

# **Ressonância paramagnética em germânio amorfo hidrogenado e silício microcristalino hidrogenado.**

**Maurício Morais de Lima Jr.**

Orientador: Francisco das Chagas Marques

Banca examinadora

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques (orientador);

Prof. Dr. Israel Jacob Rabin Baumvol – IF/UFRGS

Prof. Dr. Fernando Lázaro Freire Jr. – DF/PUC-RJ

Prof. Dr. Carlos Rettori – DEQ/IFGW/Unicamp

Prof. Dr. Ivan Emílio Chambouleyron DFA/IFGW/Unicamp

Tese apresentada no Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp – para obtenção do título de doutor em física.

Junho de 2002.

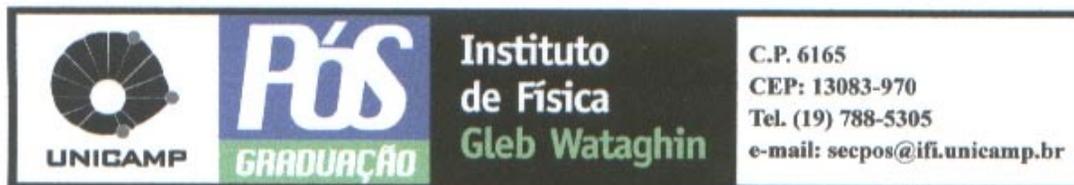
**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW – UNICAMP**

**L628r**

**Lima Júnior, Maurício Morais de**  
**Ressonância paramagnética em germânio amorfo**  
**hidrogenado e silício microcristalino hidrogenado**  
**/ Maurício Morais de Lima Júnior. -- Campinas, SP : [s.n.],**  
**2002.**

**Orientador: Francisco das Chagas Marques.**  
**Tese (doutorado) - Universidade Estadual de**  
**Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.**

**1. Semicondutores amorfos. 2. Filmes semicondutores.**  
**3. Ressonância paramagnética eletrônica. I. Marques,**  
**Francisco das Chagas. II. Universidade Estadual de**  
**Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.**



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE MAURÍCIO MORAIS DE LIMA JÚNIOR – RA 921028 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 03/06/2002.

**COMISSÃO JULGADORA:**

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques (Orientador do Candidato)  
IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Israel Jacob Rabin Baumvol – IF/UFRGS

Prof. Dr. Fernando Lázaro Freire Junior – DF/PUC-RJ

Prof. Dr. Carlos Rettori – DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Ivan Emílio Chambouleyron – DFA/IFGW/UNICAMP

*Dedico este trabalho à minha esposa, Raquel;  
aos meus pais, Maurício e Valone;  
aos meus irmãos Lucas, Catarina e André.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Francisco das Chagas Marques, pela dedicação e paciência demonstradas ao orientar e, acima de tudo, pela sincera amizade desenvolvida ao longo destes anos de trabalho.

A Rodrigo Gribel Lacerda pela ajuda nos momentos difíceis, pela força, pelas inúmeras discussões e pela grande amizade que certamente durará.

Ao prof. Craig Taylor e todo o seu grupo de pesquisa, pela acolhida que me propiciou uma produtiva estada durante meu estágio na *University of Utah*.

Aos demais professores do Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas: Prof. Ivan Chambouleyron, Prof. Fernando Alvarez e Prof. Leandro Tessler, pela amizade, incentivo e colaboração.

Ao prof. Carlos Rettori, pelas discussões sobre ESR e pelo auxílio com as medidas em seu laboratório.

Ao prof. Fernando Lázaro Freire, pelo auxílio nas medidas de concentração de boro.

A todos os amigos e colegas com os quais trabalhei no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas: Fábio D. Origo, Roosevelt Droppa Jr., Daniel Biggeman, Françoise T. Reis, Ana Melva, Carlos Figueroa, Jorge Leon, Cristina T. M. Ribeiro, Florian Burmeister, Johnny Vilcarromero, Peter Hammer, Ricardo Campomanes, Carla Bittencourt, Marcelo Mulato, Antônio R. Zanatta, Carola Iñiguez, Cinthia Piamonteze, Nelson Vitória.

Aos técnicos do laboratório Maria Isabel e Carlos Piacenti, pelo suporte.

Às secretárias Flávia, Lúcia e Cláudia, pela atenção dispensada.

À FAPESP, pelo suporte financeiro.

À comunidade do *Movimento dos Foculares* em Campinas, por ter-me feito sentir sempre em família.

Aos Wolt (Peggy, Terril, Ryan e Phillip), por nos “adotarem” (a mim e a minha esposa) durante o tempo em que vivemos em *Salt Lake City*.

Aos amigos da turma da Física de 1992, com os quais vivi esses longos anos de labuta e de quem guardarei sempre as melhores recordações: Rodrigo, Adílson, Luis Gregório, Daniel Miranda, Paulo Alex, Fabinho, Leonardo, Kleber, Maurício Sercheli, Murilo...

Aos meus amigos cearenses Fúlvio, George e André que, como eu, viveram a experiência de estar “temporariamente radicados” em Campinas.

Aos meus pais que, não obstante todas as dúvidas (e dívidas), permitiram o início desta aventura no longínquo 1992 e por durante todo esse tempo sempre me apoiarem, de longe, inicialmente, e de bem perto, nestes últimos meses.

Aos meus irmãos Lucas, Catarina e André por serem, cada um a sua maneira, motivo de orgulho e incentivo para ir adiante. À Catarina, também, pela paciência com que leu este manuscrito à procura de erros de português.

À Raquel, além de inumeráveis outros motivos, pelo amor sem medida que nunca faltou, principalmente nos momentos em que mais precisei.

Finalmente, a todas as pessoas que de algum modo colaboraram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigado!

## RESUMO

Nesse trabalho de tese, apresentamos, pela primeira vez, medidas de ressonância de spin eletrônico induzida por luz (*light-induced electron spin resonance*, LESR) em a-Ge:H. O sinal obtido foi atribuído à presença de dois diferentes centros associados a: 1) elétrons armadilhados na cauda da banda de condução e 2) buracos armadilhados na cauda da banda de valência. Realizamos, também um estudo da cinética de recombinação desses portadores através da dependência temporal do sinal de LESR. Verificamos que a recombinação ocorre por meio de pares distantes (não geminada) e que o mecanismo é muito similar ao encontrado para a-Si:H. Além disso, estudamos os espectros de ESR e LESR para  $\mu$ c-Si:H. Uma interpretação alternativa para os sinais previamente observados foi proposta. A medida de ESR no escuro foi simulada utilizando um espectro de padrão de pó para um único centro com simetria axial. Os valores dos parâmetros utilizados que melhor simulam a curva experimental são  $g_{\parallel} = 2.0096$  e  $g_{\perp} = 2.0031$ , com uma forma de linha gaussiana de 3 G. Foi sugerido que esse centro, originalmente atribuído a ligações pendentes de silício, esteja na verdade relacionado com defeitos na fase cristalina do material. Para o sinal de LESR, que vem sendo atribuído exclusivamente a elétrons (ou na banda de condução ou presos em caudas de condução), foi encontrado que está possivelmente composto de dois diferentes centros; relacionados com elétrons e buracos presos em caudas de condução e de valência, respectivamente. Finalmente, estudamos uma série de amostras de a-Si:H, preparadas por *rf-co-sputtering*, dopadas com boro. A variação nos valores da energia de ativação e da condutividade à temperatura obtida é similar à conseguida por outras técnicas de preparação. Entretanto, por apresentar uma grande quantidade de ligações pendentes, nosso material necessita de uma incorporação muito superior de boro, a fim de que se obtenha um deslocamento apreciável no nível de Fermi. Por causa disso, a produção de ligações pendentes, devido à dopagem em nossas amostras, não segue o mesmo comportamento que ocorre em filmes de a-Si:H preparados por PECVD. Em vez de estarem associadas à incorporação de impurezas carregadas, as ligações pendentes são criadas, no nosso caso, pela desordem gerada pela introdução de grandes quantidades de boro nas amostras, através de um mecanismo de conversão espontânea de ligações fracas em ligações pendentes.

## ABSTRACT

In this thesis, we present for the first time light-induced electron spin resonance, LESR, measurements in a-Ge:H. The signal consists of two different centers: 1) assigned to electrons trapped in conduction band tails; and 2) holes trapped in valence band tails. We also have performed a recombination kinetics study based on the LESR time response. We have found that the process is mainly due to distant-pair recombination in a way very similar to that one reported for a-Si:H. ESR and LESR measurements were also performed in  $\mu$ c-Si:H. An alternative interpretation for the resultant spectra was given. The signal, which appears in the dark, was reproduced using a powder pattern simulation of a single center with axial symmetry. The values found to the g tensor are  $g_{//} = 2.0096$  e  $g_{\perp} = 2.0031$ . This center seems to be related with defects in the crystal phase instead of dangling bonds (as suggested before). The LESR signal, on the other hand, is explained by a sum of two different centers: 1) related with electrons in conduction band tails; and 2) related with holes in valence band tails. Finally, a series of boron doped hydrogenated amorphous silicon, a-Si:H(B), prepared by *rf-co-sputtering*, was investigated. The variation obtained in the activation energy and room temperature conductivity was about the same reported for samples prepared by other techniques. However, since our sample has a much higher amount of dangling bonds, we need to incorporate a much higher amount of boron, in order to shift the Fermi level noticeable. As a consequence, the production of dangling bonds due to doping does not follow the same trend of PECVD samples. In our case, it is related with the disorder produced by the introduction of the large amount of boron in the network instead of been related with the incorporation of charged impurities.

## CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS

### Trabalhos Publicados

1. F. C. Marques, R. G. Lacerda, M. M. de Lima, Jr. e J. Vilcarromero, *Hard  $\alpha$ -C:H films deposited at high deposition rate*, Thin Solid Films **343&344**, 219 (1999).
2. F. C. Marques, M. M. de Lima, Jr. e P. C. Taylor, *Light Induced Electron Spin Resonance in  $\alpha$ -Ge:H*, Applied Physics Letters **74** (25), 3797 (1999).
3. M. M. de Lima, Jr., R. G. Lacerda, J. Vilcarromero e F. C. Marques, *Coefficient of thermal expansion and elastic modulus of thin films*, Journal of Applied Physics **86** (9), 4936 (1999).
4. F. C. Marques, M. M. de Lima, Jr. e P. C. Taylor, *Optically excited paramagnetic centers in hydrogenated amorphous germanium*, Journal of Non-crystalline Solids **266-269**, 717 (2000).
5. A. R. Zanatta, F. Fajardo, M. Mulato, M. M. de Lima, Jr., F. C. Marques, e I. Chambouleyron, *Rf-sputtered  $\alpha$ -Si:H and  $\alpha$ -Ge:H films: a comparative study*, Asian J. Phys. **9**, 681 (2000).
6. M. M. de Lima, Jr. e F. C. Marques, *Thermomechanical Properties of Hydrogenated Amorphous Silicon and Germanium*, Thin Solid Films **398-399**, 549 (2001).
7. F. C. Marques, M. M. de Lima, Jr. e P. C. Taylor, *Recombination Mechanism of Excess Carriers in Hydrogenated Amorphous Germanium*, Journal of Non-Crystalline Solids **299-302**, 571 (2002).
8. M. M. de Lima, Jr. e F. C. Marques, *On the Doping Mechanism of Boron-doped Hydrogenated Amorphous Silicon Deposited by Rf-Co-Sputtering*, Journal of Non-Crystalline Solids **299-302**, 605 (2002).
9. M. M. de Lima, Jr., P. C. Taylor, S. Morison, A. LeGeune e F. C. Marques, *ESR Observations of Paramagnetic Centers in Intrinsic Hydrogenated Microcrystalline Silicon*, Physical Review B **65**, 235324 (2002).
10. M. M. de Lima, Jr., F. R. L. Freire e F. C. Marques, *Boron Doping of Hydrogenated Amorphous Silicon Prepared by rf-sputtering*, Brazilian Journal of Physics (no prelo).
11. M. M. de Lima, Jr., S. Morison, A. LeGeune, F. C. Marques e P. C. Taylor, *Paramagnetic Centers in Microcrystalline Silicon*, MRS Spring Meeting, 2002 (no prelo).

**Participações em Conferências Internacionais**

1. *International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF)*, de 30 de abril a 4 de maio de 2001, San Diego, Estados Unidos. Apresentação oral.
2. 19<sup>th</sup> *International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors (ICAMS)*, de 27 a 31 de agosto de 2001, Nice, França. Apresentação oral.

## SUMÁRIO

|  |                  |
|--|------------------|
| <b><u>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</u></b>  | <b><u>1</u></b>  |
| <b><u>CAPÍTULO 2 – TÉCNICA DE ESR</u></b>                                    | <b><u>4</u></b>  |
| 2.1 – EFEITO ZEEMAN PARA O ELÉTRON LIVRE                                     | 4                |
| 2.2 – DETALHES DA TÉCNICA DE ESR   | 7                |
| 2.3 – ESR EM SÓLIDOS   | 10               |
| <b><u>CAPÍTULO 3 – CENTROS PARAMAGNÉTICOS EM SÓLIDOS DE SI E GE</u></b>      | <b><u>16</u></b> |
| 3.1 – INTRODUÇÃO   | 16               |
| 3.2 – SI E GE AMORFOS  | 19               |
| 3.2.1 – MATERIAL INTRÍNSECO: LIGAÇÕES PENDENTES                              | 19               |
| 3.2.2 – MATERIAL INTRÍNSECO: LESR  | 22               |
| 3.2.2 – MATERIAL DOPADO  | 24               |
| 3.3 – SI CRISTALINO  | 27               |
| 3.3.1 – DEFEITOS   | 27               |
| 3.3.2 – ELÉTRONS DE CONDUÇÃO   | 30               |
| 3.4 – SI MICROCRISTALINO   | 31               |
| <b><u>CAPÍTULO 4 – MEDIDAS DE ESR E LESR EM <math>\alpha</math>-GE:H</u></b> | <b><u>34</u></b> |
| 4.1 – INTRODUÇÃO   | 34               |
| 4.2 – DETALHES EXPERIMENTAIS   | 34               |
| 4.3 – RESULTADOS   | 35               |
| 4.4 – DISCUSSÃO  | 40               |
| 4.4.1 – IDENTIFICAÇÃO DO SINAL DE LESR                                       | 40               |
| 4.4.2 – CINÉTICA DE RECOMBINAÇÃO   | 45               |
| <b><u>CAPÍTULO 5 – MEDIDAS DE ESR E LESR EM <math>\mu</math>C-SI:H</u></b>   | <b><u>51</u></b> |
| 5.1 – INTRODUÇÃO   | 51               |
| 5.2 – DETALHES EXPERIMENTAIS   | 51               |
| 5.3 – RESULTADOS   | 53               |
| 5.4 – DISCUSSÃO  | 59               |
| 5.4.1 – ESR NO ESCURO  | 59               |
| 5.4.2 – LESR   | 62               |
| <b><u>CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES</u></b>  | <b><u>66</u></b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>APÊNDICE – A-SI:H(B) PREPARADO POR RF-SPUTTERING</b> | <b>67</b> |
| <b>A.1 – INTRODUÇÃO</b>                                 | <b>67</b> |
| <b>A.2 – PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS</b>                     | <b>69</b> |
| <b>A.3 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b>                     | <b>72</b> |
| A.3.1 – CONCENTRAÇÃO DE BORO                            | 72        |
| A.3.2 – CONDUTIVIDADE                                   | 73        |
| A.3.3 – TRANSMISSÃO NO VISÍVEL                          | 75        |
| A.3.4 – PDS   | 77        |
| A.3.5 – FTIR  | 78        |
| <b>A.4 – RESULTADOS</b>                                 | <b>79</b> |
| <b>A.5 – DISCUSSÃO</b>                                  | <b>86</b> |
| <b>REFERÊNCIAS</b>                                      | <b>91</b> |

---

## Capítulo 1 – Introdução

O estudo dos semicondutores é um vastíssimo campo de trabalho, principalmente, por sua extraordinária importância tecnológica. Basta lembrar que o Vale do Silício – localizado no estado norte-americano da Califórnia –, conhecido mundialmente como o principal pólo de alta tecnologia planetário, possui esse nome, porque quase tudo que ali se pesquisa e fabrica utiliza como matéria-prima silício: o semicondutor por excelência. Cristais de silício são utilizados corriqueiramente nas indústrias de microeletrônica e de células solares. Por isso mesmo, ele é, provavelmente, o material mais bem estudado que se conhece. Outros semicondutores como o germânio e o arseneto de gálio (GaAs) cristalinos também têm seu espaço garantido em aplicações comerciais, possuindo boa parte de suas propriedades já bem determinadas desde meados do século passado. A partir do final dos anos 70, cresceu o interesse pelo estudo de semicondutores desordenados, principalmente, o silício amorfo hidrogenado, a-Si:H, com o qual também se demonstrou ser possível fabricar dispositivos eletrônicos. O nicho de mercado dessa classe de semicondutores dá-se, prioritariamente, em aplicações que exigem a utilização de grandes áreas, como é o caso de células solares e, mais recentemente, monitores de tela plana.

No caso particular de células solares, o grande desafio tecnológico é fabricar painéis com a maior eficiência possível e, logicamente, cada vez mais baratos. Entretanto, o uso de a-Si:H em células solares apresenta um problema intrínseco: o valor da banda proibida do material ( $\sim 2$  eV) é superior ao valor considerado ótimo (1,45 eV) para absorção do espectro solar. Com isso, parte da luz solar é perdida, pois fótons com energia inferior ao valor da banda proibida não podem ser absorvidos. Para minimizar essa dificuldade, é possível fabricar células solares compostas por mais de uma camada. Assim, a luz “desperdiçada”, pode ser absorvida por uma segunda camada, cuja banda proibida é inferior à primeira. Dentre os materiais de banda proibida “pequena” que vêm sendo utilizados na fabricação de células solares multicamadas, podemos destacar o germânio amorfo hidrogenado, a-

Ge:H, e o silício microcristalino hidrogenado,  $\mu$ c-Si:H. Ambos possuem banda proibida entre 1,1 e 1,2 eV. Entretanto, ainda não é possível preparar esses materiais com a mesma qualidade obtida para o a-Si:H. Por isso, muito esforço vem sendo desenvolvido no sentido de entender e melhorar as propriedades físicas desses sólidos. No caso particular de a-Ge:H, o Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas (Departamento de Física Aplicada, Instituto de Física “Gleb Wathagin”, Unicamp) tem realizado um trabalho extremamente sistemático no sentido de produzir e estudar materiais à base de a-Ge:H. Basta lembrar que desde 1989 mais de uma dezena de teses e dissertações foram defendidas a respeito do germânio amorfo hidrogenado e suas ligas<sup>1</sup> resultando em boa parte da pesquisa desenvolvida em a-Ge:H disponível na literatura. Dentre as mais importantes contribuições para o entendimento desse material, podemos destacar a obtenção pela primeira vez de a-Ge:H com boas propriedades eletrônicas<sup>2</sup> e o estudo sistemático dos mecanismos de dopagem de a-Ge:H dopados com vários elementos das colunas III e V da tabela periódica.<sup>3</sup>

Nesse contexto, realizamos, neste trabalho de tese, importantes estudos em a-Ge:H,  $\mu$ c-Si:H e a-Si:H. Utilizando a técnica de ressonância de spin eletrônico (*electron spin resonance*, ESR), que permite observar centros paramagnéticos, observamos, pela primeira vez, estados localizados nas caudas das bandas em a-Ge:H e investigamos a cinética de recombinação de portadores armadilhados nesses estados. Ainda a partir de medidas de ESR, a origem microscópica dos sinais paramagnéticos existentes em amostras de  $\mu$ c-Si:H foi discutida. Finalmente, no intuito de observar, por meio de ESR, centros paramagnéticos em filmes de a-Si:H dopados, preparamos uma série de amostras de silício amorfo hidrogenado dopado com boro, a-Si:H(B) e investigamos o mecanismo de criação de defeitos nesses filmes. Os resultados deste trabalho serão discutidos no Apêndice.

De modo a facilitar a leitura desta tese, discutiremos no Capítulo 2 os princípios básicos da técnica de ESR e de sua utilização em sólidos. Será dada ênfase, logicamente, aos conceitos que serão utilizados no decorrer deste manuscrito. O Capítulo 3 contém, basicamente, um apanhado dos resultados encontrados na literatura para as medidas realizadas pela técnica de ESR em silício e germânio amorfos, silício cristalino e silício microcristalino. No Capítulo 4, discutiremos nossas contribuições para o entendimento dos centros paramagnéticos em a-Ge:H e, no Capítulo 5, as observações realizadas em  $\mu$ c-Si:H. Já o Capítulo 6 é um sumário das conclusões obtidas ao longo da tese. Por fim, temos,

ainda o apêndice que concentra as discussões a respeito do estudo de dopagem em  $\alpha$ -Si:H(B).

