove (Academic Press, New York, 1984), p. 291.
- [Amer et al. (1983)] N.M. Amer, A. Skumanich, W.B. Jackson, *Physica* **117B-118B**, 897 (1983).
- [Aljishi et al. (1988)] S. Aljishi, Z.E. Smith and S. Wagner, in *Amorphous Silicon and Related Materials*, Ed. H. Fritzsche (World Scientific, Singapore, 1988), p.887.
- [Asano (1991)] A. Asano, *Physica B* **170**, 277.
- [Asano et al. (1991)] A. Asano and M. Stutzmann, *J. Appl. Phys.* **70**, 5025 (1991).
- [Bermejo et al. (1979)] D. Bermejo and M. Cardona, *J. Non-Cryst. Solids* **32**, 405 (1979).
- [Beyer (1985)] W. Beyer, in *Tetrahedrally-Bonded Amorphous Semiconductors*, Ed. D. Adler and H. Fritzsche (Plenum, New York, 1985), p. 129.
- [Beyer et al. (1991)] W. Beyer, J. Herion, H. Wagner, and U. Zastrow, *Phil. Mag. B* **63**, 269 (1991).
- [Boyce et al. (1991)] J.B. Boyce and S.E. Ready, *Physica B* **170**, 305 (1991).
- [Brandt et al. (1993)] M.S. Brandt, A. Asano and M. Stutzmann, *Mat. Res. Symp. Proc.* (San Francisco, 1993), no prelo.
- [Campbell et al. (1986)] I.H. Campbell and P.M. Fauchet, *Solid State Commun.* **58**, 739 (1986).
- [Cardona (1983)] M. Cardona, *Phys. Stat. Sol. (b)* **118**, 463 (1983).
- [Carlson (1989)] D.E. Carlson, *IEEE Transaction on Electron Devices* **36**, 12 (1989).

- [Carlson (1991)] D.E. Carlson, *Phil. Mag. B* **63**, 305 (1991).
- [Castner (1959)] T.G. Castner Jr., *Phys. Rev.* **115**, 1506 (1959).
- [Cavenett (1981)] B.C. Cavenett, *Adv. Phys.* **30**, 475 (1981).
- [Chambouleyron (1993)] I. Chambouleyron, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, A73 (1993).
- [Chopra et al. (1977)] K.L. Chopra, H.S. Randhawa, and L.K. Malhotra, *Thin Solid Films* **47**, 203 (1977).
- [Chu et al. (1989)] V. Chu, J.P. Conde, D.S. Shen, and S. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 262 (1989)
- [Connell et al. (1976)] G.A.N. Connell, and J.R. Pawlik, *Phys. Rev.* **13**, 787 (1976).
- [Crandall (1984)] R.S. Crandall, in *Semiconductors & Semimetals 21B*, ed. by J.I. Pankove (Academic Press, New York, 1984), p.245.
- [Dash et al. (1955)] W.C. Dash and R. Newman, *Phys. Rev.* **99**, 1151 (1955).
- [Delahoy et al. (1987)] A.E. Delahoy and T. Tonon, *AIP Conf. Proc.* **157**, 263 (1987).
- [Della Salla et al. (1990)] D. Della Salla, C. Reita, G. Conte, F. Galluzzi and G. Grillo, *J. Appl. Phys.* **67**, 814 (1990)
- [Dersch et al. (1983)] H. Dersch, I. Schweitzer and J. Stuke, *Phys. Rev. B* **28**, 4678 (1983).
- [Drüsedau et al. (1992)] T. Drüsedau and B. Schröder, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 566 (1992).
- [Eberhardt et al. (1993)] K. Eberhardt and G.H. Bauer, *J. Non-Cryst. Solids*, no prelo.
- [Eberhardt et al., não publicado] K. Eberhardt and W. Beyers, não publicado
- [Eberhardt et al. (1991)] K. Eberhardt, M. Heitze and G.H. Bauer, *J. Non-Cryst. Solids* **137-138**, 187 (1991).
- [Evangelisti (1985)] F. Evangelisti, *J. Non-Cryst. Solids* **77&78**, 969 (1985).
- [Fajardo et al., não publicado] F. Fajardo, D. Comedi e I. Chambouleyron, comunicação oral.
- [Fang et al. (1980)] C.J. Fang, K.J. Gruntz, L. Ley, M. Cardona, F.J. Demond, G. Muller and S. Kalbitzer, *J. Non-Cryst. Solids* **35-36**, 255 (1980).