## Capítulo 2 – Técnica de ESR

### 2.1 – EFEITO ZEEMAN PARA O ELÉTRON LIVRE

Um elétron livre, por ser uma partícula carregada e por ter momento angular de spin,  $\mathbf{S}$ , intrinsecamente associado a ele, apresenta também um momento de dipolo magnético,  $\boldsymbol{\mu}$ , orientado na mesma direção de  $\mathbf{S}$ . A partir da relação de proporcionalidade entre essas duas grandezas, pode-se obter que:

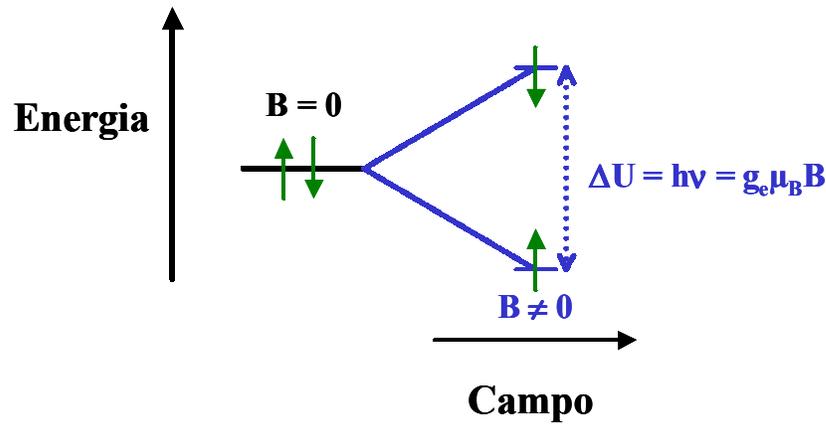
$$\boldsymbol{\mu} = -g_e \mu_B m_S \quad (2.1).$$

Onde  $m_S$  é o número quântico de spin ( $\pm 1/2$ );  $\mu_B$  é o magneto de Bohr; e  $g_e$ , conhecido como fator-g (do elétron), é uma constante adimensional que acopla o momento de dipolo magnético com o momento angular de spin. O valor de  $g_e$  é uma das grandezas físicas conhecidas com maior precisão, valendo:<sup>4</sup>

$$g_e = 2,0023193043737 \quad (82). \quad (2.2).$$

Na ausência de campo magnético, um elétron livre apresenta dois níveis de energia que são degenerados (correspondentes aos dois estados de spin). Na presença de um campo magnético externo,  $\mathbf{B}$ , o dipolo magnético do elétron alinha-se na mesma direção de  $\mathbf{B}$ , podendo assumir orientação paralela ou antiparalela. Nesse caso, os níveis de energia associados ao sistema não são mais degenerados (ver Figura 2.1) e a diferença de energia,  $\Delta U$ , entre os níveis vale:

$$\Delta U = h\nu = g_e \mu_B B \quad (2.3).$$



**Figura 2.1** – Diagrama ilustrativo do efeito Zeeman para o elétron livre. Para campo nulo os níveis de energia relativos a spin para cima e para baixo são degenerados. Para campo diferente de zero, a diferença de energia entre os níveis de energia,  $\Delta U$ , é dada pela Equação 2.3.

Esse fenômeno, conhecido como efeito Zeeman é fundamental para o entendimento do experimento de ESR (*electron spin resonance*, ressonância de spin eletrônico), pois a condição de ressonância magnética ocorre quando se coloca o sistema na presença de fótons de energia  $h\nu$  (tipicamente na região de microondas) coincidente com a diferença de energia induzida pelo campo  $\mathbf{B}$  entre os níveis.

Para um sistema em que há um conjunto de  $N$  elétrons não interagentes na presença do campo externo  $\mathbf{B}$ , podemos utilizar a distribuição de Boltzmann para encontrar uma expressão para a magnetização resultante,  $M$ .<sup>5</sup>

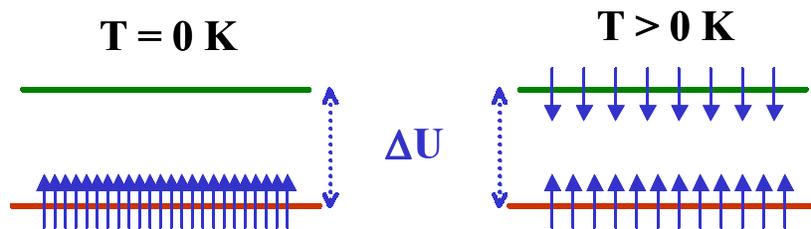
$$M = \frac{Ng_e\mu_B}{2} \left( \frac{\exp(\Delta U / 2k_0T) - \exp(-\Delta U / 2k_0T)}{\exp(\Delta U / 2k_0T) + \exp(-\Delta U / 2k_0T)} \right) \quad (2.4).$$

Onde  $k_0$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura de equilíbrio do sistema. Como para a maior parte dos experimentos de ESR estamos no limite onde  $2K_0T \gg \Delta U$ , teremos que  $M \cong N(g_e\mu_B)^2 B / 4k_0T$ . Ou ainda, a susceptibilidade magnética,  $\chi = M/H$ , é aproximadamente:<sup>5</sup>

$$\chi \cong \frac{N\mu_0(g_e\mu_B)^2}{4k_0T} = \frac{C}{T} \quad (2.5).$$

Onde  $\mu_0$  é permissividade magnética do vácuo e  $C \equiv N\mu_0(g_e\mu_B)^2/4k_0$ . A Equação 2.5 é conhecida como lei de Curie e prevê uma dependência para a susceptibilidade magnética inversa com a temperatura para valores relativamente altos de temperatura ( $2K_0T \gg \Delta U$ ). A Figura 2.2 ilustra as diferenças entre as populações com spin para cima e spin para baixo para situação de  $T = 0$  K e  $T \neq 0$  K.

O balanço entre as populações com spin para cima e spin para baixo pode ser perturbado, uma vez que transições entre esses dois estados podem ser estimuladas pela absorção de fótons. A probabilidade de absorção dos fótons está então relacionada à diferença entre as populações de cada estado e, conseqüentemente, à magnetização resultante. Em sólidos, um dos mais importantes mecanismos de relaxação de spins para o estado de menor energia é denominado relaxação spin-rede. Nesse caso, geralmente o elétron relaxa para um estado de spin de menor energia através da criação de um fônon (processo direto) ou através do espalhamento inelástico de um fônon já existente (processo Raman). Esse mecanismo é, então, caracterizado por uma constante de tempo,  $\tau_1$ , conhecida como tempo de relaxação spin-rede. Assim, a variação na diferença de populações,  $\delta(\Delta N)$ , provocada pela absorção de fótons pode ser escrita em função do tempo como sendo:<sup>6</sup>



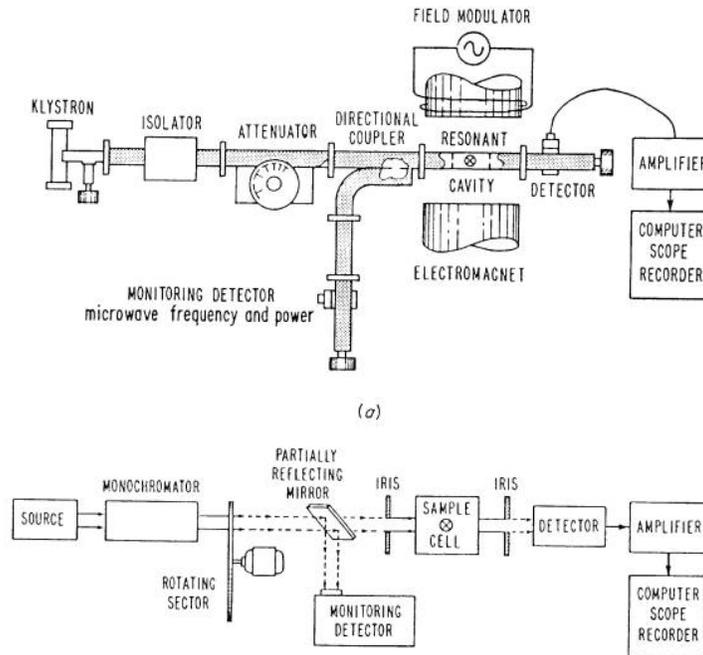
**Figura 2.2** – Diagrama ilustrativo de uma população de  $N$  elétrons não interagentes. Todos os elétrons encontram-se no nível de menor energia (spin para cima) a 0 K. Para temperaturas superiores, a população de elétrons em cada um dos estados é dada por uma distribuição de Boltzmann, implicando em uma magnetização,  $M$ , dada pela Equação 2.4 e uma susceptibilidade magnética,  $\chi$ , dada de acordo com a Equação 2.5.

$$\delta(\Delta N) \propto \exp[-(t - t_0)/\tau_1] \quad (2.6).$$

Onde  $t_0$  é o instante no qual a excitação foi extinta. Em um experimento de ESR,  $\tau_1$  está claramente conectado com a taxa na qual a potência de microondas consegue ser absorvida e dissipada. De modo geral, espera-se que a potência de microondas utilizada em um experimento de ESR seja pequena o suficiente para não alterar significativamente a diferença de populações. A quantidade de potência que pode ser aplicada depende do mecanismo de retorno dos spins para o estado de mínima energia. Caso a potência seja demasiada, passa-se a um regime de saturação, no qual a diferença entre as populações é reduzida porque os spins promovidos ao nível de maior energia não relaxam. Além disso, em determinados sistemas,  $\tau_1$  pode também determinar a largura de linha da ressonância. Isso, porque o produto entre a incerteza na energia dos níveis e o tempo de vida é da ordem de  $\hbar$  (princípio da incerteza).

## 2.2 – DETALHES DA TÉCNICA DE ESR

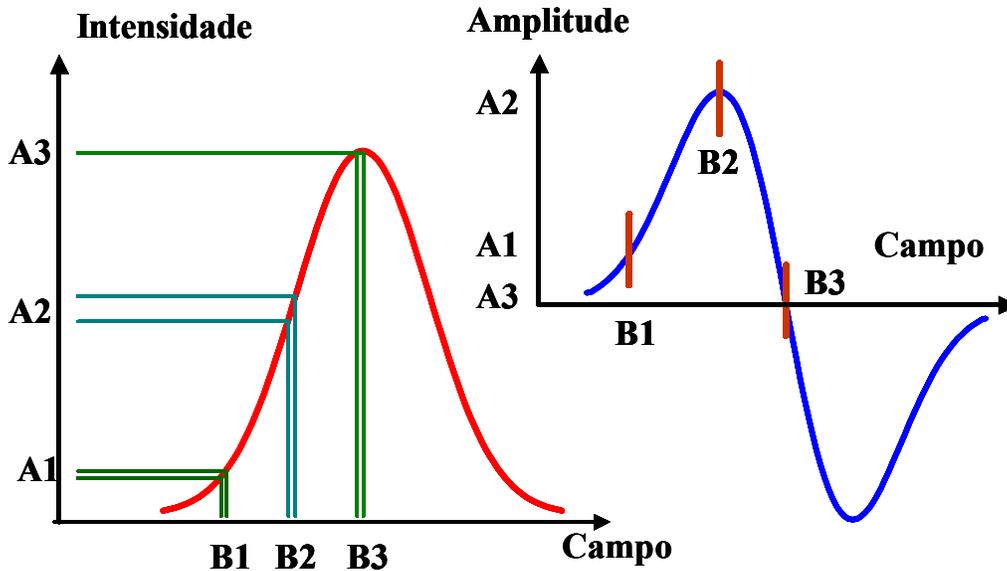
A Figura 2.3 traz um diagrama ilustrativo de um sistema de ESR e o compara com um diagrama bem conhecido de um espectrômetro de absorção óptica, sugerindo por analogia a função de cada um de seus componentes.<sup>7</sup> Do mesmo modo que em um sistema óptico é necessária uma fonte de luz; em um sistema de ESR, necessita-se de uma fonte de microondas que geralmente é uma válvula do tipo *klystron*. Após a seleção da frequência de microondas a ser utilizada, a radiação passa por um atenuador para que seja possível ter controle sobre a potência. Antes de atingir a amostra, parte da radiação é utilizada para monitoramento (medição da frequência e potência, por exemplo). A amostra encontra-se em uma cavidade ressonante, cuja geometria é apropriada para manter uma onda estacionária em seu interior. Finalmente, há uma bobina que permite a aplicação de um campo magnético controlado sobre a amostra. Além disso, em um experimento de ESR, normalmente o detector é calibrado em condições nas quais, mesmo para altos valores de potência, a absorção é nula (campo zero, por exemplo). Nesse caso, aplicam-se microondas na cavidade ressonante de modo que a potência refletida (ou transmitida, dependendo do modo de detecção) produza um valor conhecido de corrente no detector. Quando houver



**Figura 2.3** – Esquema comparativo entre um equipamento de ESR e um espectrômetro de transmissão óptica (ref. 7). A função dos vários componentes está descrita no texto.

ressonância, parte da radiação será absorvida e logicamente a alteração na potência refletida (transmitida) provocará um novo valor de corrente no detector. O detector normalmente utilizado é um diodo de silício cujo valor de corrente é proporcional à raiz quadrada da potência. Uma descrição bem mais detalhada de um sistema de ESR pode ser encontrada na referência 7.

Nos dias de hoje, a maior parte dos experimentos de ESR é feita mantendo-se a frequência de microondas constante e varrendo-se o campo magnético até que se obtenha a condição de ressonância. Além disso, ao invés de um campo magnético estático, utiliza-se um campo modulado com frequência de modulação tipicamente igual a 100 kHz. A amplitude de modulação é um parâmetro muito importante e normalmente é escolhida para ser uma fração da largura da linha observada, a fim de não deformá-la. Existem diversos tipos de cavidade que podem ser utilizadas em um experimento de ESR, mas aquela mais utilizada é certamente a de frequência  $\sim 9,5$  GHz, conhecida pelo nome de banda X. Para essa cavidade, no caso de um elétron livre, o campo magnético no qual se obtém ressonância é  $\sim 3400$  G (ver Equação 2.3). O uso de modulação na medida de ESR tem como principal vantagem o aumento da sensibilidade, pois possibilita detecção de sinais



**Figura 2.4** – (a) Ilustração de um espectro de ESR do tipo gaussiano. (b) Espectro da derivada da absorção ilustrada na parte (a). Nesse caso, o sinal registrado é proporcional à amplitude de oscilação da resposta do detector para um determinado campo central (B1, B2 ou B3, por exemplo). Para uma amplitude de modulação constante, a amplitude da resposta é máxima quando a derivada da curva de absorção é máxima (A2) e vale zero para o máximo da curva de absorção.

que variam apenas com a mesma frequência e fase da modulação aplicada, eliminando várias contribuições para o ruído. Por outro lado, o sinal obtido usando esse método corresponde à derivada do espectro de absorção como ilustrado na Figura 2.4. É possível observar que ao varrermos o campo magnético sobre um determinado pico de absorção e olharmos para a amplitude da resposta do detector, teremos um máximo de resposta quando a derivada for máxima. Já na região do pico de absorção, a resposta será nula (derivada zero).

A maior parte dos experimentos de ESR é realizada em sistemas nos quais existe interação dos elétrons com o meio, ou seja, os elétrons não podem ser considerados livres. Por isso, o valor medido experimentalmente para o fator  $g$  geralmente apresenta um desvio em relação ao valor de  $g_e$ . Com isso, a Equação 2.3 é reescrita para ficar com a forma:

$$\Delta U = h\nu = g\mu_B B \quad (2.7).$$

Onde  $g \neq g_e$  devido às diversas interações que podem ocorrer. No caso de sólidos, em particular, o fator  $g$  pode depender da orientação do campo magnético e ele é melhor descrito como um tensor, como discutiremos mais adiante. Por hora, é interessante ressaltar que através da medida do campo magnético no qual o sinal de derivada do espectro de absorção vale zero é possível encontrar o valor do fator  $g$  efetivo para o centro paramagnético observado, desde que a frequência utilizada seja conhecida. Além disso, outras características importantes na medida de ESR são a forma e a largura de linha. No caso de espectros de derivada, costuma-se definir a largura de linha como sendo a largura entre os picos de máximo e de mínimo da curva obtida,  $\Delta B_{pp}$ . Finalmente, a forma da linha pode ser: 1) lorentziana, caso os sítios paramagnéticos medidos sejam homogêneos, nesse caso a largura de linha está normalmente relacionada com os tempos de relaxação; 2) gaussiana, caso os sítios paramagnéticos envolvidos difiram levemente uns dos outros (alargamento inhomogêneo); ou 3) uma mistura de ambas, caso os efeitos de alargamento inhomogêneo e homogêneo sejam comparáveis.

### 2.3 – ESR EM SÓLIDOS

A espectroscopia de ESR permite o estudo de uma vasta gama de propriedades em sólidos. Entretanto, esse experimento pode ser extremamente dependente da orientação do campo magnético aplicado em relação à amostra, principalmente para o caso de cristais. Como já havíamos mencionado, o fator  $g$  efetivo para um determinado centro paramagnético difere daquele do elétron livre devido a interações com o meio em que se encontra. O campo magnético sofrido pelo centro paramagnético a ser estudado pode ter contribuições locais que se somam vetorialmente ao campo magnético externo. Outra possibilidade para desvios no valor de  $g$  de um determinado centro em relação ao valor encontrado para o elétron livre é a interação spin-órbita. Nela o campo magnético provocado pelo momento angular de spin interage com uma componente do campo magnético provocado pelo momento de dipolo associado ao momento angular orbital do elétron em questão. Com isso, o campo magnético que efetivamente provoca a quebra de degenerescência dos níveis de energia é diferente do campo externo aplicado. Essa diferença aparece no valor observado para o fator  $g$ . Em um sólido anisotrópico, essas

interações, logicamente, dependem da orientação, fazendo com que o fator  $g$  também apresente anisotropia. Desse modo, normalmente descreve-se o fator  $g$  efetivo de um sólido como um tensor, ou seja, a Equação 2.7 pode ser reescrita no caso de um sólido como sendo:<sup>7</sup>

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{B}^T \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{S} \quad (2.8),$$

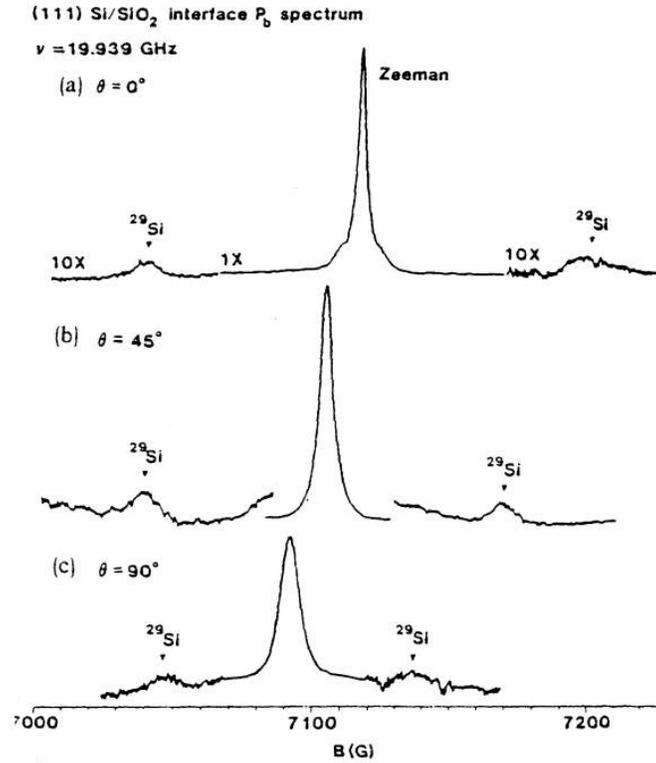
ou

$$\hat{H} = \mu_B [B_x \quad B_y \quad B_z] \cdot \begin{bmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (2.9).$$

Onde  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano,  $\hat{S}$  é o operador momento angular de spin e  $\mathbf{g}$  é um tensor que em geral segue a anisotropia do centro paramagnético em questão. Em princípio, o tensor  $g$  pode ser diagonalizado (como mostrado na Equação 2.9) e serão necessárias as três componentes,  $g_x$ ,  $g_y$  e  $g_z$ , para descrevê-lo. Por outro lado, em um sólido isotrópico todas as componentes de  $g$  são iguais e pode-se descrever o fator  $g$  com apenas um parâmetro,  $g_0$ . Um caso particular de simetria que gostaríamos de discutir a partir de agora é chamado de simetria axial. Nesse caso, o centro paramagnético em questão é anisotrópico, porém possui um plano de simetria, de modo que duas componentes do tensor  $\mathbf{g}$  são iguais. Logo, podemos definir  $g_{\perp} \equiv g_x = g_y$  e  $g_{\parallel} = g_z$  o que implica em reescrever a Equação 2.8 como:<sup>7</sup>

$$\hat{H} = \mu_B [g_{\perp} (B_x \hat{S}_x + B_y \hat{S}_y) + g_{\parallel} B_z \hat{S}_z] \quad (2.10).$$

A Figura 2.5 mostra um resultado experimental que ilustra como o sinal de ESR pode depender da orientação do campo magnético  $\mathbf{B}$  relativo à amostra, para um caso onde temos simetria axial.<sup>8</sup> Os centros paramagnéticos apresentados nessa figura são chamados de  $P_b$  e ocorrem em interfaces de Si cristalino (orientação  $\langle 111 \rangle$ ) passivadas com  $\text{SiO}_2$ . Algumas das ligações nessa superfície não se completam e a presença de um elétron desemparelhado nessas ligações pendentes possibilita sua observação por ESR. Como nesse



**Figura 2.5** – Espectro de um centro paramagnético com simetria axial (ref.8). O centro em questão é usualmente denominado centro  $P_b$  e ocorre na interface entre Si  $\langle 111 \rangle$  e  $\text{SiO}_2$ . É possível observar o deslocamento no espectro para medidas feitas com diferentes orientações do campo magnético em relação à superfície da amostra: (a)  $\theta = 0^\circ$ , (b)  $\theta = 45^\circ$  e (c)  $\theta = 90^\circ$ . Os dois picos satélites que ocorrem em todos os espectros devem-se a estrutura hiperfina associada ao isótopo  $^{29}\text{Si}$ .

caso tem-se um monocristal, as diferentes orientações são obtidas simplesmente rodando a posição da amostra em relação ao campo magnético externo aplicado. O fator  $g$  efetivo para uma direção arbitrária que forme um ângulo  $\theta$  com o eixo de simetria do centro paramagnético é então dado por:<sup>7</sup>

$$g = [g_{\perp}^2 \sin^2(\theta) + g_{\parallel}^2 \cos^2(\theta)]^{1/2} \quad (2.11).$$

Assim, conhecendo a dependência angular do valor de  $g$ , pode-se encontrar os parâmetros do tensor  $\mathbf{g}$ . Nesse experimento em particular, foram obtidos  $g_{\perp} = 2,0080$  e  $g_{\parallel} = 2,0011$ . A Figura 2.5 mostra ainda dois picos laterais que ocorrem devido à interação do spin dos

elétrons do centro  $P_b$  com o spin do núcleo dos isótopos de  $^{29}\text{Si}$  presentes no material. Esse efeito conhecido como interação hiperfina será discutido em maiores detalhes mais adiante.

Alguns sólidos, como os materiais policristalinos, apresentam regiões nas quais suas propriedades (incluindo de simetria) são muito parecidas com o seu correspondente monocristal, entretanto, cada região encontra-se orientada de maneira completamente aleatória em relação às outras. Assim, ao aplicarmos um campo magnético nesses sistemas haverá centros paramagnéticos orientados em todas as direções possíveis em relação a  $\mathbf{B}$ . Com isso, o espectro de ESR se estenderá por toda a faixa de campos determinada pelos parâmetros do tensor  $g$ . No caso particular de simetria axial, o espectro varia entre  $B_{\perp}$  (campo correspondente a  $g_{\perp}$ ) e  $B_{\parallel}$  (correspondente a  $g_{\parallel}$ ). Dessa forma, atendo-nos ainda à simetria axial, a partir da Equação 2.11 é possível escrever uma relação entre um campo magnético aleatório e os parâmetros do tensor  $g$ :<sup>7</sup>

$$B = \frac{h\nu}{\mu_B} [g_{\perp}^2 - (g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2) \cos^2 \theta]^{-1/2} \quad (2.12).$$

Com isso e assumindo que todas as possíveis orientações para o eixo de simetria dos centros paramagnéticos têm a mesma probabilidade de ocorrer; é possível, com um pouco de álgebra, encontrar uma Equação para descrever o espectro de ESR esperado para toda a faixa entre  $B_{\perp}$  e  $B_{\parallel}$ :<sup>7</sup>

$$I(B) \propto \left( \frac{h\nu}{\mu_B} \right)^2 \frac{1}{B^3 |(g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2) \cos \theta|} \quad (2.13).$$

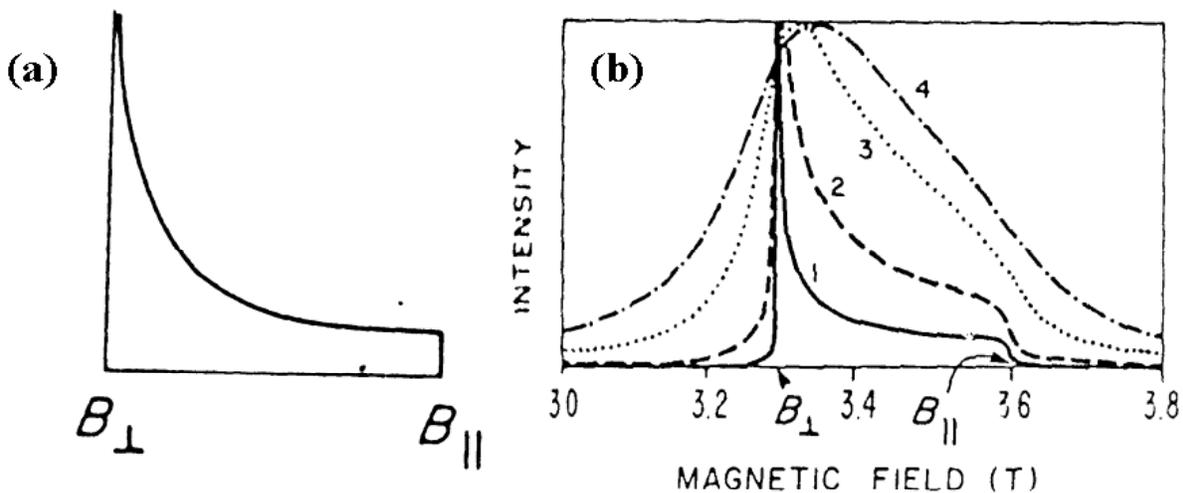
Onde  $I(B)$  é a intensidade do sinal de ESR observado para um sistema como esse. Como a relação entre  $B$  e  $\theta$  é dada pela Equação 2.12, é possível fazer um gráfico (Figura 2.6(a)) ilustrando a variação de  $I(B)$  em função de  $B$ . É interessante notar que para  $B = B_{\perp}$  e  $\theta = \pi/2$ ,  $I(B)$  diverge. Isso ocorre porque até agora não foi levado em consideração nenhum valor para a largura de linha de cada um dos centros envolvidos. A Figura 2.6(b) mostra resultados de simulações para o espectro de absorção para diferentes valores de

alargamento das linhas. Com isso, fica evidente que os parâmetros que descrevem o tensor  $\mathbf{g}$ , em um material que se comporta dessa maneira, podem ser obtidos a partir de simulações desse tipo, conhecidas como espectro de padrão de pó.

Até o momento, consideramos apenas a interação do campo magnético externo com o momento de dipolo magnético gerado pelo spin eletrônico. Entretanto, gostaríamos de mencionar agora a possibilidade, muitas vezes não desprezível, de interação do momento angular de spin eletrônico com o spin nuclear do átomo ao qual o elétron está associado. Nesse caso, adiciona-se um outro termo ao hamiltoniano do sistema, denominado interação hiperfina:

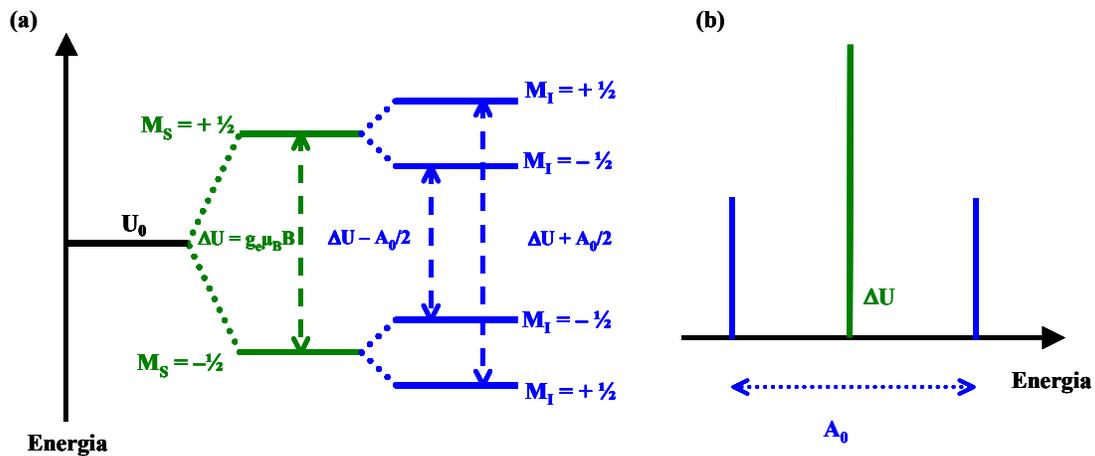
$$\hat{H} = \hat{H}_{Zeeman} + \hat{H}_{hf} = \mu_B \mathbf{B}^T \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (2.14).$$

Onde  $\hat{\mathbf{I}}$  é o operador de spin nuclear e  $\mathbf{A}$  é o tensor hiperfino. Logicamente, os elementos de  $\mathbf{A}$  dependem da função de onda dos elétrons desemparelhados e de parâmetros atômicos que determinam o acoplamento entre o elétron em um determinado orbital e o núcleo do átomo envolvido. Qualquer efeito de estrutura hiperfina, portanto, necessita de um certo caráter s no orbital onde se encontra o elétron, caso contrário, a função de onda seria nula



**Figura 2.6** – (a) Simulação de um espectro de padrão de pó para um centro idealizado (alargamento nulo) com simetria axial ( $g_{\perp} > g_{\parallel}$ ). (b) Simulação de espectro de padrão de pó convoluído com uma forma de linha lorentziana de larguras 0,1(1); 1,0 (2); 5,0 (3); e 10 mT (4).

no núcleo. A Figura 2.7 ilustra a interação de um elétron livre com um núcleo de spin  $\frac{1}{2}$  para o caso em que o tensor  $\mathbf{A}$  é simétrico. Como havíamos mencionado anteriormente, os picos satélites que aparecem na Figura 2.5 são resultados da interação hiperfina dos elétrons com núcleos dos isótopos  $^{29}\text{Si}$  que têm uma abundância natural de 4,7%.



**Figura 2.7**– (a) Esquema ilustrando os níveis de energia para um elétron na ausência de campo magnético; após a quebra de degenerescência devido à presença de um campo externo e devido à interação com um núcleo com spin  $\frac{1}{2}$ . As várias transições possíveis estão representadas pelas setas pontilhadas, respeitando as regras de seleção  $\Delta M_S = \pm 1$  e  $\Delta M_I = 0$ . (b) Espectro correspondente às transições mencionadas na parte (a). A separação entre os níveis devido à estrutura hiperfina vale  $A_0$ , para o caso de um tensor  $\mathbf{A}$  simétrico.

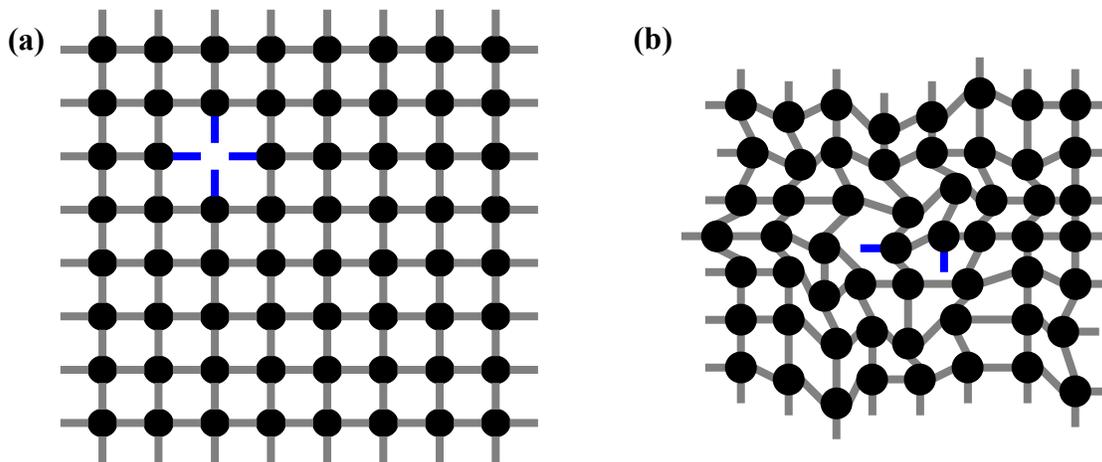
## Capítulo 3 – Centros Paramagnéticos em Sólidos de Si e Ge

### 3.1 – INTRODUÇÃO

Silício e germânio são átomos da coluna IV da tabela periódica e, portanto, possuem quatro elétrons de valência. Por isso, esses átomos, ao constituir um sólido, geralmente realizam quatro ligações formadas por orbitais hibridizados  $sp^3$ . Na fase cristalina, que é o estado de menor energia para o sistema, o sólido apresenta simetria translacional, também chamado de ordem de longo alcance. Em outras palavras, a estrutura é periódica e é possível utilizar essa propriedade do sistema para descrever diversas características do sólido. No caso de semicondutores cristalinos, isso é de particular importância porque a simetria translacional é central na teoria que os descreve. Por exemplo, o teorema de Bloch, que é uma consequência direta da periodicidade, permite tratar elétrons e buracos como funções de onda estendidas, cujo momento é um estado quântico bem definido. Da mesma forma, as vibrações da rede são descritas a partir da simetria do cristal.

Já no caso do material amorfo, a desordem no arranjo dos átomos (que quebra a simetria translacional) é a principal característica que os distingue de seus similares cristalinos. Por isso, uma abordagem completamente diferente se faz necessária. Esses materiais precisam ser descritos com base nas ligações químicas entre os átomos com uma ênfase muito maior nas interações de curto alcance. Por outro lado, os materiais amorfos não são completamente desordenados: as ligações covalentes de silício ou germânio são praticamente iguais tanto no caso cristalino como no caso amorfo e cada átomo tem quatro outros átomos como vizinhos. A desordem dá-se principalmente por pequenos desvios aleatórios nos ângulos de ligação, causando alargamento na distribuição dos estados eletrônicos e a localização de elétrons e buracos, além de espalhamento nos portadores envolvidos no transporte.

A Figura 3.1 ilustra as diferenças estruturais entre um sólido cristalino e um amorfo. Por simplicidade, a figura apresenta apenas uma situação bidimensional. Na Figura 3.1 (a) temos um diagrama representando uma rede cristalina na qual os átomos realizam quatro ligações. A figura tenta realçar a equivalência entre os diversos sítios devido à periodicidade da rede. Além disso, está ilustrado na Figura 3.1 (a) um defeito típico de materiais cristalinos: a vacância, que é a ausência de um átomo da rede deixando quatro ligações pendentes (em azul). A Figura 3.1 (b) ilustra de maneira esquemática o equivalente amorfo do sólido cristalino da Figura 3.1 (a). É interessante notar que os átomos no correspondente amorfo também realizam quatro ligações, embora os ângulos e comprimentos das ligações não sejam mais os mesmos. No caso real de uma rede de silício amorfo, por exemplo, a variação no comprimento de ligação é de cerca de 1% e o ângulo de ligação varia cerca de  $10^\circ$ . Entretanto, em média, comprimento e ângulo de ligação são os mesmos apresentados na estrutura cristalina.<sup>9</sup> Devido à desordem estrutural, cerca de 1% das ligações tipicamente não chega a se formar, dando origem ao principal defeito em silício ou germânio amorfos: a ligação pendente, DB, que também está representada em azul na Figura 3.1 (b).

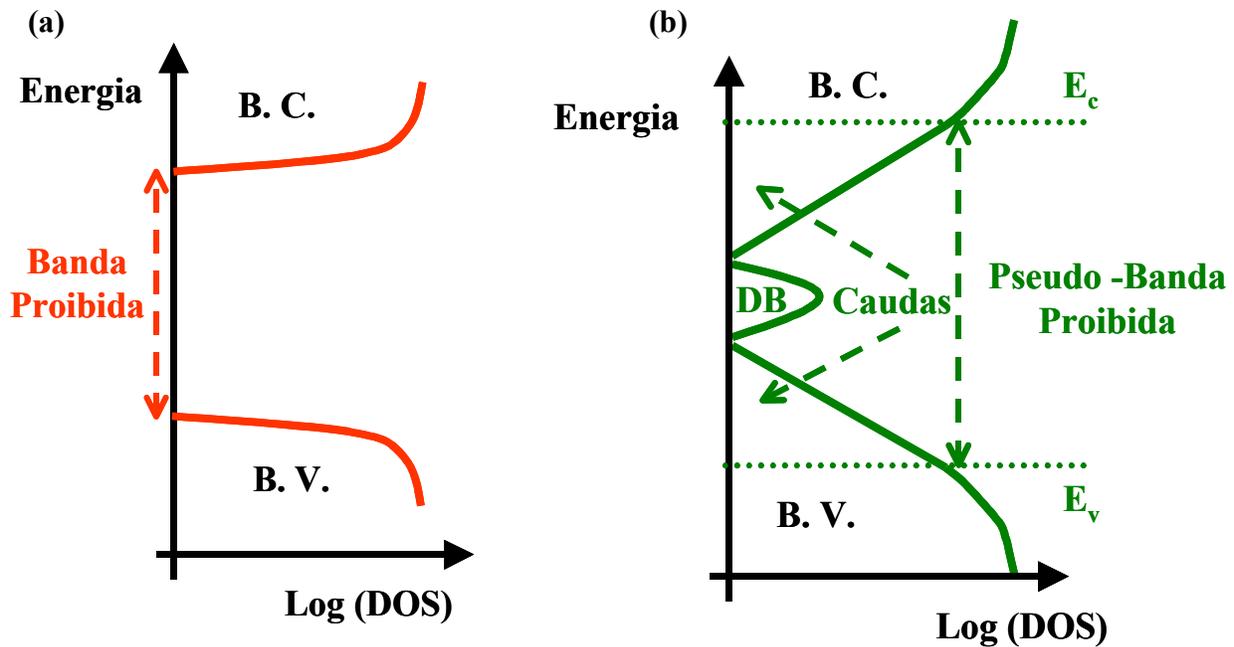


**Figura 3.1** –Esquema ilustrativo de uma rede bidimensional cristalina (a) e amorfa (b). Neste esquema, os átomos realizam quatro ligações e é possível observar que os comprimentos e ângulos de ligação são sempre os mesmos para qualquer átomo na rede cristalina (a), enquanto a rede amorfa (b) apresenta desordem estrutural, na qual os comprimentos e os ângulos de ligação diferem de átomo para átomo. Na figura, estão ilustrados dois defeitos característicos desses sistemas: a vacância, decorrente da ausência de um átomo na rede cristalina (a); e ligações pendentes que ocorrem na rede amorfa (b) quando uma ligação não se completa. É importante ressaltar que nesta ilustração os desvios nos ângulos e comprimentos de ligação estão exagerados.

Essas diferenças estruturais entre os sólidos cristalinos e amorfos se refletem nas propriedades eletrônicas desses materiais. A Figura 3.2 mostra uma comparação entre a densidade de estados eletrônicos de silício ou germânio cristalinos (a) com seus equivalentes amorfos (b). O material cristalino apresenta duas regiões de estados eletrônicos permitidos, a banda de valência (totalmente preenchida à temperatura 0 K) e a banda de condução (totalmente vazia a 0 K) – ambas caracterizadas por estados cujas funções de onda são estendidas. Além disso, em primeira aproximação, a região entre as duas bandas não apresenta estados eletrônicos permitidos (banda proibida). Na verdade, os defeitos estruturais típicos de um material cristalino, como as vacâncias, apresentam estados eletrônicos localizados no interior da banda proibida; entretanto, a sua densidade de estados é muito baixa.

Por outro lado, no caso amorfo, a existência de desordem (desvios nos ângulos e comprimentos de ligação) leva ao surgimento de estados localizados.<sup>10</sup> Estes estados localizados apresentam-se na forma de caudas exponenciais que aparecem nas bandas de condução e de valência. Mesmo assim, é possível definir uma (pseudo) banda proibida utilizando as bordas de mobilidade – que separam estados estendidos de estados localizados – em cada uma das bandas (ver Figura 3.2(b)). Além disso, a presença de ligações pendentes – por estarem relacionadas a estados não ligantes – introduz estados próximos ao centro da banda proibida. Essa banda de defeitos pode ser tremendamente reduzida através da introdução de hidrogênio na rede, melhorando as propriedades eletrônicas dos filmes e permitindo a sua utilização na fabricação de dispositivos eletro-eletrônicos.

Os estados eletrônicos descritos acima (ligações pendentes, estados de cauda, etc.), tanto em materiais amorfos como cristalinos, podem apresentar elétrons desemparelhados e, portanto, constituir centros paramagnéticos. Nas próximas seções, discutiremos em detalhes a presença desses centros e os seus sinais característicos quando detectados pela técnica de ESR, tanto em materiais amorfos, como em cristalinos.



**Figura 3.2** – Esquema ilustrativo da densidade de estados para um sólido semiconductor de Si ou Ge cristalino (a) e um seu respectivo amorfo (b). Os estados eletrônicos introduzidos pela desordem (caudas) e pelas ligações pendentes, assim como a presença das bordas de mobilidade que separam os estados estendidos dos estados localizados, estão indicados na figura.

### 3.2 – SI E GE AMORFOS

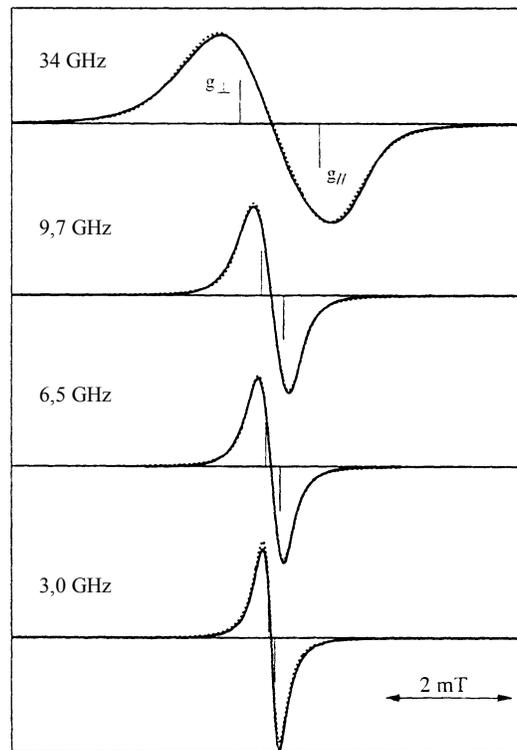
#### 3.2.1 – MATERIAL INTRÍNSECO: LIGAÇÕES PENDENTES

Em amostras intrínsecas, geralmente observa-se um sinal de ESR associado à presença de ligações pendentes de Si ou Ge que, dependendo de seu estado de carga, podem ser centros paramagnéticos. Em amostras não intencionalmente dopadas, o nível de Fermi encontra-se próximo ao meio da banda proibida e os estados correspondentes às ligações pendentes – situados nessa região de energia – encontram-se populados, cada um, apenas com um elétron, o que os torna, conseqüentemente, paramagnéticos. Isso ocorre devido ao valor positivo da energia de correlação para esses defeitos. Em outras palavras: não é vantagem do ponto de vista energético popular duplamente os estados com energia mais baixa por causa do termo de repulsão coulombiana. Assim, na situação em que a ligação pendente é paramagnética, diz-se que ela encontra-se em seu estado neutro ( $DB^0$ ),\*

\* A sigla DB vem do inglês *dangling bonds* e o superescrito “0” indica o estado de carga neutro.

pois o átomo de Si ou Ge em questão permanece com os quatro elétrons de valência – três formando ligações com outros átomos de silício (germânio) e o quarto na ligação pendente.