- [Fuhs et al. (1989)] W. Fuhs and F. Finger, *J. Non-Cryst. Solids* **114**, 387 (1989).
- [Franck et al. (1960)] R.C. Franck and J.E. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids* **144**, 29 (1960).
- [Ganguly (1992)] G. Ganguly, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 874 (1992).
- [Germain et al. (1979)] P. Germain, K. Zellama, S. Squelard, J.C. Bourgoin, and A.Gheorghiu, *J. Appl. Phys.* **50**, 6986 (1979).
- [Gleskova et al. (1993)] H. Glesckova, J.N. Bullock and S. Wagner, *J. Non-Cryst. Solids*, no prelo.
- [Godet et al. (1991)] C. Godet, Y. Bouizem, L. Chahed, I. El Zawawi, M.L. Thèye, M. Meaudre, R. Meaudre, S. Basrour and J.C. Bruyère, *Phys. Rev. B* **44**, 5506 (1991).
- [Godet et al. (1990)] C. Godet, V. Chu, B. Equer, Y. Bouizem, L. Chahed, I. El Zawawi, M.L. Theye, S. Basrour, J.C. Bruyere and J.P. Stoquert, *Mat. Res. Symp. Proc. Vol 192*, Ed. Taylor, Thompson, LeComber, Hamakawa, Madan (MRS, Pennsylvania, U.S.A., 1990), p.163.
- [Goldstein et al. (1975)] J.I. Goldstein and H. Yakovitz, *Practical Scanning Electron Microscopy*, (Plenum Press, 1975).
- [Graeff (1991)] C.F.O. Graeff, tese de mestrado, Instituto de Física "Gleb Wataghin", Unicamp, 1991.
- [Graeff et al. (1993)a] C.F.O. Graeff, R. Buhleier and M. Stutzmann, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3001 (1993).
- [Graeff et al. (1993)b] C.F.O. Graeff, M.S. Brandt, K. Eberhardt, I. Chambouleyron, M. Stutzmann, *J. Non-Cryst. Solids* **164 - 166**, 15 (1993).
- [Graeff et al., não publicado] C.F.O. Graeff, M.S. Brandt and M. Stutzmann, *Phys. Rev. B* (no prelo).
- [Graeff et al. (1991)] C.F.O. Graeff, F.L. Freire Jr. and I. Chambouleyron, *J. Non-Cryst. Solids* **137-138**, 41 (1991).
- [Graeff et al., não publicado] C.F.O. Graeff and I. Chambouleyron, submetido ao *J. of Appl. Phys.*
- [Graeff et al. (1992)] C.F. de O. Graeff, F.L. Freire Jr. and I. Chambouleyron, in *Proc. 5th Brazilian School on Semiconductor Physics*, Ed. J.R. Leite, A. Fazzio and A. Chaves, (World Scientific, Singapore, 1992), p.474.