Esse centro paramagnético é muito bem estudado no a-Si:H e apresenta um valor  $g_0 = 2,0055(5)$  com forma de linha aproximadamente lorentziana e largura pico-a-pico,  $\Delta B_{pp}$ , de cerca de 7 G (para cavidade com frequência de microondas  $\sim 9,5$  GHz, à temperatura ambiente).<sup>11</sup> Recentemente, foi possível atribuir a leve assimetria presente na sua forma de linha à existência de simetria axial no centro  $DB^0$ . Utilizando uma simulação para diagrama de pó (como discutido na Seção 2.3), encontrou-se valores de  $g_{//} = 2,0039(5)$  e  $g_{\perp} = 2,0065(5)$ .<sup>12</sup> A Figura 3.3, publicada (Ref. 12), mostra uma excelente concordância entre os resultados experimentais e as simulações utilizando os parâmetros mencionados acima, para diferentes frequências de microondas. É importante salientar que a presença de anisotropia em um centro relacionado a um material amorfo (isotrópico, do ponto de vista

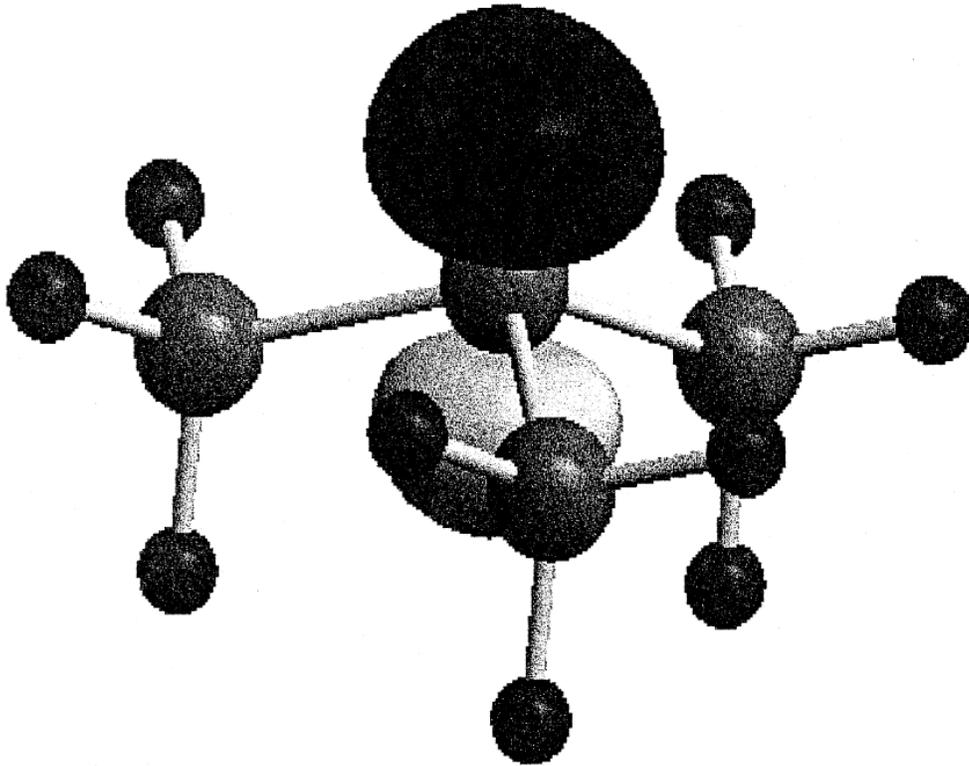


**Figura 3.3** – Espectro experimental do centro  $DB^0$  em a-Si:H (ref. 12) obtido em cavidades de diferentes frequências. As linhas pontilhadas representam o resultado de uma simulação para espectro de padrão de pó de um centro com simetria axial cujos parâmetros para o tensor  $g$  valem  $g_{//} = 2,0039$  e  $g_{\perp} = 2,0065$ .

macroscópico) não deve ser considerada uma surpresa. Nesse caso, o fator determinante é a estrutura local em torno do centro paramagnético que, mesmo em um material amorfo, pode ser anisotrópica. De fato, Umeda *et al.*<sup>12</sup> observaram que a ligação pendente de Si tem um caráter predominantemente de orbital p. A Figura 3.4 é uma simulação de uma ligação pendente em uma molécula de  $-\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$  e ilustra bem essa situação.<sup>13</sup>

O centro  $\text{DB}^0$  no  $\alpha$ -Ge:H, embora um pouco menos estudado que no  $\alpha$ -Si:H, também tem seus parâmetros bem caracterizados:  $g_0 = 2,02(1)$  e  $\Delta B_{pp} \sim 40$  G (banda X). Além disso, embora esse centro também seja levemente assimétrico, até hoje não foram determinados experimentalmente valores precisos para o tensor  $g$  (e conseqüentemente o tipo de assimetria), provavelmente, devido a maior largura de linha quando comparada à do  $\alpha$ -Si:H.

Tipicamente, a densidade de ligações pendentes em filmes de  $\alpha$ -Si:H no estado-da-arte é inferior a  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . No entanto, um número adicional de defeitos ( $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) pode



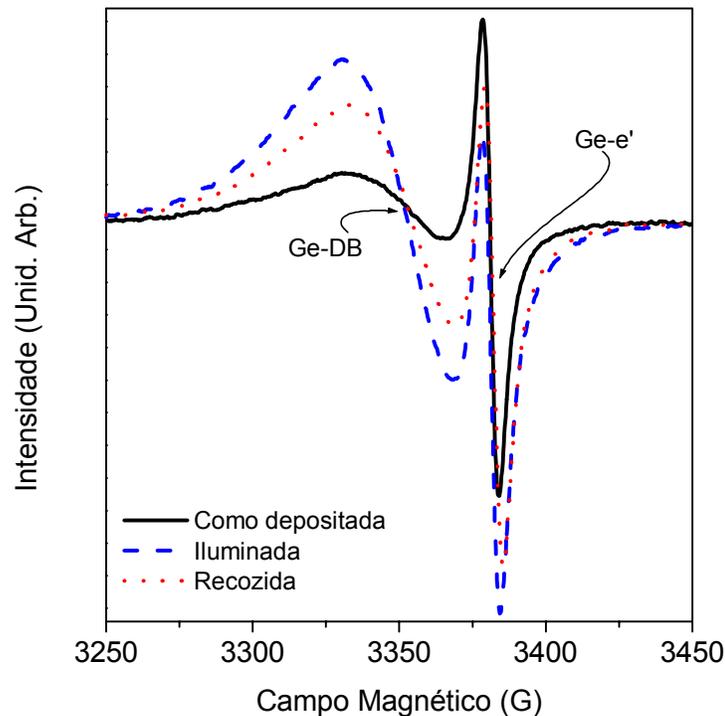
**Figura 3.4** – Simulação de uma ligação pendente de Si para uma molécula de  $-\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$ . A ligação pendente possui um caráter predominantemente de um orbital p. As nove esferas menores, que aparecem na extremidade da figura, correspondem a átomos de hidrogênio; as outras quatro esferas indicam os átomos de silício; e o alteres representam a ligação pendente.

ser criado através de iluminação com energia próxima à da banda proibida do material ( $\sim 2$  eV). Recozendo-se a amostra por cerca de 30 min a uma temperatura de cerca de 150 °C, o número efeito de defeitos retorna ao original.<sup>14</sup> Esse fenômeno de metaestabilidade é conhecido como efeito Staebler-Wronski e é responsável pela degradação das propriedades eletrônicas de células solares fabricadas com a-Si:H após forte iluminação.

No caso do a-Ge:H, o efeito Staebler-Wronski não foi suficientemente estudado. Apenas em um trabalho realizado no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas da Unicamp, foram observadas mudanças na fotocondutividade do a-Ge:H após iluminação prolongada da amostra.<sup>15</sup> Esse resultado demonstrou a presença de metaestabilidade em a-Ge:H, uma vez que o processo era reversível mediante o recozimento da amostra. No entanto, provavelmente devido à alta densidade de defeitos presente nos filmes estudados inicialmente (tipicamente  $\sim 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>), não havia sido possível associar esse efeito com um aumento nas ligações pendentes. Recentemente, entretanto, preparamos filmes de a-Ge:H com densidade de defeitos de cerca de  $5 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>,<sup>16</sup> como será discutido no Capítulo 4, e obtivemos fortes evidências de que a produção de ligações pendentes devido a iluminação prolongada também ocorre em filmes de a-Ge:H. A figura 3.5 mostra nossos resultados de ESR para uma amostra de a-Ge:H como depositada; após forte iluminação por cerca de 20 h; após recozimento à temperatura de 150 °C, por 30 min. O pico mais estreito é conhecido como e' (relacionado com o óxido superficial que se forma nas amostras). Todas as curvas encontram-se normalizadas para manter o pico relativo ao e' constante. Esse resultado, entretanto, não é completamente conclusivo porque o aumento na densidade de ligações pendentes não se apresentou totalmente reversível.

### 3.2.2 – MATERIAL INTRÍNSECO: LESR

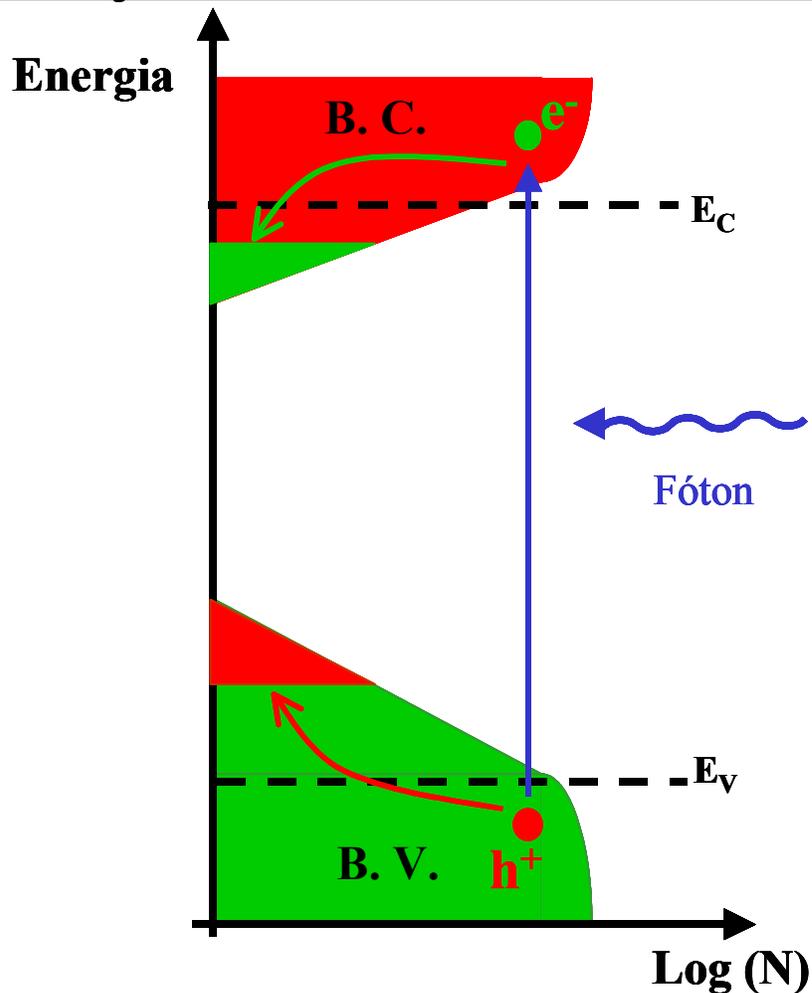
Em a-Si:H os estados de cauda, tanto de condução como de valência, quando ocupados por apenas um elétron (condução) ou buraco (valência), também são centros paramagnéticos e, portanto, podem ser observados por ESR. Para isso, geralmente ilumina-se a amostra com fótons de energia superior ao valor da banda proibida gerando pares elétrons-buracos (ver Figura 3.6). Alguns desses portadores recombina-se enquanto outros (caso a temperatura seja baixa o suficiente) ficam armadilhados nos estados de cauda, possibilitando então a detecção de um sinal de ESR. Geralmente, utiliza-se o termo LESR (do inglês: *light-induced electron spin resonance*, ou ressonância de spin eletrônico



**Figura 3.5** – Medidas de ESR para uma amostra de  $\alpha$ -Ge:H. A linha contínua corresponde à medida para a amostra como depositada. Após iluminação com um laser de Nd-YAG, (intensidade  $\sim 2 \text{ W/cm}^2$ ) por cerca de 20 h; a densidade de ligações pendentes aumenta um fator 5 (linha tracejada). Após recozimento a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 30 min a densidade de DBs reduz-se em aproximadamente 30% (linha pontilhada).

induzida por luz) para identificar a contribuição para um espectro de ESR devido à iluminação da amostra. Dessa forma, o sinal de LESR em  $\alpha$ -Si:H intrínseco, apresenta uma contribuição relacionada com elétrons na cauda de condução e outra com buracos na banda de valência. Os valores de  $g$  e largura de linha para esses centros já são bem conhecidos na literatura. Para elétrons na cauda de condução temos  $g_0 = 2,004(2)$  e  $\Delta B_{pp}$  de cerca de 5 G (frequência de microondas  $\sim 9,5 \text{ GHz}$ ).<sup>17</sup> Para buracos na cauda de valência,  $g_0 = 2,013(5)$  e  $\Delta B_{pp} \sim 17 \text{ G}$ .<sup>17</sup> Entretanto, diferentemente do que ocorre para o centro  $\text{DB}^0$  em  $\alpha$ -Si:H, não foi identificado até hoje nenhum tipo de assimetria nesses centros.

A Figura 3.7 mostra um resultado típico de LESR para uma amostra de  $\alpha$ -Si:H. As diferenças no valor de  $g_0$  e na largura de linha para elétrons e buracos podem ser explicadas como um efeito da interação spin-órbita que se espera seja bem mais intensa para buracos do que para elétrons. De fato, o desvio no valor de  $g$  (relativo ao do elétron livre) e a

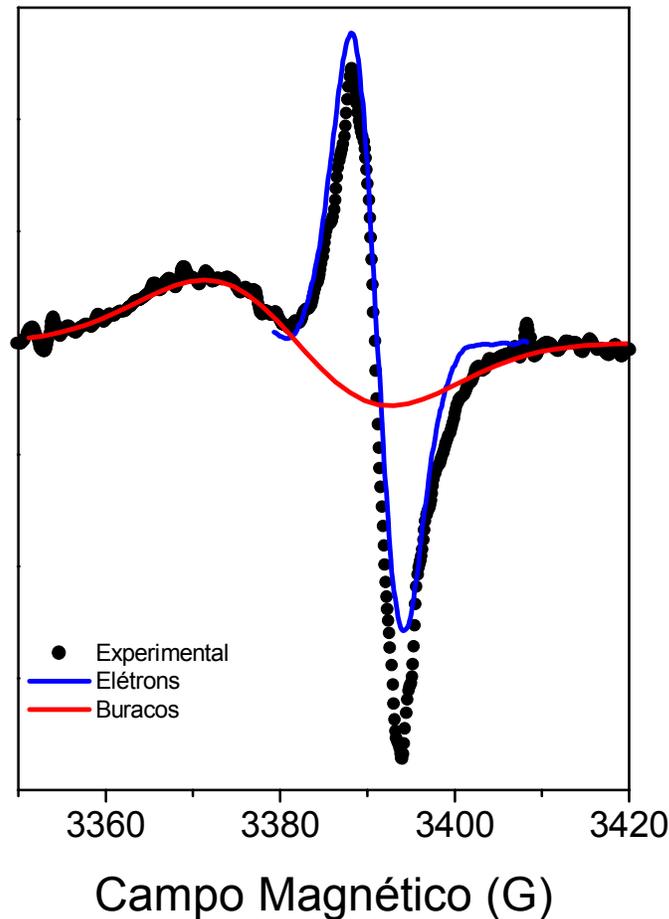


**Figura 3.6** – Esquema da formação de pares elétrons-buracos devido à iluminação da amostra com energia acima do calor da banda proibida. Uma fração desses portadores foto-gerados fica armadilhada nas caudas e pode então ser observada por ESR.

largura de linha são bem maiores para buracos nas caudas de valência do que para elétrons na cauda de condução, o que é consistente com o maior caráter tipo-p para os estados de topo de banda de valência.<sup>18</sup> No caso de  $\alpha$ -Ge:H, centros equivalentes aos encontrados em  $\alpha$ -Si:H, atribuídos a elétrons e buracos em caudas, foram por nós observados pela primeira vez, como veremos no Capítulo 4.

### 3.2.2 – MATERIAL DOPADO

Ao introduzir-se controladamente impurezas das colunas III e V da tabela periódica em uma matriz amorfa de Si ou Ge (elementos da coluna IV) é possível variar muitas ordens de grandeza a condutividade à temperatura ambiente do material. Esse processo, conhecido como dopagem (discussão detalhada encontra-se no Apêndice) tem implicações

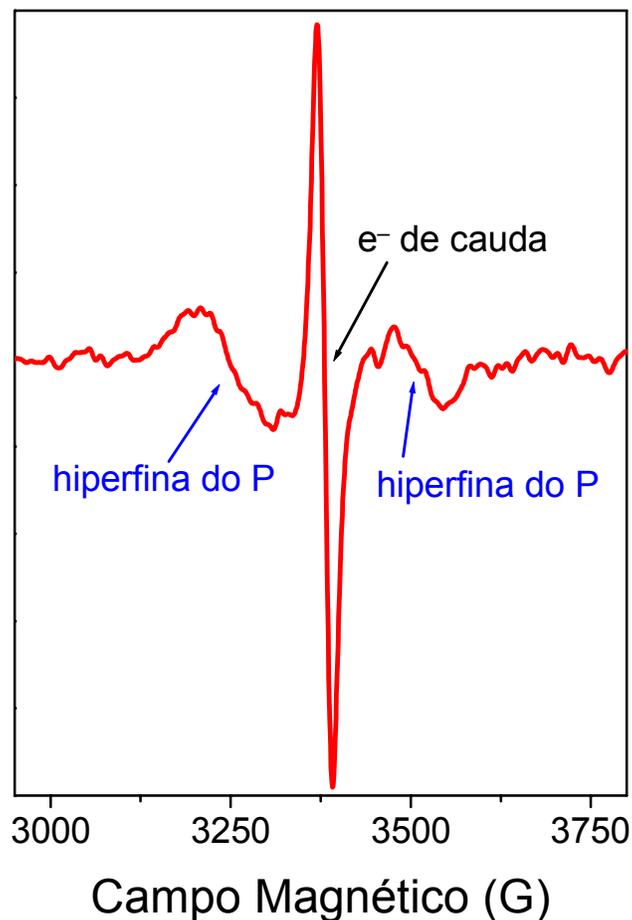


**Figura 3.7** – Espectro experimental de um sinal de LESR para um filme de  $\alpha$ -Si:H. A linha estreita (azul) é o sinal atribuído a elétrons na cauda da banda de condução,  $g_0 = 2,004$ ; e a linha larga (vermelha) é o sinal atribuído a buracos na cauda de valência,  $g_0 = 2,013$ .

significativas no sinal obtido por ESR em  $\alpha$ -Si:H e  $\alpha$ -Ge:H. Ao deslocar-se o nível de Fermi para próximo da banda de condução (dopagem tipo-n) – através da introdução de elementos da coluna V da tabela periódica – as ligações pendentes passam a ser ocupadas por dois elétrons ( $DB^-$ ), deixando de ser, portanto, paramagnéticas. Da mesma forma, caso o nível de Fermi seja deslocado para próximo da banda de valência (dopagem tipo-p, elementos da coluna III), as ligações pendentes perdem o elétron que tinham ( $DB^+$ ) e também não podem ser observadas em um experimento de ESR.

Por outro lado, os estados de cauda, antes só observados com iluminação, podem ser agora populados por elétrons vindo das impurezas doadoras ou por buracos, das impurezas aceitadoras. De fato, centros paramagnéticos associados a elétrons na cauda de condução e

buracos na cauda de valência são observados em amostras fortemente dopadas, obtendo-se:<sup>19</sup>  $g_0 = 2,0040$  para elétrons (em amostras dopadas tipo-n) e  $g_0 = 2,0085$  para buracos (amostras dopadas tipo-p). Esse resultado ajuda a confirmar a atribuição do sinal de LESR a portadores aprisionados nas caudas, pois os valores de  $g_0$  para esses centros em a-Si:H são muito parecidos com aqueles observados após iluminação. No caso do a-Ge:H, medidas de ESR em amostras dopadas obtiveram:<sup>20</sup>  $g_0 = 2,01$  para elétrons (filmes tipo-n); e  $g_0 = 2,03$  para buracos (filmes tipo-p). Logicamente, uma vez que até então resultados de LESR em a-Ge:H não haviam sido publicados, não foi possível realizar uma comparação análoga a do silício.



**Figura 3.8** – Espectro experimental de um sinal de ESR para uma amostra de a-Si:H dopado com fósforo e preparada por *rf-sputtering* em nosso laboratório. Observa-se a linha central com valor de  $g_0 = 2,004$ , devido aos elétrons na banda de condução; já as duas linhas laterais são devidas a interação hiperfina com o núcleo dos átomos de fósforo (spin  $\frac{1}{2}$ ). A separação hiperfina é  $\sim 250$  G.

Além disso, no caso de dopagem tipo-n, pode ocorrer interação entre o spin do elétron extra e o spin do núcleo da impureza doadora, dando origem a um espectro com estrutura hiperfina. Para isso, é necessário que o átomo dopante encontre-se na configuração tetraédrica e que o elétron adicional ainda esteja ligado a este átomo. Esse tipo de estrutura já foi observado para os casos de dopagem de  $\alpha$ -Si:H com fósforo e arsênio; e de  $\alpha$ -Ge:H com fósforo.<sup>21</sup> A Figura 3.8 mostra um resultado experimental para um espectro de ESR de uma amostra de  $\alpha$ -Si:H dopada com fósforo, preparada em nosso laboratório, que apresenta esse comportamento. Nota-se a linha central, devido a elétrons presos na cauda de condução, e dois picos laterais, causados pela interação entre o elétron adicional e o spin  $\frac{1}{2}$  do átomo de fósforo (separação hiperfina).

Por outro lado, no caso de dopagem tipo-p uma interação desse tipo, entre buraco e núcleo da impureza, apesar de algumas tentativas, para dopagem com boro, nunca foi verificada na literatura nem para  $\alpha$ -Si:H nem para  $\alpha$ -Ge:H.<sup>21</sup> Uma das prováveis razões é que o boro neutro na configuração tetraédrica (que seria paramagnético) tem um nível de energia no interior da banda de valência. Sendo assim, esse estado aceitador sempre poderia capturar um elétron de uma ligação Si-Si mais energética e tornar-se diamagnético. Outra possibilidade estaria relacionada ao acoplamento spin-órbita que, para o caso de buracos, espera-se seja muito maior que para elétrons, devido ao caráter prioritariamente p de estados próximos a banda de valência.<sup>18</sup> Isso implicaria em um alargamento da linha que em um caso extremo, poderia passar a não ser detectável. Realizamos tentativas para observar algum sinal relacionado à estrutura hiperfina com outros dopantes em  $\alpha$ -Si:H, como alumínio e bismuto. Entretanto, não foi possível encontrar nada nesse sentido. Por outro lado, um estudo sobre a criação de defeitos provocada pela introdução de boro em filmes de  $\alpha$ -Si:H preparados por *rf-sputtering* será discutida no Apêndice.

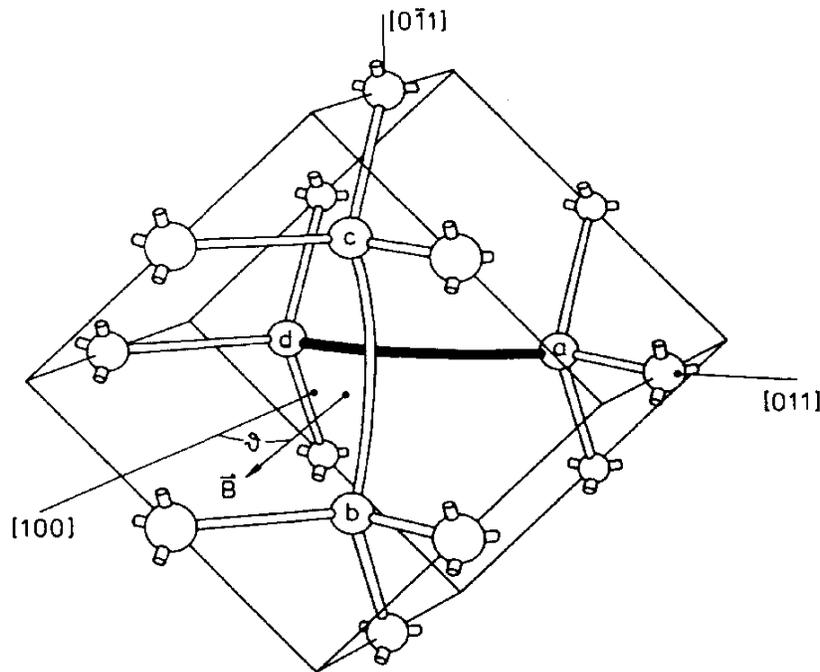
### 3.3 – SI CRISTALINO

#### 3.3.1 – DEFEITOS

Como mencionamos anteriormente, o silício cristalino apresenta uma estrutura bastante ordenada e com baixíssima densidade de defeitos. Entretanto, apesar da pequena quantidade, há uma enorme variedade de defeitos que apresentam paramagnetismo e podem ocorrer nesse material, sendo suas propriedades já bem conhecidas desde a década de 60. A

Figura 3.9 apresenta um esquema da estrutura de um dos possíveis re-arranjos dos orbitais constituintes de uma vacância em um sólido de c-Si. A Figura 3.10 (ref. 22) mostra um apanhado dos diversos centros paramagnéticos existentes em c-Si e seus respectivos desvios no valor do tensor g (relativos ao valor de  $g_e$ ), assumindo simetria axial. Esses defeitos são em sua grande maioria provocados pelo bombardeio das amostras de c-Si e geralmente estão relacionados com a presença de vacâncias. Dependendo de uma série de fatores como energia de bombardeio, temperatura e impurezas presentes na amostra é possível favorecer a criação de um centro em particular. Isso ocorre porque as vacâncias, dependendo da temperatura, apresentam uma certa mobilidade e podem formar estruturas mais complexas.

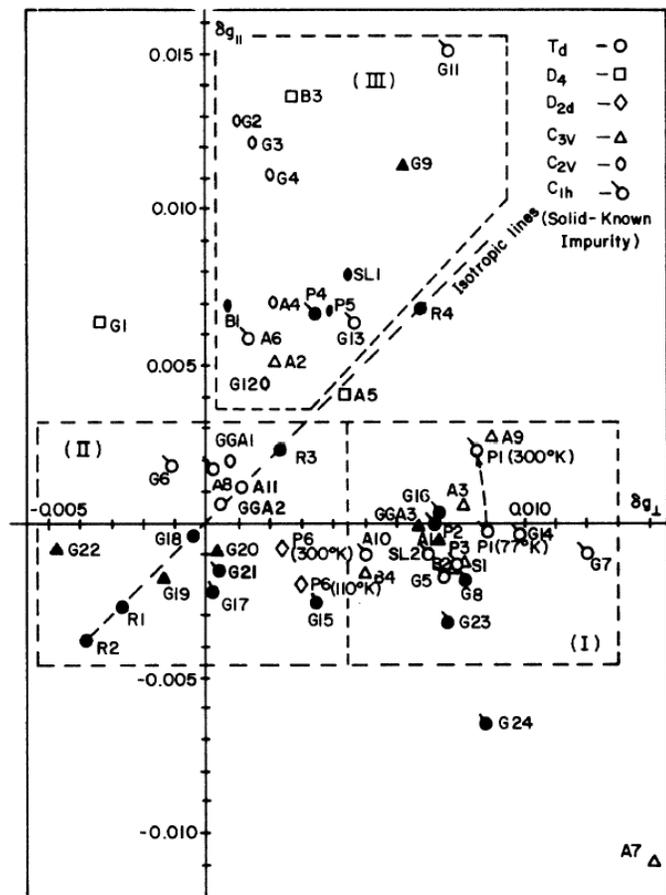
Além dos espectros característico de vacâncias<sup>23,24</sup> (G-1, para vacâncias carregadas positivamente e G-2, para vacâncias carregadas negativamente), observa-se espectros atribuídos a divacâncias<sup>25</sup> (G-6, positivamente e G-7, negativamente) e também a aglomerados ainda maiores, incluindo quatro ou cinco vacâncias.<sup>22</sup> Além disso, as



**Figura 3.9** – Esquema ilustrando a vacância em um sólido de silício cristalino. Os átomos (a), (b), (c) e (d) estariam ligados a um outro átomo de silício (localizado no centro do cubo) se a vacância não existisse. Na ausência do átomo central, os orbitais que deveriam estar ligados a ele se re-arranjam formando as ligações fracas (ad e cb) ilustradas no esquema.

vacâncias podem ainda ser aprisionadas próximas a uma impureza substitucional e o par (impureza-vacância) resultante pode eventualmente constituir um centro paramagnético. Alguns centros desse tipo (impureza-vacância) já foram muito bem caracterizados como é o caso para impurezas de fósforo,<sup>26</sup> arsênio,<sup>27</sup> antimônio,<sup>27</sup> oxigênio<sup>28</sup> e alumínio.<sup>29</sup>

Afora esses defeitos criados no interior das amostras de c-Si, o bombardeio também pode criar uma grande quantidade de ligações pendentes de Si na superfície do material. Nesse caso, observa-se um sinal praticamente isotrópico com  $g_0 = 2,0055$  muito similar àquele encontrado para ligações pendentes de Si no interior de  $\alpha$ -Si:H.<sup>30</sup> Além disso, outro centro relacionado ao c-Si e bem conhecido na literatura é denominado centro  $P_b$  e já foi

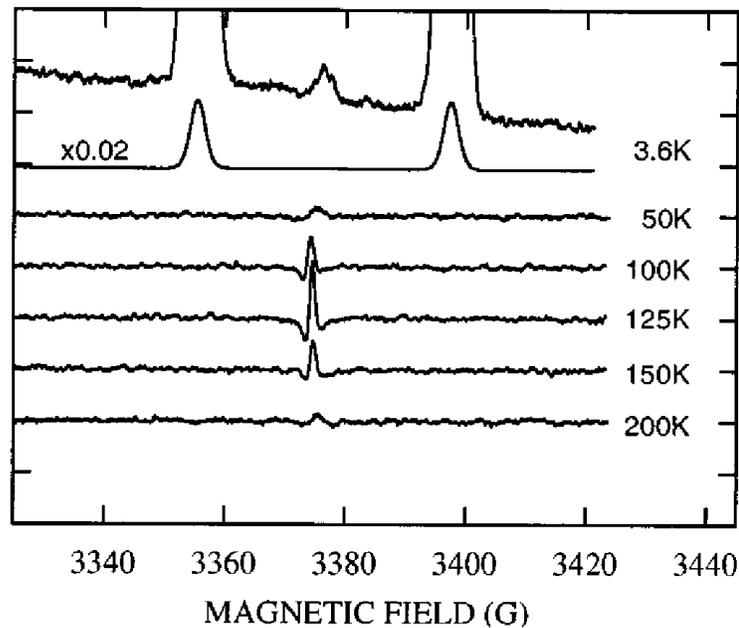


**Figura 3.10** – Resultados experimentais para os valores do tensor  $g$  para uma grande variedade de centros paramagnéticos em c-Si (ref. 22 e citações). Na figura estão representados os desvios no valor de  $g$  do centro (em relação ao valor de  $g_c$ ). O eixo  $y$  representa o desvio no valor de  $g_{||}$  e o eixo  $x$ , o desvio no valor de  $g_{\perp}$ . É interessante notar a grande quantidade de centros existentes e que para alguns deles, como, por exemplo, o P1 (aglomerado de 5 vacâncias) os valores do tensor  $g$  mudam em função da temperatura.

mencionado na Seção 2.3 (Figura 2.5) para ilustrar a dependência angular apresentada por um espectro de ESR em um material com orientação cristalina. Esse centro, como havíamos mencionado, ocorre ao passivar-se uma superfície de Si com orientação  $\langle 111 \rangle$  com óxido de silício.

### 3.3.2 – ELÉTRONS DE CONDUÇÃO

Além dos centros paramagnéticos associados a defeitos já discutidos, pode ser encontrado em c-Si um outro importante sinal, atribuído a elétrons de condução. Essa observação é possível em amostras fortemente dopadas com impurezas doadoras como fósforo, arsênio e antimônio (dopagem tipo-n).<sup>31</sup> O valor  $g_0$  encontrado para essa ressonância é de  $1,9995 \pm 0,0001$ .<sup>32</sup> A Figura 3.11 mostra um resultado experimental de uma medida de ESR em uma amostra de c-Si dopada com fósforo a diferentes temperaturas (ref. 32). Para temperaturas muito pequenas, os elétrons introduzidos pelas impurezas de fósforo intersticiais encontram-se predominantemente presos ao átomo doador e observa-se apenas a interação hiperfina do elétron adicional com o núcleo de P. À medida que a



**Figura 3.11** – Resultado experimental para medida de ESR em uma amostra de c-Si dopada com fósforo (ref. 32). À temperatura de 3,6 K observa-se a estrutura hiperfina devido à interação do spin do elétron adicional com o spin do núcleo de P. Com o aumento da temperatura boa parte dos átomos de fósforo ionizam-se e elétrons de condução passam a ser observados. A 125 K, onde o sinal é máximo, obtém-se o valor de  $g_0 = 1,9995(1)$ .

temperatura aumenta ocorre a ionização do fósforo e é possível observar os elétrons promovidos à banda de condução. O efeito é máximo por volta de 125 K. Esse sinal de elétrons de condução em c-Si também foi observado, a temperatura de 3,5 K, para amostras dopadas tipo-p, através da excitação óptica com energia superior à banda proibida e o mesmo valor para  $g_0$  foi observado e ambos os sinais têm forma de linha dysoniana.<sup>32</sup>

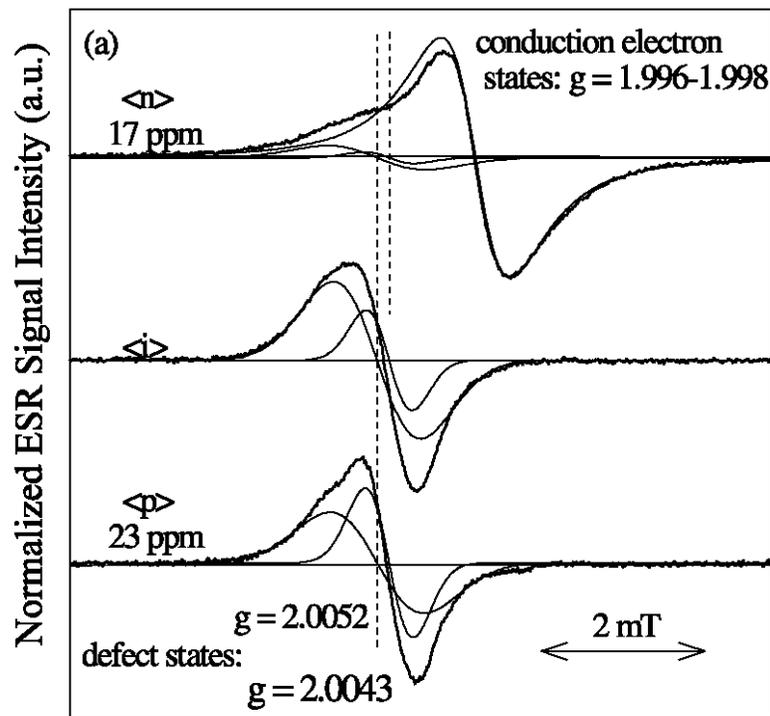
### 3.4 – SI MICROCRISTALINO

O silício microcristalino hidrogenado,  $\mu$ c-Si:H, é um material que vem ganhando grande atenção nos últimos anos, principalmente por sua aplicação nas indústrias de microeletrônica e células solares. Por outro lado, sua estrutura, do ponto de vista morfológico, é extremamente complexa, pois é composta de pequenos grãos cristalinos aleatoriamente orientados, nos quais o material apresenta estrutura idêntica ao c-Si (simetria translacional) e regiões amorfas, semelhantes ao a-Si:H. Assim, o  $\mu$ c-Si:H pode possuir propriedades tanto de a-Si:H como de c-Si, dependendo da fração do material que se encontra na fase cristalina.

Em relação aos centros paramagnéticos, o primeiro estudo sistemático realizado em amostras de  $\mu$ c-Si:H foi feito em 1994 por ESR.<sup>33</sup> Em amostras de boa qualidade, normalmente observa-se um sinal de ESR no escuro com  $g_0$  ao redor de 2,005 (muito próximo do valor encontrado para ligações pendentes em a-Si:H)<sup>11</sup> e, por isso mesmo, freqüentemente associado às ligações pendentes (DB) de silício. Entretanto, a forma de linha e sua dependência com a temperatura diferem bastante do comportamento apresentados para DBs em a-Si:H. A linha é bastante anisotrópica e sua forma varia com a temperatura. Por isso, a interpretação da origem microscópica desse centro ainda é motivo de intenso debate. Alguns autores têm atribuído a assimetria na forma de linha do sinal com  $g_0 = 2,005$  à presença de dois diferentes centros.<sup>34,35</sup> Um centro, supõem-se, seria relacionado a DBs de Si com valor  $g_0 = 2,0052$ . O outro,  $g_0 = 2,0043$ , foi inicialmente atribuído a elétrons armadilhados em estados de cauda de condução,<sup>34</sup> uma vez que seu valor de  $g_0$  é muito próximo daquele observado em a-Si:H dopado tipo-n<sup>19,36</sup> ou em a-Si:H intrínseco iluminado.<sup>17</sup> A Figura 3.12 mostra resultados experimentais (ref. 37) para amostras intrínsecas, dopadas tipo-n e dopadas tipo-p de  $\mu$ c-Si:H. Com esse resultado fica claro que a proposta de um segundo centro com  $g_0 = 2,0043$  associado a elétrons presos em

estados de cauda não está correta. Isso porque, amostras dopadas tipo-p apresentariam mais elétrons de cauda que a amostra intrínseca, o que evidentemente não faz sentido. A partir de então, não foi encontrada nenhuma explicação convincente para a presença desse segundo centro, apenas foi sugerido que poderia estar relacionado a ligações pendentes em um entorno rico em oxigênio.<sup>35</sup>

Ainda observando a Figura 3.12, percebe-se a presença de um centro com  $g_0 = 1,998$  para amostras dopadas tipo-n. Um sinal com mesmo valor  $g_0$  também foi observado em amostras intrínsecas após iluminação.<sup>33</sup> Todavia, a identificação microscópica da origem desses sinais também não está clara. Originalmente, essa linha foi atribuída a



**Figura 3.12** – resultados experimentais de ESR para amostra intrínseca,  $\langle i \rangle$ , dopada tipo-n,  $\langle n \rangle$ , e dopada tipo-p,  $\langle p \rangle$ , de silício microcristalino (ref. 37). Nas amostras intrínsecas e dopadas tipo-n, os autores sugerem a presença de dois diferentes centros para explicar a assimetria do espectro observado. Entretanto, a hipótese original de que o centro com  $g_0 = 2,0043$  seria devido a presença de elétrons presos na cauda de condução da fase amorfa não se sustenta devido ao aumento deste sinal com a dopagem tipo-p. Em amostras dopadas tipo-n, além do sinal observado nas outras amostras, observa-se o sinal com  $g_0 = 1,998$  atribuído, pelos autores, a elétrons de condução. Um sinal com mesmo valor para  $g_0$  também é observado em filmes intrínsecos após iluminação.

elétrons livres na banda de condução, uma vez que esse valor de  $g_0$  é praticamente idêntico àquele observado para elétrons na banda de condução em cristais de silício (ver Seção 3.3). Entretanto, para outros autores o sinal de LESR deve-se a elétrons armadilhados em estados de cauda da banda de condução.<sup>38,39,40</sup> No Capítulo 5, discutiremos uma interpretação alternativa para a presença desses centros em  $\mu$ c-Si:H, a partir de nossos resultados experimentais, tanto para o centro associado a defeitos ( $g_0 = 2,005$ ), como para o sinal de LESR ( $g_0 = 1,998$ ).<sup>41,42</sup>

## Capítulo 4 – Medidas de ESR e LESR em a-Ge:H

### 4.1 – INTRODUÇÃO

A observação de centros paramagnéticos em germânio e silício amorfo foi realizada pela primeira vez por Brodsky e Tittle em 1969 através de medidas de ESR<sup>11</sup> e é atribuído a presença de elétrons desemparelhados em ligações pendentes neutras, DB<sup>0</sup>, de germânio ou silício. Posteriormente, a presença de dois sinais adicionais, um para amostras dopadas com fósforo e o outro para filmes dopados com boro, também foram observados, tanto em a-Ge:H<sup>20</sup> como em a-Si:H.<sup>43,44</sup> Esses centros são atribuídos, respectivamente, a elétrons localizados em estados na cauda de condução e a buracos, em estados na cauda de valência. No caso de a-Si:H, verificou-se ainda a presença de elétrons e buracos presos em estados de cauda através de medidas de EPR induzido por luz.<sup>43,44</sup> Todavia, apesar de algumas tentativas ao longo dos últimos 20 anos,<sup>45,46</sup> nenhum sinal de LESR havia sido publicado na literatura para a-Ge:H. Recentemente, publicamos um artigo com a primeira observação experimental de LESR em a-Ge:H. O sinal foi atribuído a elétrons e buracos armadilhados em estados de cauda de condução e valência, respectivamente.<sup>47</sup> Esse importante resultado permite analisar a cinética de recombinação de pares elétrons-buracos em a-Ge:H e a conseqüente comparação com os resultados observados em a-Si:H. O mecanismo de recombinação dos portadores armadilhados em estados profundos nas caudas de condução e valência foi então estudado, pela primeira vez, através da técnica de LESR.<sup>48</sup>

### 4.2 – DETALHES EXPERIMENTAIS

As amostras de a-Ge:H estudadas foram preparadas pela técnica de *rf-sputtering* em nosso laboratório utilizando parâmetros determinados anteriormente para obtenção de amostras com boas propriedades opto-eletrônicas.<sup>49</sup> Os resultados de caracterização para a melhor amostra de a-Ge:H estudada podem ser encontrados na Tabela 4.1 e se encontram entre os melhores já publicados para a-Ge:H na literatura.<sup>16</sup>

**Tabela 4.1** – Propriedades opto-eletrônicas e estruturais da amostra de  $\alpha$ -Ge:H utilizada para realização das medidas de LESR. Detalhes sobre a caracterização da amostra encontram-se no apêndice B.