- [Graeff et al. (1993)c] C.F.O. Graeff, F.L. Freire Jr. and I. Chambouleyron, *Phil. Mag. B* **67**, 691 (1993).
- [Graeff et al. (1990)] C.F. de O. Graeff, P.V. Santos, G. Marcano and I. Chambouleyron, in *Proc. 21th IEEE PVSC*, (IEEE, New York, 1990), p. 1564.
- [Greenwood (1958)] D.A. Greenwood, *Proc. Phys. Soc.* **71**, 585 (1958).
- [Hata et al. (1993)] N. Hata and A. Matsuda, *J. Non-Cryst. Solids*, no prelo.
- [Heavens (1965)] O.S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solids Films* (Dover, New York 1965).
- [Hsieh et al. (1993)] S.W. Hsieh, C.Y. Chang, Y.S. Lee, C.W. Lin, B.S. Wu and H.K. Chen, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1043 (1993).
- [Ishii et al. (1982)] N. Ishii, M. Kumeda and T. Shimizu, *Solid State Comm.* **41**, No. 2, 143 (1982).
- [Jackson (1989)] W.B. Jackson, *Phil Mag. Lett.* **59**, 103 (1989).
- [Jackson et al. (1982)] W.B. Jackson and N.M. Amer, *Phys. Rev. B* **25**, 5559 (1982). Para uma discussão mais detalhada, veja N.M. Amer and W.B. Jackson in *Semiconductors & Semimetals* Vol. **21** Part **B**, Ed. J.I. Pankove (Academic Press, Orlando, 1984), p. 83.
- [Jackson et al. (1988)] W.B. Jackson and J. Kakalios, *Phys. Rev. B* **37**, 1020 (1988).
- [Kanicki (1991)] J. Kanicki, Ed. *Amorphous and Microcrystalline Devices-Materials and Device Physics*, (Artech House, Norwood, M.A., 1991).
- [Kaplan et al. (1978)] D. Kaplan, I. Solomon and N.F. Mott, *J. Phys., Paris* **39**, L51 (1978).
- [Karg et al. (1986)] F. Karg, W. Krühler, M. Möller, K. v. Klitzing, *J. Appl. Phys.* **60**, 2016 (1986).
- [Kirchheim et al. (1987)] R. Kirchherim and Y.X. Huang, *Phys. Stat. Sol. (b)* **144**, 253 (1987).
- [Knights et al. (1980)] J.C. Knights and G. Lucovsky, *Crit. Rev. Mat. Sci.* **9**, 211 (1980).
- [Kubo (1957)] R.J. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 570 (1957).

- [Kusian et al. (1991)] W. Kusian, E. Günzel and R.D. Plättner, *Solar Energy Materials* **23**, 303 (1991).
- [Lannin (1984)] J.S. Lannin, in: *Semiconductors and Semimetals* **21**, Part B, ed. J.I. Pankove (Academic Press, USA, 1984) pp. 159.
- [Lépine (1972)] D. Lépine, *Phys. Rev. B* **6**, 436 (1972).
- [Li et al. (1991)] Y.-M. Li and W. Paul, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 219, Ed.Madan, Hamakawa, Thompson, Taylor, LeComber (MRS, Pennsylvania, USA, 1991), p. 587.
- [Lips et al. (1992)a] K. Lips, M. Block, W. Fuhs, *Phil. Mag. B* **65**, 945 (1992).
- [Lips et al. (1993)] K. Lips, M. Block, W. Fuhs and C. Lernes, *J. Non-Cryst. Solids* (no prelo).
- [Lips et al. (1992)b] K. Lips, S. Schütte, and W. Fuchs, *Phil. Mag. B* **65**, 945 (1992).
- [Lucovsky et al. (1984)] G. Lucovsky and W.B. Pollard, in *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II*, ed. by J.D. Joannopoulos and G. Lucovsky (Springer, Berlin, 1984) p. 301.
- [Madan et al. (1988)] A. Madan, M.P. Shaw, *The Physics and Application of Amorphous Semiconductors*, (Academic Press Inc., London, 1988).
- [Marques et al. (1989)] F.C. Marques and I. Chambouleyron, in *Proc. 9th Commission of European Communities Conference on Photovoltaic Solar Energy*, ed. by W. Paltz, G.T. Wrixon and P. Helm (Dordrecht: Kluwer, 1989), p. 1042.
- [Meaudre et al. (1992)] R. Meaudre and M. Meaudre, *Phys. Rev. B* **45**, 12134 (1992).
- [Meudre et al. (1991)] M. Meaudre, R. Meaudre and C. Godet, *J. Phys.: Condens Matter* **3**, 883 (1991).
- [Movaghar et al. (1980)] B. Movaghar, B. Ries and L. Schweitzer, *Phil. Mag.* **B41**, 141-147 and 159-167 (1980).
- [Mott et al. (1971)] N.F. Mott and E.A. Davis, *Electronic Process in non-Crystalline Materials* (Clarendon, Oxford, 1971).
- [Mulato et al. (1993)] M. Mulato and I. Chambouleyron, *J. Non-Cryst. Solids* (no prelo).
- [Nagels (1979)] P. Nagels, in *Amorphous Semiconductors*, ed. by M.H. Brodsky (Springer, Berlin, 1979), p113.