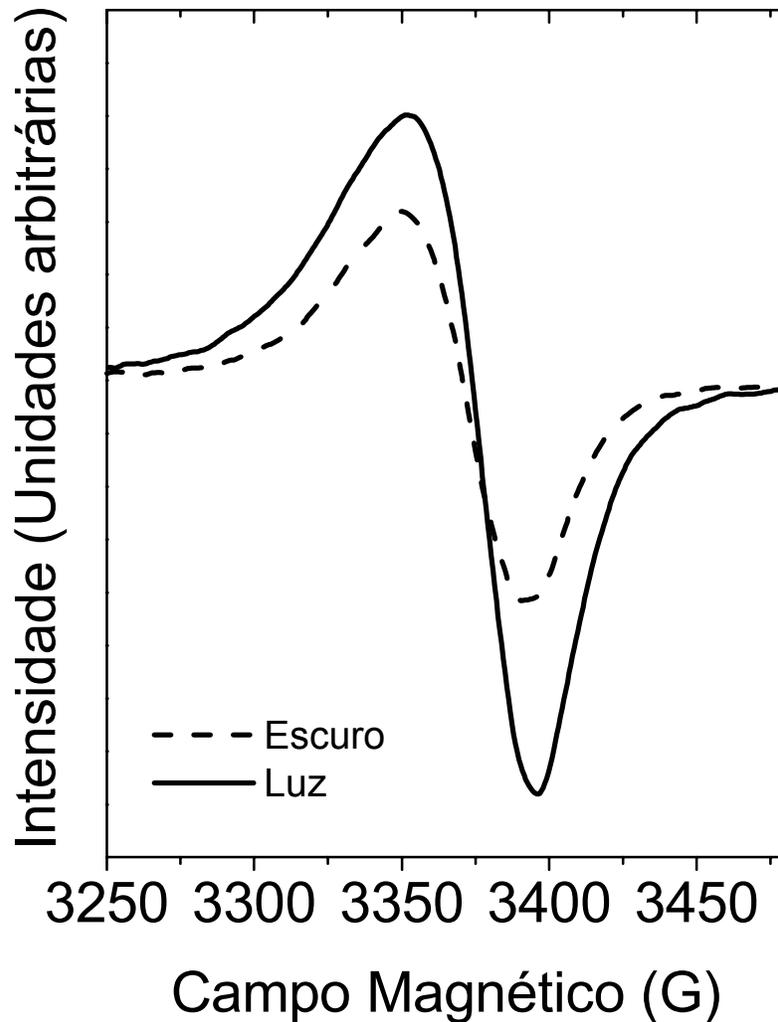
|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Densidade de ligações pendentes   | $\sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ |
| Concentração de hidrogênio ligado | 7 at. %                                 |
| Banda proibida, $E_{04}$          | $\sim 1,2 \text{ eV}$                   |
| Energia de Urbach, $E_0$          | $\sim 60 \text{ meV}$                   |
| Energia de Ativação, $E_a$        | $\sim 0,5 \text{ eV}$                   |

Os filmes foram depositados sobre uma folha de alumínio posteriormente removida através de um ataque químico com HCl. A amostra resultante, na forma de pó, foi colocada em um tubo de quartzo que não apresenta sinal paramagnético. As medidas de ESR foram realizadas em uma cavidade de banda X (frequência de microondas em torno de 9,5 GHz). Para iluminar a amostra foi utilizado um laser de Nd-YAG ( $h\nu = 1,17 \text{ eV}$ ).

### 4.3 – RESULTADOS

A Figura 4.1 apresenta o sinal de ESR no escuro (linha tracejada) para a melhor amostra de  $\alpha$ -Ge:H que obtivemos (densidade de ligações pendentes neutras de germânio  $\sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). Essa medida, realizada à temperatura de 25 K, apresenta  $g_0 = 2,02$  e  $\Delta B_{pp} \sim 40 \text{ G}$ . Valores muito parecidos aos publicados previamente na literatura para  $DB^0$  em  $\alpha$ -Ge:H.<sup>11,20</sup>

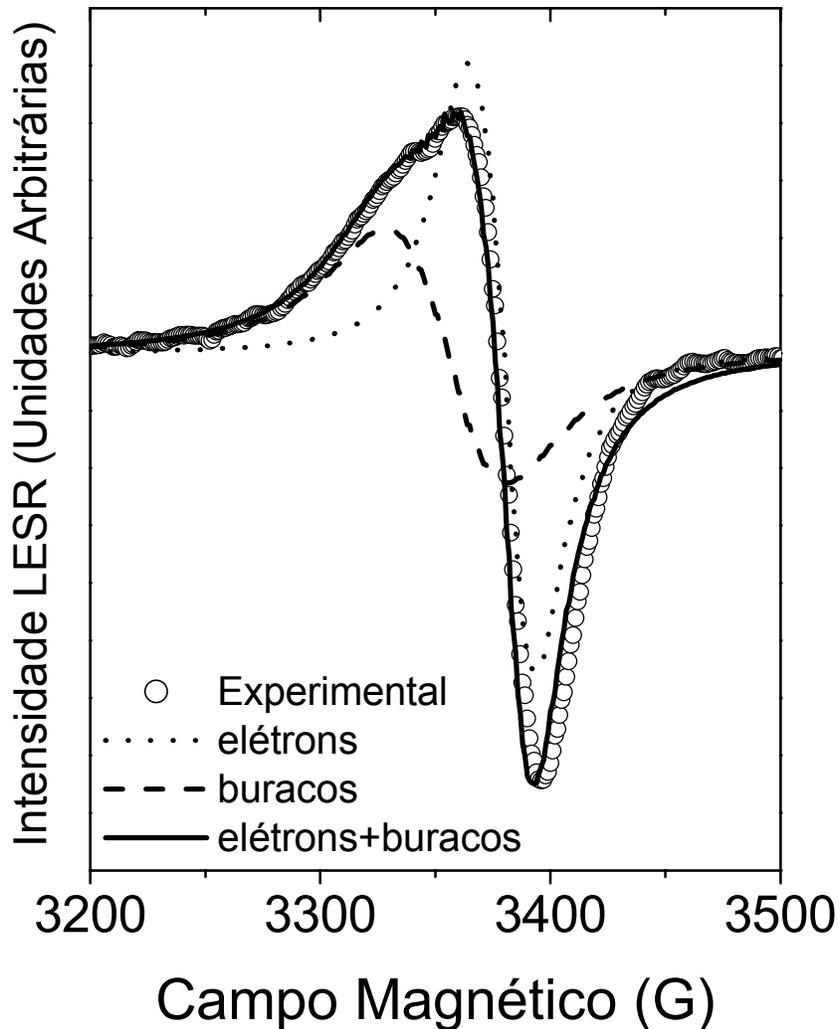
Ainda na Figura 4.1 (linha cheia) temos o sinal de ESR após a iluminação. Para essa medida, a potência utilizada foi de 40 mW ( $\sim 4 \text{ mW/cm}^2$ ). A diferença entre os dois sinais representa apenas o efeito da luz (LESR) e pode ser vista na Figura 4.2. O resultado de uma simulação, utilizando dois diferentes centros, apresenta excelente concordância com os dados experimentais e também pode ser observado na Figura 4.2. A linha mais larga,  $\Delta B_{pp} \sim 60 \text{ G}$ , possui  $g_0 = 2,03$ . O outro centro tem  $\Delta B_{pp} \sim 30 \text{ G}$  e  $g_0 = 2,01$ . Como será discutido



**Figura 4.1** – Sinal de ESR no escuro e com luz para uma amostra de  $\alpha$ -Ge:H. A medida foi realizada com amplitude de modulação de 2 G e potência de microondas de 1 mW, à temperatura de 25 K. O sinal no escuro, que corresponde a ligações pendentes de Ge, possui  $g_0 = 2,02$  e  $\Delta H_{pp} \sim 40$  G, similares aos já encontrados na literatura (ref. 11 e 20). Já o sinal com luz não tinha sido observado até então.

na próxima seção, associamos o primeiro a buracos armadilhados na cauda de valência e o segundo, a elétrons armadilhados na cauda de condução. A razão entre a densidade de spins dos dois sinais é  $1,3 \pm 0,3$ .

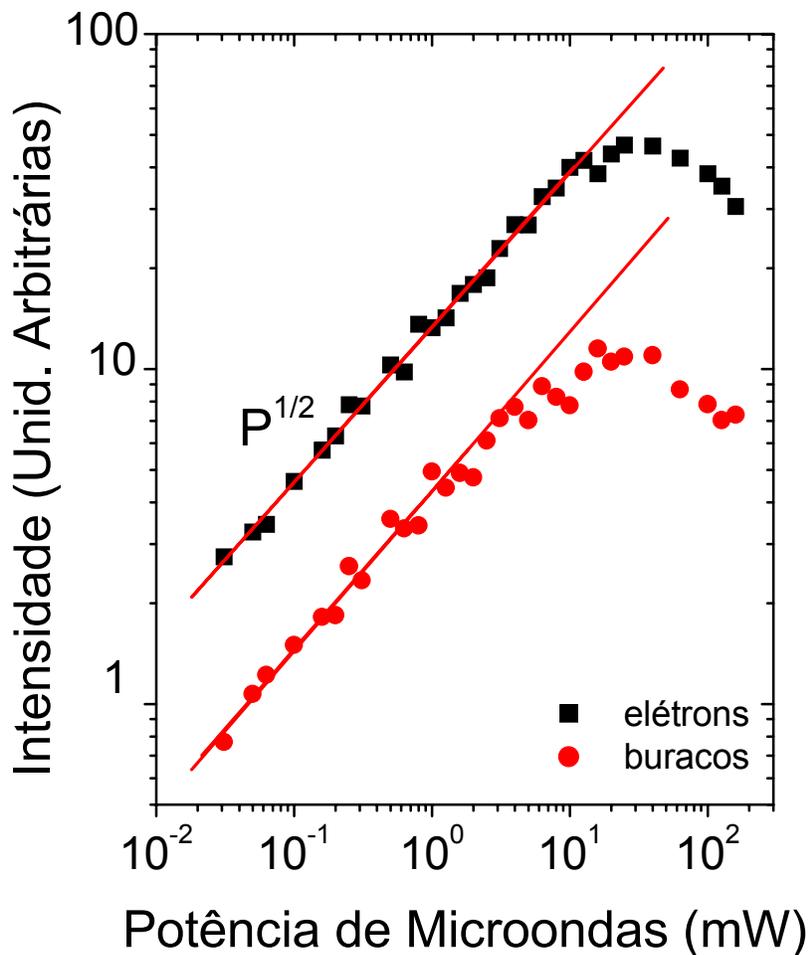
A Figura 4.3 mostra a curva de intensidade do sinal de LESR em função da potência de microondas, tanto para elétrons como para buracos. Para valores de potência de microondas inferiores a 5 mW nenhum dos dois encontra-se saturado.



**Figura 4.2** – Resultado experimental de LESR (subtração entre as duas curvas da Figura 4.1) para uma amostra de  $\alpha$ -Ge:H. O espectro foi simulado utilizando dois diferentes centros: 1)  $g_0 = 2,03$  e  $\Delta B_{pp} \sim 60$  G, atribuído a buracos na cauda de valência (linha pontilhada); 2)  $g_0 = 2,01$  e  $\Delta B_{pp} \sim 30$  G, atribuído a elétrons de cauda de condução (linha tracejada). A razão entre densidade de spins dos dois sinais é  $1,3 \pm 0,3$ .

A Figura 4.4 mostra uma curva de crescimento e outra de decaimento do sinal de LESR em função do tempo, obtidas à temperatura de 25 K, com potência de excitação de cerca de 10 mW. Nesse caso, a medida é feita com o campo magnético constante\* em 3400 G, valor no qual o sinal de LESR é dominado pela contribuição de elétrons. Medidas

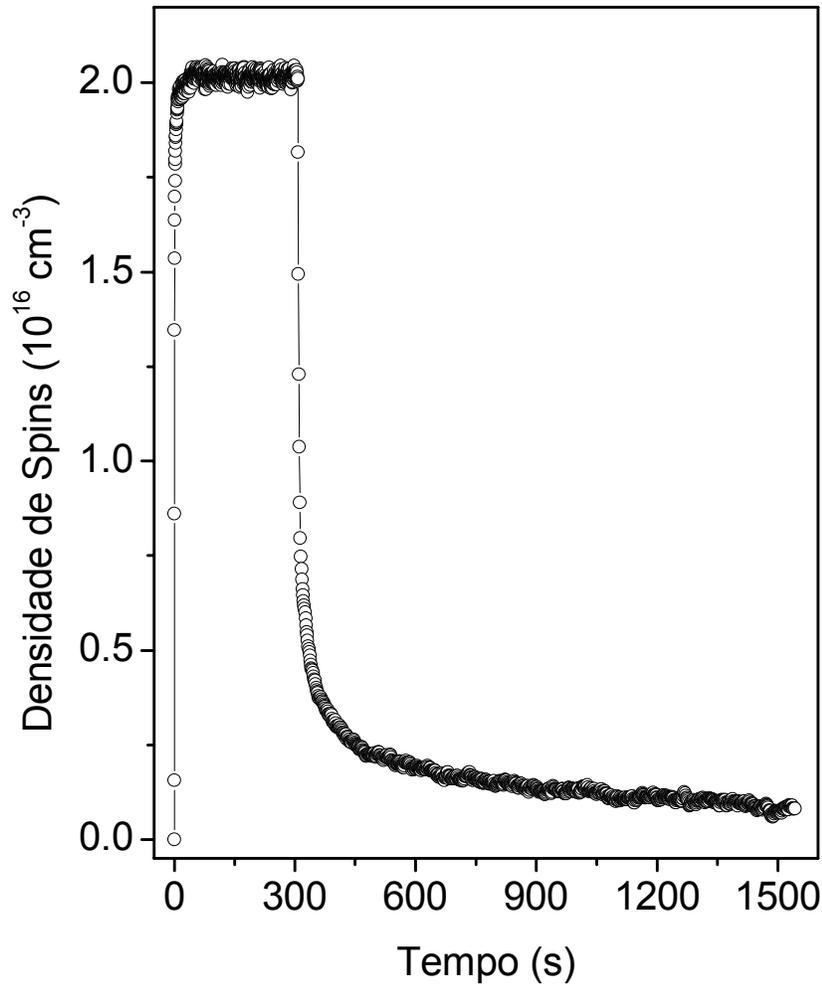
\* Aqui, apesar do campo magnético principal ser constante, permanece havendo a modulação (10 G, nesse caso).



**Figura 4.3** – Estudo de saturação para as duas componentes do sinal de LESR. Ambos os sinais permanecem não saturados para valores de potência de pelo menos 5 mW.

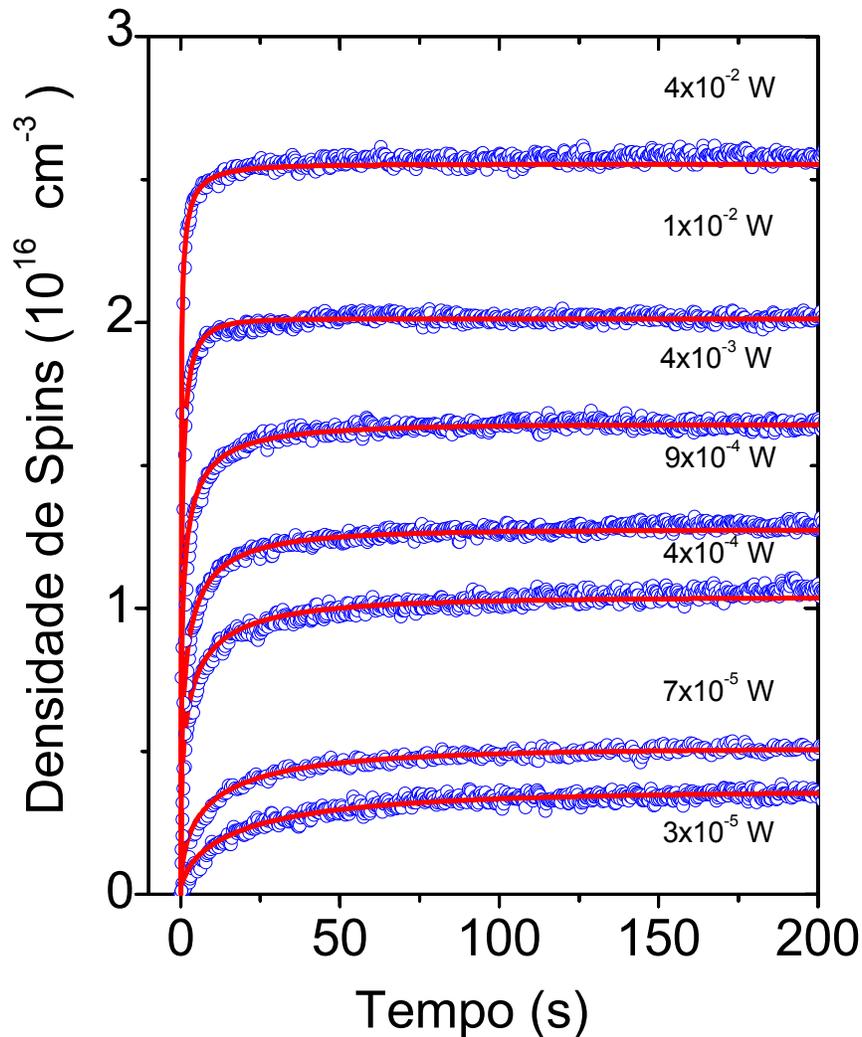
realizadas onde a contribuição de buracos é dominante apresentam o mesmo resultado. Como estamos representando aqui apenas as mudanças no sinal devido à iluminação, o zero para a curva de crescimento, representa o valor medido no escuro para campo igual a 3400 G. Para tempos posteriores ao instante zero (instante em que a luz é ligada), o sinal de LESR começa a aumentar até atingir um valor estacionário em que há um equilíbrio entre a geração e a recombinação de pares elétrons-buracos. Em seguida, desliga-se a iluminação (instante zero para as curvas de decaimento) e o sinal de LESR decai.

É interessante mencionar que mesmo vários minutos depois de a iluminação ser desligada, o sinal de LESR não retorna ao valor original no escuro. O que significa dizer que, a essa temperatura, certa quantidade de portadores fica aprisionada em estados profundos de cauda.



**Figura 4.4** – Dependência temporal do sinal de LESR (com potência de excitação de 10 mW) de uma amostra de  $\alpha$ -Ge:H. O instante inicial é determinado pelo começo da iluminação. Note-se que leva um certo tempo até que o regime atinja o regime estacionário. Em seguida, depois de ser desligada a luz (por volta de 300 s) o sinal decai, mas mesmo após vários minutos ainda não retorna a posição original.

A fim de estudar a cinética de recombinação dos pares elétrons-buracos, realizamos uma série de medidas da dependência temporal do sinal de LESR para diversas potências de excitação. A Figura 4.5 mostra um conjunto de curvas de crescimento do sinal de LESR em função do tempo para diferentes valores de potência de excitação à temperatura de 25 K. Verifica-se que a densidade de spins obtida ao se atingir o estado estacionário depende muito fracamente da potência de excitação aplicada, conforme pode ser melhor observado na Figura 4.6. Para potências superiores a 1 mW encontramos uma dependência do tipo



**Figura 4.5** – Dependência temporal do sinal de LESR, durante o crescimento, para diferentes potências de excitação. As medidas foram realizadas à temperatura de 25 K, na região cuja contribuição é prioritariamente de elétrons.