- [Nebel et al. (1988)] C.E. Nebel, M. Schubert, H.C. Weller, G.H. Bauer and W.H. Bloss, in Proc. 8th EC PVSEC, Reidel, Dordrecht (NL), 919 (1988).
- [Overhof et al. (1989)] H. Overhof and P. Thomas, *Electron Transport in Hydrogenated Amorphous Semiconductors*, (Springer, Berlin, 1989).
- [Pake et al. (1973)] G.E. Pake, and T.L. Estle, *The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance*, (W.A. Benjamin, Inc., Massachusetts, USA, 1973).
- [Park et al. (1989)] H.R. Park, J.Z. Liu and S. Wagner, Appl. Phys. Lett. **55**, 2658 (1989).
- [Paul (1991)] W. Paul, J. Non-Cryst. Solids **137-138**, 803 (1991).
- [Paul et al. (1993)a] W. Paul, J.H. Chen, E.Z. Liu, A.E. Wetsel, and P. Wickboldt, J. Non-Cryst. Solids (no prelo).
- [Paul et al. (1991)] W. Paul, S.J. Jones, and W.A. Turner, Phil. Mag. B **63**, 247 (1991).
- [Paul et al (1993)b] W. Paul, R.A. Street, and S. Wagner, Journal of Electronic Materials **22**, 39 (1993).
- [Petrova-Koch et al. (1987)] V. Petrova-Koch, H.P. Zeindl, J. Herion and W. Beyer, J. Non-Cryst. Solids **97-98**, 807 (1987).
- [Redfield (1989)] D. Redfield, Appl. Phys. Lett. **52**, 493 (1989).
- [Redfield et al. (1989)] D. Redfield and R.H. Bube, Appl. Phys. Lett. **54**, 1037 (1989).
- [Rossi et al., não publicado] M.C. Rossi, M.S. Brandt and M. Stutzmann, não publicado.
- [Santos et al. (1991)a] P.V. Santos, C.F. de O. Graeff and I. Chambouleyron, J. Non-Cryst. Solids **128**, 243 (1991).
- [Santos et al. (1991)b] P.V. Santos, W.B. Jackson and R.A. Street, Phys. Rev. B **44**, 12800 (1991).
- [dos Santos et al. (1993)] D.R. dos Santos and I.L. Torriani, Solid State Comm. **85**, 307 (1993).
- [Shinar et al. (1990)] R. Shinar, X.L. Wu, S. Mitra and J. Shinar, *Mat. Res. Symp. Proc.* Vol 192, Ed. Taylor, Thompson, LeComber, Hamakawa, Madan (MRS, Pennsylvania, U.S.A., 1990), p.677.
- [Solomon et al.(1977)] I. Solomon, D.K. Bielgesen and J.K. Knights, Solid State Commun. **22**, 505 (1977).

- [Scholz et al. (1993)] A. Scholz, B. Schröder, and H. Oechner, in *Proc. 23rd IEEE PVSC*, Louisville, 1993.
- [Staebler et al (1977)] D.L. Staebler and C.R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 292 (1977).
- [Stewart et al. (1983)] A.D. Stewart, D.I. Jones and G. Willeke, *Phil. Mag. B* **48**, 333 (1983).
- [Street (1982)] R.A. Street, *Philos. Mag. B* **46**, 273 (1982).
- [Street (1991a)] R.A Street, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1084 (1991).
- [Street (1991)b] R.A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1991).
- [Street et al. (1988)] R.A. Street and C.C. Tsai, *Phil. Mag. B* **57**, 663 (1988).
- [Street et al. (1987)a] R.A. Street, C.C. Tsai, J. Kakalios and W.B. Jackson, *Phil. Mag. B* **56**, 305 (1987).
- [Street et al. (1987)b] R.A. Street, C.C. Tsai, M. Stutzmann and J. Kakalios, *Phil. Mag. B* **56**, 289 (1987).
- [Stuart (1983)] R.V. Stuart, *Vacuum Technology, Thin films, and Sputtering. An Introduction* (Academic Press Inc., Orlando, U.S.A., 1983).
- [Stutzmann (1992)] M. Stutzmann, in *Amorphous and Microcrystalline Semiconductor Devices, Materials and Device Physics*, ed. J. Kanicki (Artech House, Boston, 1992), Vol. II, p. 129.
- [Stutzmann, não publicado] M. Stutzmann, *Amorphous Semiconductors*, (não publicado).
- [Stutzmann et al. (1983)] M. Stutzmann and D.K. Biegelsen, *Phys. Rev. B* **28**, 6256 (1983).
- [Stutzmann et al (1985)] M. Stutzmann, W.B. Jackson, and C.C. Tsai, *Phys. Rev. B* **32**, 23 (1985).
- [Stutzmann et al. (1991)] M. Stutzmann, J. Nunnenkamp, M.S. Brandt and A. Asano, *Phys. Rev. B* **67**, 2347 (1991).
- [Stutzmann et al. (1989)] M. Stutzmann, R.A. Street, C.C. Tsai, J.B. Boyce, and S.E. Ready, *J. Appl. Phys.* **66**, 569 (1989).

- [Stutzmann et al. (1983)] M. Stutzmann, J. Stuke, and H. Dersch, *Phys. Stat. Sol. (b)* **115**, 141 (1983).
- [Swanepoel (1983)] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 1214 (1983).
- [Tanaka et al. (1981)] K. Tanaka and R. Tsu, *Phys. Rev. B* **24**, 2083 (1981).
- [Tang et al. (1990)a] X.M. Tang, J. Weber, Y. Baer and F. Finger, *Phys. Rev. B* **41**, 7945 (1990).
- [Tang et al. (1990)b] X.M. Tang, J. Weber, Y. Baer and F. Finger, *Phys. Rev. B* **42**, 7277 (1990).
- [Tauc et al. (1966)] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Ancu, *Phys. Stat. Sol.* **15**, 627 (1966).
- [Turner et al. (1990)] W.A. Turner, S.J. Jones, D. Pang, B.F. Bateman, J.H. Chen, Y.M. Li, F.C. Marques, A.A. Wetsel, P. Wickboldt and W. Paul, *J. Appl. Phys.* **67**, 7430 (1990).
- [Yang et al. (1989)] L. Yang, J. Newton, and B. Fieselmann, *Mat. Res. Symp. Proc.* Vol. 149, Ed. Madan, Thompson, Taylor, Hamakawa, and Le Comber (MRS, Pennsylvania, U.S.A., 1989), p. 497.
- [Wetsel et al. (1990)] A.E. Wetsel, S.J. Jones, W.A. Turner, D. Pang, W. Paul, M. el Zawawi, Y. Bouzeim, L. Chahed, M.L. Theye, F.C. Marques, I. Chambouleyron, *Mat. Res. Symp. Proc.* Vol 192, Ed. Taylor, Thompson, LeComber, Hamakawa, Madan (MRS, Pennsylvania, U.S.A., 1990), p.547
- [Wickbolt et al. (1991)] P. Wickbolt, F. Marques, S.J. Jones, D. Pang, W.A. Turner and W. Paul, *J. Non-Cryst. Solids* **137-138**, 83 (1991).
- [Wind et al. (1989)] J. Wind, G. Krotz, V. Petrova-Koch, G. Muller and P. Deimel, *J. Non-Cryst. Solids*, 114, 531 (1989).
- [Wolter (1956)] H. Wolter, in: *Handbuch der Physik, Vol. XXIV*, ed. S. Fletgge (Springer, Berlin, 1956) p. 461.
- [Wu et al. (1991)] Z.Y. Wu, J.M. Siefert and B. Eguer, *J. Non-Cryst. Solids* **137-138**, 227 (1991).
- [Zentai et al. (1987)] Gy. Zentai, F. Paszti, A. Manuala, *J. Non-Cryst. Solids* **90**, 163 (1987).