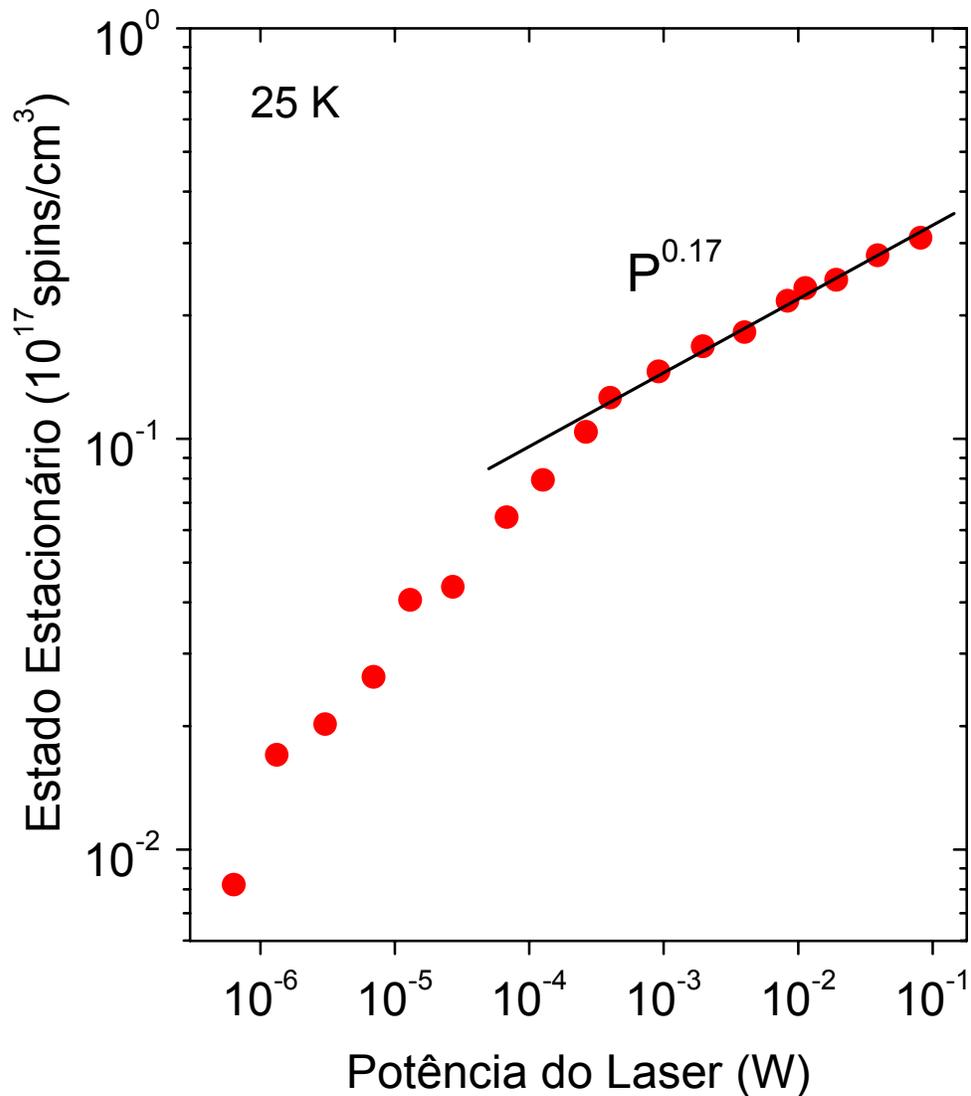
$N_{\text{LESR}} \propto P^{0,17}$ , para essa amostra. Esse valor é muito semelhante aquele obtido para filmes de  $\alpha$ -Si:H.<sup>50</sup> Finalmente, a Figura 4.7 mostra, para diferentes valores de potência de excitação, um conjunto de curvas de decaimento do sinal de LESR após a luz ser desligada.

#### 4.4 – DISCUSSÃO

##### 4.4.1 – IDENTIFICAÇÃO DO SINAL DE LESR

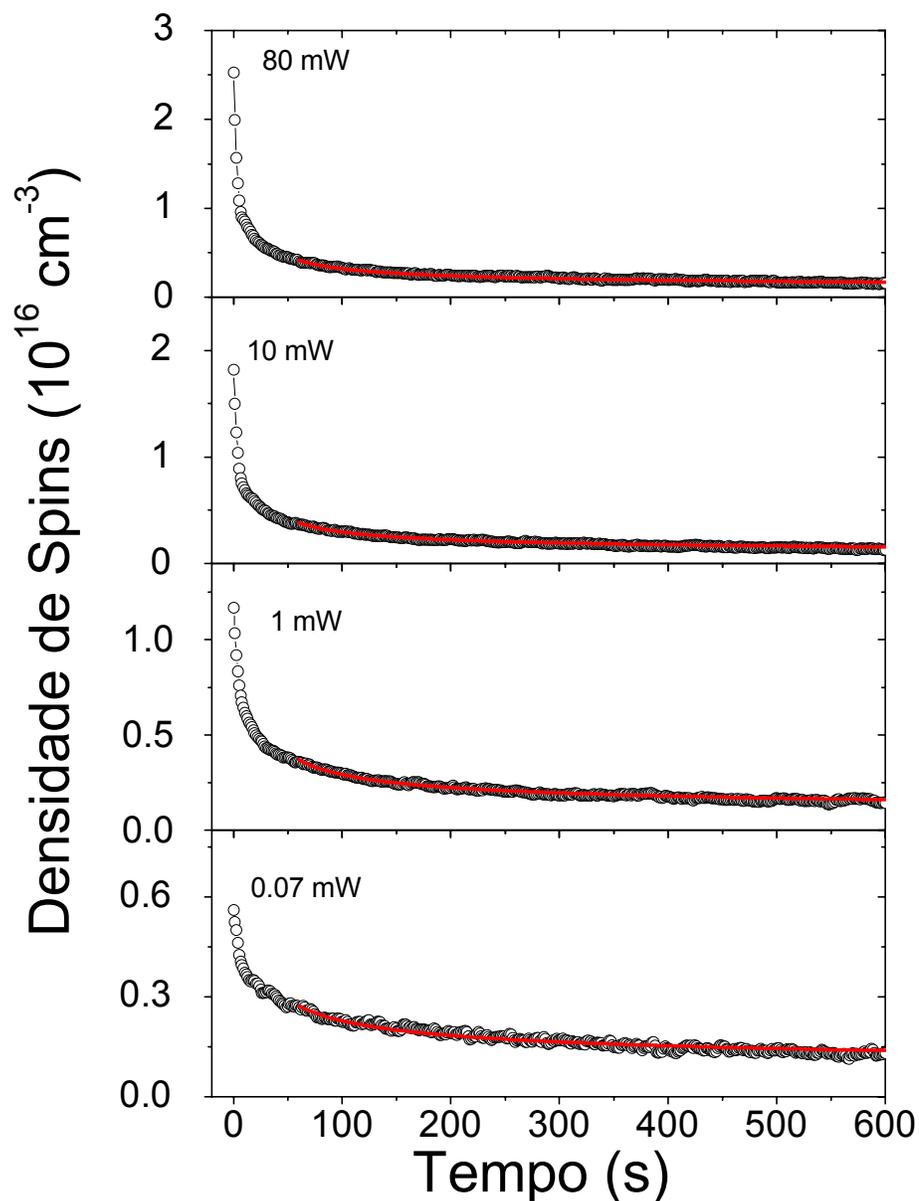
Existem muitas razões que podem explicar porque o sinal de LESR ainda não havia sido observado em  $\alpha$ -Ge:H, mesmo após duas décadas de investigação. Em primeiro lugar, as amostras previamente investigadas possuíam grande quantidade de ligações pendentes de

germânio (usualmente na faixa de  $10^{18}$  a  $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ ), o que mascara a observação de qualquer sinal de LESR. Mesmo para o material que estudamos, que possui relativamente baixa densidade de defeitos ( $5 \times 10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$ ), o sinal de LESR é apenas 50% do sinal de ligações pendentes. Segundo, a largura de linha é bem maior no  $\alpha$ -Ge:H do que, por



**Figura 4.6** – Densidade de spins no estado estacionário, medida por LESR, para diferentes potências de excitação. Acima de 1 mW, a densidade de spins é proporcional a potência de excitação elevada a 0,17.

exemplo, no  $\alpha$ -Si:H (mais de 6 vezes, tanto para elétrons como para buracos). Como a intensidade do sinal vai com o inverso do quadrado da largura de linha; para o mesma densidade de spins, a intensidade do sinal de LESR de  $\alpha$ -Ge:H é mais de 40 vezes menor que no  $\alpha$ -Si:H. Terceiro, o sinal depende apenas fracamente da potência de excitação



**Figura 4.7** – Dependência temporal do sinal de LESR durante o decaimento do sinal de LESR. As medidas foram realizadas à temperatura de 25 K, na região cuja contribuição é prioritariamente de elétrons.

(Figura 4.6). Por isso, um acréscimo de 5 ordens de grandeza na potência do laser é necessário para se obter um aumento de apenas uma ordem de grandeza no sinal de LESR. Finalmente, as tentativas anteriores de observação desse sinal foram feitas utilizando fótons de energia  $\sim 2$  eV (laser de Ar).<sup>45,46</sup> Nessa faixa de energia, o coeficiente de absorção do a-Ge:H é aproximadamente 10 vezes maior que para energias próximas a banda proibida e os fótons são absorvidos apenas próximo à superfície do material. Esse problema foi contornado, utilizando um laser de Nd-YAG (1,17 eV) para permitir a excitação de portadores no interior do material.

A tabela 4.2 compara nossos resultados experimentais para a-Ge:H com os publicados na literatura para os diversos centros paramagnéticos obtidos em a-Si:H e a-Ge:H.

**Tabela 4.2** – Valores de  $g_0$  e  $\Delta B_{pp}$  em a-Ge:H e a-Si:H para os centros paramagnéticos relacionados com ligações pendentes; elétrons de cauda de condução; e buracos de cauda de valência. Os dois últimos observados tanto por LESR como através de dopagem.

| Material  | centros                       | método       | $g_0$        | $\Delta B_{pp}$ (G) | Ref.          |
|-----------|-------------------------------|--------------|--------------|---------------------|---------------|
|           | DB <sup>0</sup>               | –            | 2,0055       | 4,5-8               | 11,17         |
| a-Si:H    | Elétrons na cauda de condução | (iluminação) | 2,004        | 5,5-7,5             | 17,44         |
|           |                               | (dopagem)    | 2,0043       | 5                   | 44            |
|           | Buracos na cauda de valência  | (iluminação) | 2,013        | 20                  | 44            |
|           |                               | (dopagem)    | 2,009-2,0138 | 15-20               | 44            |
|           | DB <sup>0</sup>               | –            | 2,02         | 40                  | 11            |
| a-Ge:H    | Elétrons na cauda de condução | (iluminação) | 2,01         | 26                  | Este trabalho |
|           |                               | (dopagem)    | 2,01         | 33                  | 20            |
|           | Buracos na cauda de valência  | (iluminação) | 2,03         | 60                  | Este trabalho |
| (dopagem) |                               | 2,05         | 112          | 20                  |               |

Como já havíamos mencionado, atribuímos o sinal de LESR em a-Ge:H (Figura 4.2) a elétrons e buracos armadilhados, respectivamente, em estados profundos de cauda de condução e cauda de valência. Essa interpretação é consistente com o resultado dos sinais já observados para estados de cauda introduzidos através de dopagem em a-Ge:H. Os valores encontrados para  $g_0$  e para  $\Delta B_{pp}$  são semelhantes, embora não idênticos, em ambos os casos. A largura de linha é maior para as amostras dopadas, provavelmente devido ao aumento da desordem na rede provocada pela introdução de impurezas. Como veremos no Apêndice, para obter uma variação significativa no nível de Fermi de amostras com alta densidade de ligações pendentes (e assim observar o sinal de portadores armadilhados nas caudas) é necessária a introdução de uma grande quantidade de impurezas, sendo exatamente este o caso das amostras de a-Ge:H.

Além disso, os maiores valores de  $g_0$  e  $\Delta B_{pp}$  encontrados em a-Ge:H, comparados aos de a-Si:H, tanto para ligações pendentes neutras como para elétrons e buracos de cauda, provavelmente estão relacionados com as diferenças no acoplamento spin-órbita do Si e do Ge. Como  $\lambda_{Ge}$  (0,138 eV) é muito maior que  $\lambda_{Si}$  (0,019 eV),<sup>51</sup> espera-se em a-Ge:H um maior desvio no valor de  $g$  (quando comparado ao  $g$  do elétron livre), juntamente com um maior alargamento na linha. De fato, a razão entre os valores do acoplamento spin-órbita para Ge e Si ( $\lambda_{Ge}/\lambda_{Si}$ ) é muito próxima da razão entre a largura de linha em a-Ge:H e a-Si:H (o mesmo valendo para a razão entre os desvios no valor de  $g$ ) para todos os centros envolvidos.

Ainda comparando os resultados de LESR em a-Ge:H com aqueles para a-Si:H, a razão entre a densidade de estados atribuída a buracos e a elétrons,  $C_p/C_n$ , em nosso caso, foi encontrada como sendo  $1,3 \pm 0,3$ . Para a-Si:H, essa razão depende de vários fatores, mas normalmente varia na faixa 2–5.<sup>52,53</sup> O motivo pelo qual  $C_p/C_n$  apresenta valor diferente de 1 no caso do a-Si:H ainda não está completamente esclarecido. Uma possibilidade seria a modificação, após a iluminação, na densidade de ligações pendentes carregadas, o que introduziria mais uma componente no sinal de LESR.<sup>52</sup> Outra hipótese estaria relacionada à diferenças na saturação do sinal de ESR para elétrons e para buracos.<sup>53</sup> O fato de que, em a-Ge:H, os sinais de elétrons e buracos apresentam uma grande região de não saturação (ver Figura 4.3), poderia ser uma indicação de que, em a-Si:H, a discrepância na razão um para um estaria associada à saturação, já que nesse material o

sinal de ESR encontra-se quase sempre saturado. De qualquer maneira, aparentemente, nem efeitos de saturação nem a modificação na densidade de ligações pendentes carregadas parecem ser fatores relevantes em a-Ge:H, uma vez que  $C_p/C_n$  é em torno de 1.

#### 4.4.2 – CINÉTICA DE RECOMBINAÇÃO

Informações a respeito da cinética de recombinação dos portadores fotogerados podem ser obtidas através da análise da dependência temporal do sinal de LESR. Recentemente, B. Yan *et al.* propuseram dois modelos para explicar as curvas de crescimento e decaimento do sinal de LESR, em função do tempo para a-Si:H.<sup>50,53</sup> O primeiro modelo, puramente fenomenológico, assume basicamente que a recombinação é não geminada (os portadores envolvidos no processo de recombinação não foram gerados na mesma transição óptica) e que as curvas e que há uma distribuição dispersiva de tempos de vida dos portadores. A partir disso, a dependência temporal da densidade de spins medida por LESR pode ser escrita para o crescimento e o decaimento, respectivamente, como sendo:<sup>53</sup>

$$N_{\text{LESR}}(t) = \frac{A[1 - \exp(-t/\tau)^\beta]}{1 - \exp(-t/\tau)^\beta + B[1 + \exp(-t/\tau)^\beta]} \quad (4.1.a)$$

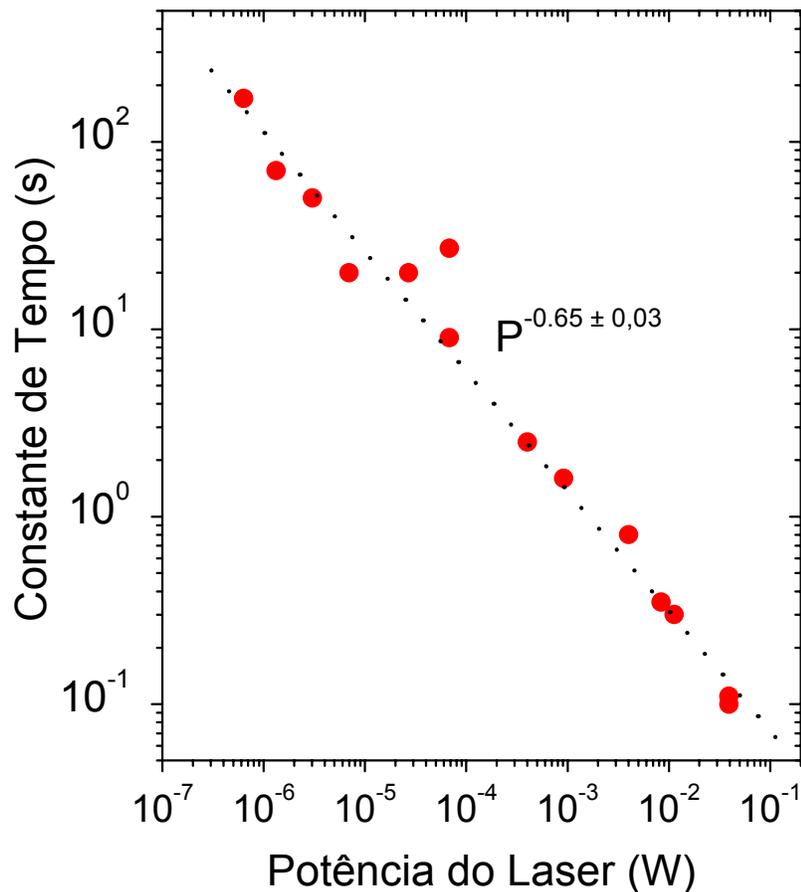
e

$$N_{\text{LESR}}(t) = \frac{N(0)}{1 + \frac{N(0)C}{D^{1-\beta}\beta} t^\beta} \quad (4.1.b).$$

Onde A, B, C, e D são constantes; N(0) é a densidade de portadores medida no instante em que a luz é desligada;  $\beta$  (parâmetro de dispersão) e  $\tau$ , constante de tempo, relacionada ao tempo de vida. Para potências de excitação variando entre  $10^{-1}$  e  $10^{-6}$  W, foi possível descrever as curvas de crescimento do sinal de LESR aplicando esse modelo com as constantes A, B, C e D fixas. As linhas cheias na Figura 4.5 são os ajustes obtidos com o parâmetro de dispersão  $\beta = 0,5 \pm 0,2$ . A Figura 4.8 mostra a dependência do outro parâmetro ajustável,  $\tau$ , e sua variação com a potência de excitação. A dependência encontrada,  $\tau \propto P^{-0,65 \pm 0,03}$ , está de acordo com resultados anteriores obtidos para a-Si:H utilizando o mesmo modelo.<sup>50</sup> Além disso, ambos os resultados aproximam-se do valor

previsto por simulações computacionais; que prevêm, no caso de recombinação via pares distantes, um expoente  $-0,84$  para a dependência do tempo de vida dos portadores em função da geração.<sup>54</sup>

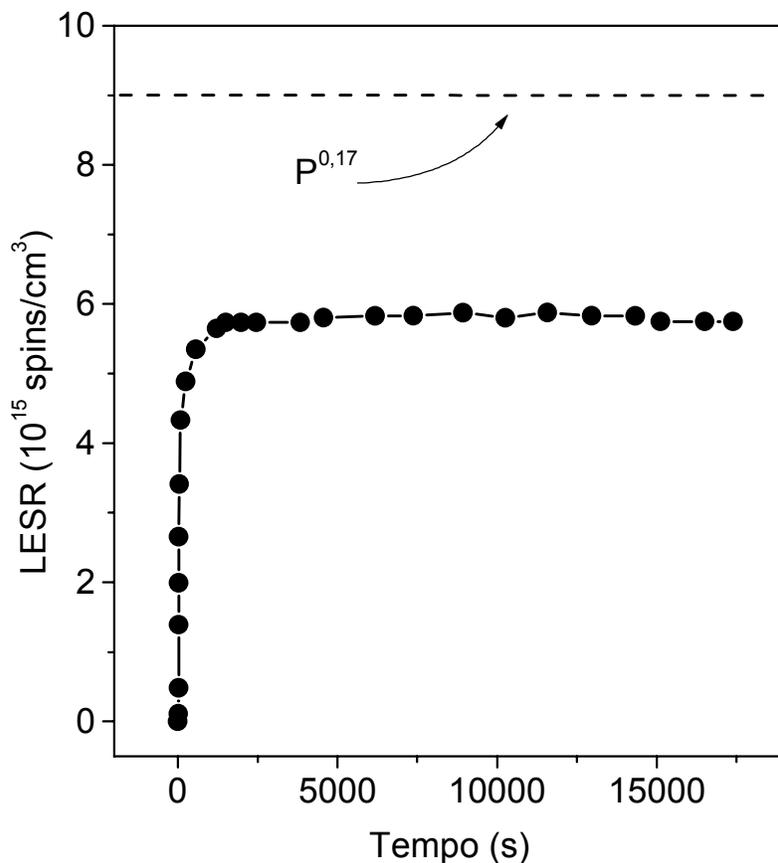
Outra informação importante é a fraca dependência do sinal de LESR em função da potência de excitação ( $\propto P^{0,17}$ ), conforme pode ser visto na Figura 4.6. Valores muito parecidos (na faixa 0,17–0,24) foram medidos para a-Si:H.<sup>53,55</sup> Mais uma vez, esses resultados experimentais estão em excelente acordo com a previsão teórica (0,16) feita para recombinação via pares distantes em semicondutores amorfos.<sup>54</sup> Ainda não está bem explicado o motivo pelo qual, para baixos valores de potência, ocorre um desvio na



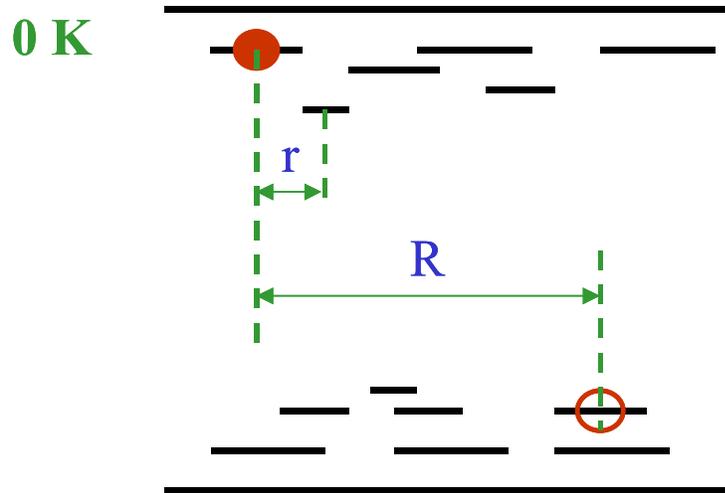
**Figura 4.8** – Resultados obtidos para a constante de tempo,  $\tau$  (parâmetro ajustável do modelo fenomenológico discutido no texto que está relacionado com o tempo de vida dos portadores), em função da potência de excitação.

inclinação da curva. No  $\alpha$ -Si:H, comportamento semelhante foi atribuído ao enorme tempo necessário para atingir o estado estacionário, para pequenos valores de potência. Como pode ser visto na Figura 4.9, esse não parece ser o caso em  $\alpha$ -Ge:H. Mesmo após 5 horas, para a potência de 0,1 mW, o sinal de LESR não aproxima-se do valor esperado, caso a tendência com expoente 0,17 fosse seguida. É mais provável que, em nosso caso, esse comportamento esteja relacionado com a alta densidade de ligações pendentes. De fato, observamos que amostras com menor densidade de defeitos seguem a mesma inclinação para valores de potência mais baixos.