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

1. *Hydrogen diffusion in RF-sputtered a-Ge:H thin films*, C. F. de O. Graeff, F. L. Freire Jr, and I. Chambouleyron, *J. Non-Cryst. Solids* **137-138**, 41-44 (1991).
2. *Hydrogen and deuterium incorporation and release processes in rf-sputtered hydrogenated or deuterated amorphous germanium films*, C.F.O. Graeff, F.L. Freire Jr. and I. Chambouleyron, *Phil. Mag. B* **67**, 691-704 (1993).
3. *Light induced annealing of metastable defects in hydrogenated amorphous silicon*, C.F.O. Graeff, R. Buhleier, and M. Stutzmann, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3001-3003 (1993).
4. *Accelerated stability testing of amorphous silicon solar cells*, M. Stutzmann, C.F.O. Graeff, M.C. Rossi, and M.S. Brandt, *Brazilian Journal of Physics* **23**, 124-131 (1993).
5. *Spin dependent photoconductivity in hydrogenated amorphous silicon germanium alloys*, C.F.O. Graeff, M.S. Brandt, K. Eberhardt, I. Chambouleyron, and M. Stutzmann, *J. Non-Cryst. Solids* **164-166**, 15 (1993).
6. *Study of annealed amorphous hydrogenated films by Elastic Recoil Analysis*, F.L. Freire Jr., C.A. Achete, C.F. de O. Graeff, I. Chambouleyron, and G. Marioto, *Nucl. Instr. Method E*, (no prelo).
7. *The recombination process in hydrogenated amorphous silicon germanium alloys*, C.F.O. Graeff, I. Chambouleyron, and M. Stutzmann, *Brazilian Journal of Physics*, (no prelo).
8. *Light induced creation and annealing of metastable defects in hydrogenated amorphous silicon*, C.F.O. Graeff and M. Stutzmann, *Brazilian Journal of Physics*, (no prelo).
9. *Effects of thermal annealing on the opto-electronic properties of hydrogenated amorphous germanium*, C.F.O. Graeff, M. Stutzmann, and K. Eberhardt, *Phil. Mag. B*, (no prelo).
10. *Spin dependent photoconductivity in hydrogenated amorphous germanium and silicon germanium alloys*, C.F.O. Graeff, M.S. Brandt, and M. Stutzmann, *Phys. Rev. B*, (no prelo).

11. *Structural and opto-electronic properties of Ge-rich hydrogenated amorphous silicon-germanium alloys*, C.F.O. Graeff and I. Chambouleyron, submetido ao *J. Appl. Phys.*
12. *Germanium-rich hydrogenated amorphous silicon-germanium alloys*, C.F.O. Graeff and I. Chambouleyron, resumo aceito na *12th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 11-15 de abril de 1994, Amsterdam.
13. *Doping effects of indium in hydrogenated amorphous germanium*, F. Fajardo, C.F.O. Graeff and I. Chambouleyron, resumo aceito na *12th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 11-15 de abril de 1994, Amsterdam.

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado no Grupo de Conversão Fotovoltáica, cujo líder é o Prof. Ivan E. Chambouleyron. Agradeço-o pela amizade, dedicação, e interesse apresentados durante estes 4 anos de orientação.

Ao Prof. Martin Stutzmann (Walter Schotky Institute, Munique, Alemanha), pela boa acolhida, amizade, além das discussões e explicações durante o estágio que realizei sob sua orientação no Max-Planck Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, Alemanha.

Aos Profs. Fernando Alvarez, Leandro R. Tessler e Francisco das Chagas Marques, pelas inúmeras discussões sobre o tema dos semicondutores amorfos.

Aos Drs. Paulo Santos e Martin Brandt, do MPI-FKF (Stuttgart), e Klaus Eberhardt (Universidade de Stuttgart), pela amizade nos momentos difíceis que passei longe de casa, além das ricas discussões e auxílio nas medidas lá realizadas.

Aos colegas da Unicamp, Antônio Ricardo Zanatta, Fábio Fajardo Tolosa, Marcelo Mulato, Johnny Vilcarromero, Ricardo Campomanes, pela amizade e auxílio nas medidas.

Aos colegas do MPI-FKF, Martin Rosembauer, Dr. David Leach, Pablo Etchegoin, Dr. Martin Chamberlain, Dr. Maureen Reedyck, entre outros pelas conversas e momentos agradáveis juntos.

Aos colegas do Rio de Janeiro, pela amizade além da colaboração em trabalhos. Ao Prof. Fernando L. Freire Jr. (PUC - R.J.) pelas medidas de *Rutherford back scattering*, e *Elastic recoil detection analysis*. Ao Prof. Carlos Achette (COPPE, UFRJ - R.J.), pelas medidas de evolução de hidrogênio.

Ao Prof. Carlos A. Ribeiro, pelas medidas de *Electron microprobe analysis*. Ao Prof. Celso Dalvanzo (IQ-Unicamp), pela utilização do espectrofotômetro na região do infravermelho. Ao Prof. Mauro de Carvalho, pela utilização de um forno para os tratamentos térmicos das amostras de a-Ge:H.

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

À Cláudia dos Reis e Elisabeth Topa, pelos trabalhos de secretaria.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp), ao programa de estágio de curta duração do convênio Capes/DAAD, além do Bundesminister für Forschung und Technologie, pelo apoio financeiro.

Enfim, agradeço a todos aqueles que de alguma forma colaboraram com a elaboração deste trabalho.

Muito obrigado.

Curriculum Vitae

Carlos Frederico de Oliveira Graeff. Rua Coronel Quirino 2151, apto. 62, CEP 13025-003, Campinas, S.P., Brasil. Estado civil: casado, com um filho, Artur Zardin Graeff.

23.02.1968 Nascimento em Ribeirão Preto, S.P., filho do Prof. Dr. Frederico Guilherme Graeff e Heloísa Engracia Gama de Oliveira Graeff.

1986 Ingresso no curso de bacharelado em Física, IFGW-Unicamp, por exame vestibular, sendo o primeiro colocado no referido curso.

1987-1989 Monitor do curso de mecânica clássica do IFGW-Unicamp.

27.08.1988 Casamento com Márcia Sirlene Zardin Graeff.

07.1989 Término do curso de bacharelado em Física.

Ingresso no curso de mestrado em Física, IFGW-Unicamp, bolsista do CNPq. Tema da tese: "Efeitos metaestáveis induzidos por luz no a-Ge:H". Orientador: Prof. Dr. I. Chambouleyron.

03.1991 Defesa da Tese de mestrado em Física. Ingresso no curso de doutorado em Física, IFGW-Unicamp, bolsista da Fapesp.

09.1992-04.1993 Estagiário no Max-Planck-Institut für Festkörperforschung. Bolsista do convênio Capes/DAAD.