O segundo modelo, embora não seja inconsistente com o primeiro, tem uma abordagem completamente distinta do problema.<sup>50</sup> Ele baseia-se em idéias sugeridas por Shklovskii *et al.*,<sup>56</sup> desenvolvidas para medidas de fotoluminescência, e descreve a cinética



**Figura 4.9** – Dependência temporal do sinal de LESR para potência de excitação de 70  $\mu$ W. Mesmo depois de 5 horas de iluminação o sinal de LESR não aparenta aproximar-se do valor esperado caso a dependência com expoente 0,17 fosse seguida.



**Figura 4.10** – Esquema ilustrando o mecanismo de difusão e recombinação para pares elétrons-buracos armadilhados nas caudas. Os parâmetros ilustrados na figura encontram-se definidos no texto.

de recombinação em sólidos amorfos apenas algum tempo após a excitação óptica ser cessada.<sup>50</sup> Sendo válido, portanto, apenas para as curvas de decaimento.

Imediatamente após a criação de pares elétrons-buracos através de excitação óptica, ocorre uma competição entre dois processos: 1) recombinação geminada (a recombinação ocorre entre os portadores gerados na mesma transição óptica); 2) difusão dos portadores por meio de saltos para estados desocupados de menor energia. A taxa de recombinação geminada é dada por  $\tau_R^{-1} \exp(-2R/a)$ . Onde  $R$  é a distância entre o elétron e o buraco;  $a$  é o comprimento de localização efetivo;  $\tau_R$  está relacionado com o elemento de matriz da transição óptica, assumido como sendo  $\sim 10^{-8}$  s. Já a taxa com que a difusão ocorre é dada por  $\tau_d^{-1} \exp(-2r/a)$ . Onde  $r$  é o espaçamento médio entre os estados localizados nas caudas e  $\tau_d$  (tempo de difusão), controlado via fônons, é  $\sim 10^{-12}$  s (ver esquema na Figura 4.10).<sup>56</sup>

Portanto, no início do processo a difusão desenrola um papel dominante e, à temperatura zero, ocorre apenas devido a saltos para menores energias. Como a densidade de estados nas caudas diminui exponencialmente para menores energias, esse processo torna-se rapidamente menos freqüente, até que pode ser negligenciado. A partir daí, assume-se que a recombinação ocorre exclusivamente através de pares distantes. Com isso, é possível escrever a densidade de portadores armadilhados em função do tempo como sendo:<sup>50</sup>

$$n(t) = \frac{3}{4\pi} \left( \frac{a}{2} \ln(t/\tau_R) \right)^{-3} \quad (4.2).$$

É interessante notar que o limite assintótico dessa equação não depende da densidade inicial de portadores. A partir disso, utilizando a hipótese de neutralidade de carga (o número de elétrons fotogerados tem que ser igual ao de buracos) é possível reescrever a Equação 4.2 para incluir uma densidade de portadores inicial  $n(t_0)$ , desde que em  $t_0$  o sistema já esteja no limite em que a recombinação é dominada através de pares distantes. Nesse caso temos:<sup>50</sup>

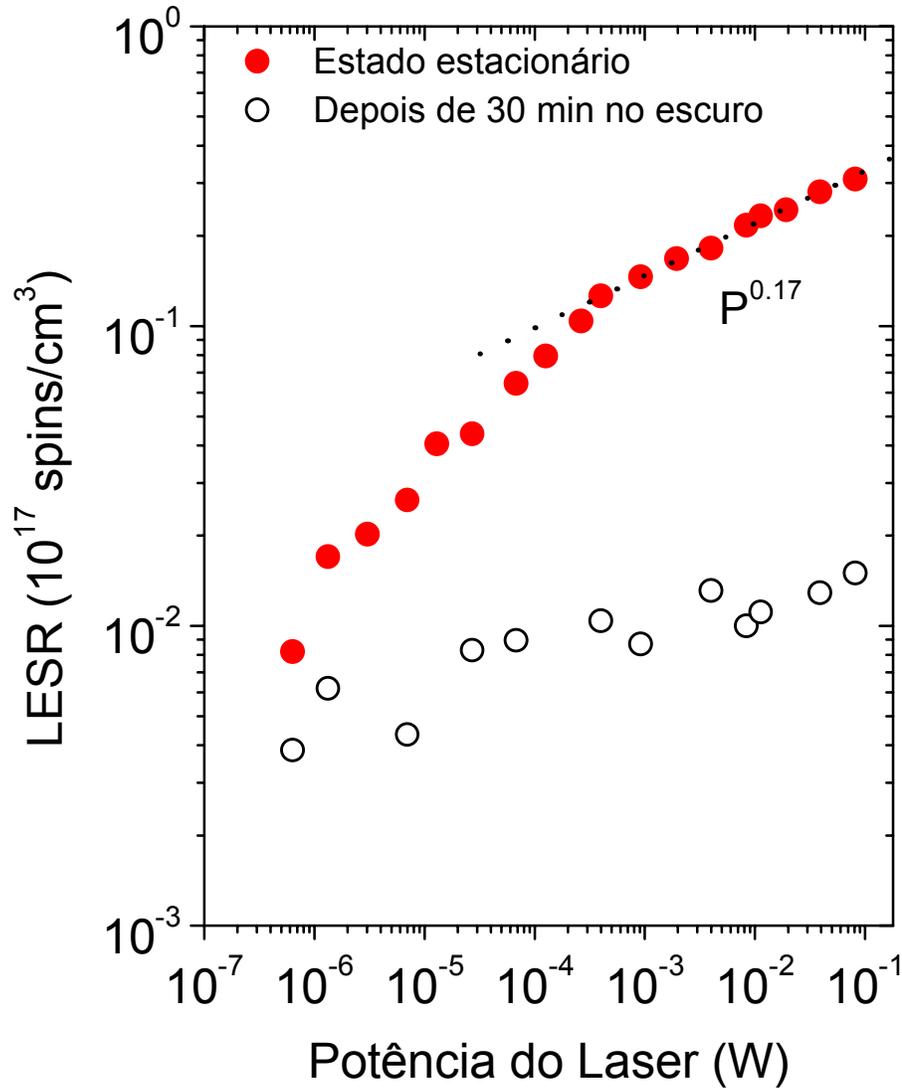
$$n^{-1} - n_0^{-1} = \frac{4\pi}{3} (R^3 - R_0^3) \quad (4.3),$$

onde

$$R = \frac{a}{2} \ln(t/\tau_R) \quad (4.4).$$

Aplicando esse modelo, foi possível ajustar as curvas de decaimento do sinal de LESR obtidas experimentalmente para o  $\alpha$ -Ge:H para potências de excitação variando mais de 3 ordens de grandeza, utilizando o comprimento de localização,  $a$ , como único parâmetro ajustável (linhas contínuas na Figura 4.7). No nosso caso, encontramos o valor de  $a \sim 60 \text{ \AA}$ , para  $\alpha$ -Ge:H. Embora nunca tenha sido publicado nenhum valor para o comprimento de localização para elétrons nas caudas de condução em  $\alpha$ -Ge:H, esse valor é consistente com o obtido para  $\alpha$ -Si:H, utilizando o mesmo modelo ( $\sim 30 \text{ \AA}$ ).<sup>50</sup> Todavia, esse número é bem superior ao estimado por outros métodos (entre 4 e 10  $\text{\AA}$ ) para  $\alpha$ -Si:H.<sup>20,57,58</sup> A origem de tal discrepância pode ser a imprecisão nos números absolutos das medidas de LESR (na qual um fator 3 de erro absoluto é aceitável) ou mesmo no valor de  $\tau_R$ , já que não há na literatura estimativa precisa desse valor. Finalmente, observamos experimentalmente a existência do limite assintótico da Equação 4.2, para potências de excitação variando cerca de 6 ordens de grandeza (Figura 4.11). Independentemente da densidade de portadores inicial, com o fim da excitação, após um certo tempo, o número de portadores cai sempre para o mesmo nível. Nesse caso, as medidas foram feitas por volta de meia hora

depois de desligada a iluminação (círculos abertos). É interessante notar que esses resultados de  $\alpha$ -Ge:H dão suporte a idéia de um comportamento universal para a recombinação de portadores armadilhados em estados de cauda profundos em semicondutores amorfos.



**Figura 4.11** – Comparação entre o sinal de LESR após atingir a saturação e o sinal residual depois de 30 min que a luz foi apagada. Verifica-se que independentemente da densidade original de portadores, o sinal decai para aproximadamente o mesmo valor após um certo tempo.

## Capítulo 5 – Medidas de ESR e LESR em $\mu$ c-Si:H

### 5.1 – INTRODUÇÃO

Nos últimos anos silício microcristalino hidrogenado,  $\mu$ c-Si:H, tem sido bastante estudado, principalmente por causa de sua potencial aplicação em painéis de tela plana ou em dispositivos fotovoltaicos. O estudo de defeitos em  $\mu$ c-Si:H é particularmente importante, uma vez que eles limitam a maioria das propriedades de transporte. Nesse sentido, a técnica de ESR é uma importante ferramenta, pois possibilita a investigação dos defeitos paramagnéticos nesses materiais. Os primeiros estudos sistemáticos envolvendo centros paramagnéticos em  $\mu$ c-Si:H datam apenas de 1994.<sup>59</sup> Como a maioria dos defeitos possuem valores de  $g_0$  próximos ao do elétron livre, uma interpretação inequívoca para os diferentes centros é difícil e permanece controversa até hoje. Em trabalhos realizados recentemente,<sup>41,42</sup> nós sugerimos interpretações alternativas para alguns dos centros paramagnéticos previamente observados em  $\mu$ c-Si:H.

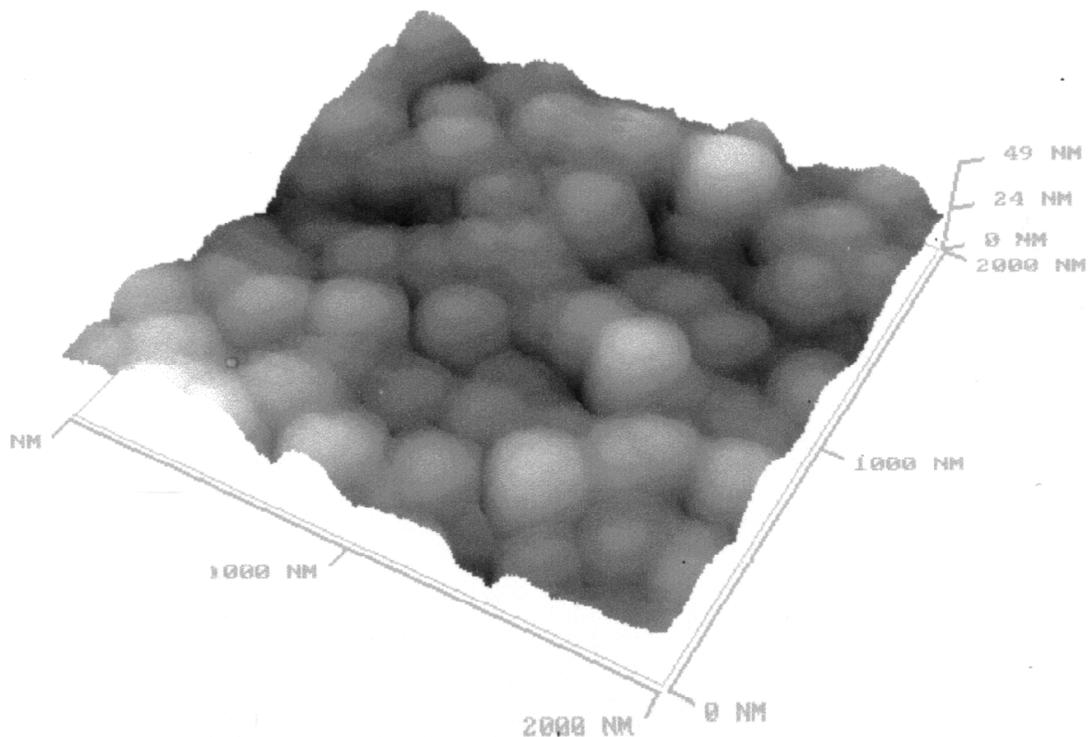
### 5.2 – DETALHES EXPERIMENTAIS

Nesse trabalho foram estudadas duas amostras de  $\mu$ c-Si:H preparadas por dois diferentes laboratórios. A amostra 1 foi preparada na Alemanha<sup>60</sup> pela técnica de PECVD, usando uma frequência de excitação do plasma de 70 MHz e 3% de SiH<sub>4</sub> em uma atmosfera de H<sub>2</sub>. Essa amostra foi depositada em uma folha de alumínio que posteriormente foi retirado através de ataque químico com HCl diluído. O pó resultante (39 mg) foi então colocado em um tubo de quartzo. A amostra 2, composta de quatro filmes de  $\mu$ c-Si:H depositados em substratos de quartzo (4 x 20 mm<sup>2</sup>) de uma só vez, foi preparada por uma empresa de células solares chamada *MV Systems*, utilizando um plasma pulsado de 60 W em uma atmosfera de 1% de SiH<sub>4</sub> diluído em H<sub>2</sub>. Essa amostra foi preparada em condições nas quais os filmes de  $\mu$ c-Si:H apresentam as melhores propriedades optoeletrônicas

obtidas por aquela indústria. Por exemplo, células solares contendo dispositivos com material depositado nas mesmas condições apresentam eficiência de cerca de 7%.<sup>61</sup>

Medidas de espectroscopia Raman mostram que ambas as amostras apresentam uma fase amorfa inferior a 30%, que é o limite de detecção por essa técnica de espectroscopia. Isso ocorre porque abaixo deste limite, a banda associada à fase amorfa torna-se muito pouco intensa. Para a amostra 2, medidas de microscopia de força atômica (*atomic force microscopy*, AFM) mostram que essa amostra tem grandes grãos agregados ( $\sim 0,3 \mu\text{m}$  de diâmetro) e fase amorfa inferior a 10%.<sup>62</sup> A Figura 5.1 mostra um exemplo de um resultado de AFM para a amostra 2. A interface entre os grãos agregados é amorfa e internamente eles são compostos de pequenos cristais aleatoriamente orientados.

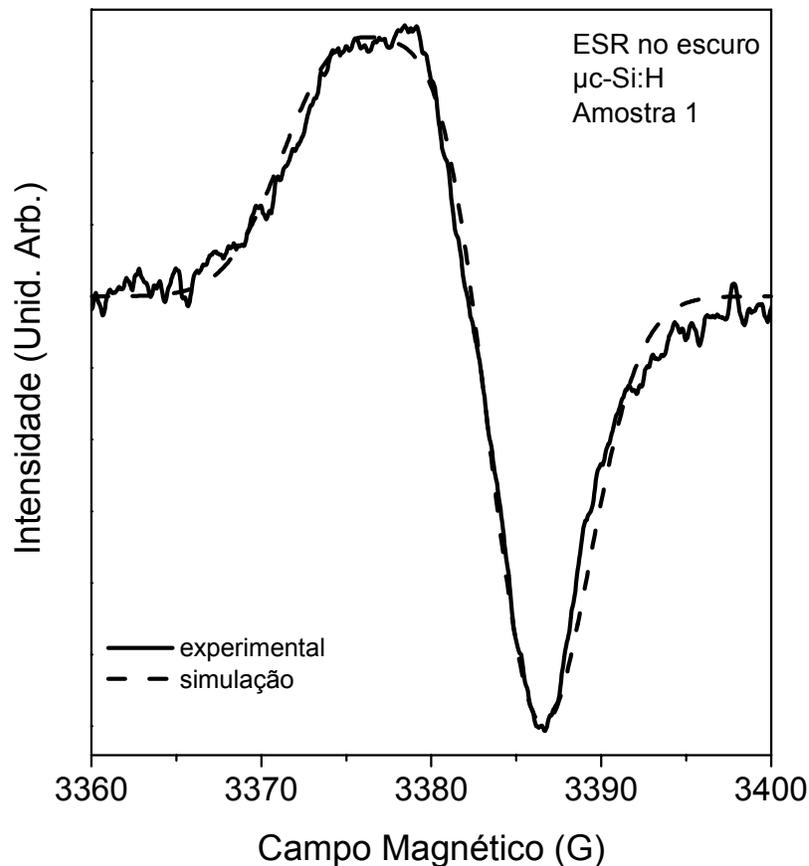
Os experimentos de ESR foram feitos com um espectrômetro padrão da marca Bruker operando em banda X (frequência  $\sim 9,5 \text{ GHz}$ ). Os experimentos no escuro foram realizados à temperatura ambiente e 10 K, utilizando diferentes valores de potência de microondas. Já as medidas de LESR empregaram um laser de He-Ne (632.8 nm) com uma potência  $\sim 1 \text{ mW}$ .



**Figura 5.1** – Medida de AFM da superfície da amostra 2. As estruturas observadas na forma de grãos de aproximadamente  $0,3 \mu\text{m}$  de diâmetro são agregados de cristais aleatoriamente orientados. A interface entre os grãos constitui a região amorfa.

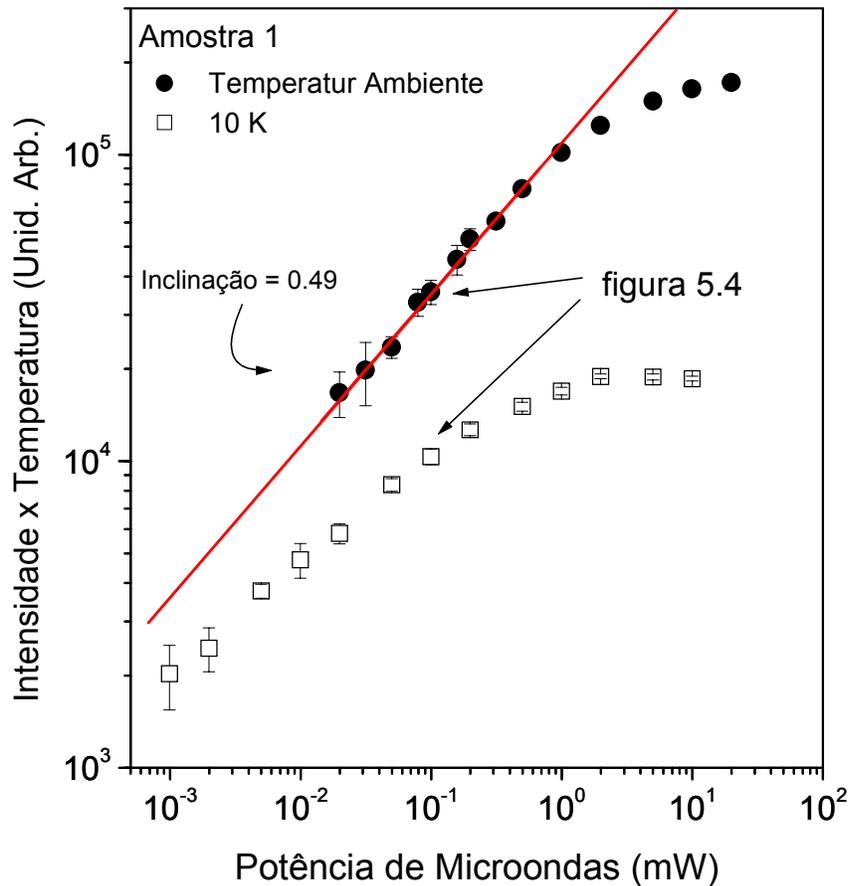
### 5.3 – RESULTADOS

A Figura 5.2 mostra um resultado de ESR (no escuro) para a amostra 1 obtido à temperatura ambiente usando potência de microondas de  $100 \mu\text{W}$ . A forma de linha, que é assimétrica, foi simulada (linha pontilhada) utilizando espectro de padrão de pó para um único centro com simetria axial (ver Seção 2.3). Obtivemos os valores de  $g_{\parallel} = 2,0096$  e  $g_{\perp} = 2,0031$  com alargamento gaussiano de  $3,2 \text{ G}$ . A introdução de interação hiperfina com os isótopos de  $\text{Si}^{29}$  (4,7% de abundância natural) não apresentou nenhuma mudança apreciável no espectro simulado e por isso foi desconsiderada. A densidade de spins estimada para essa amostra foi cerca de  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a partir de uma calibração com um padrão de *weak-pitch*. Nenhum outro sinal de ESR, mesmo à baixa temperatura, foi observado no escuro nessa amostra.



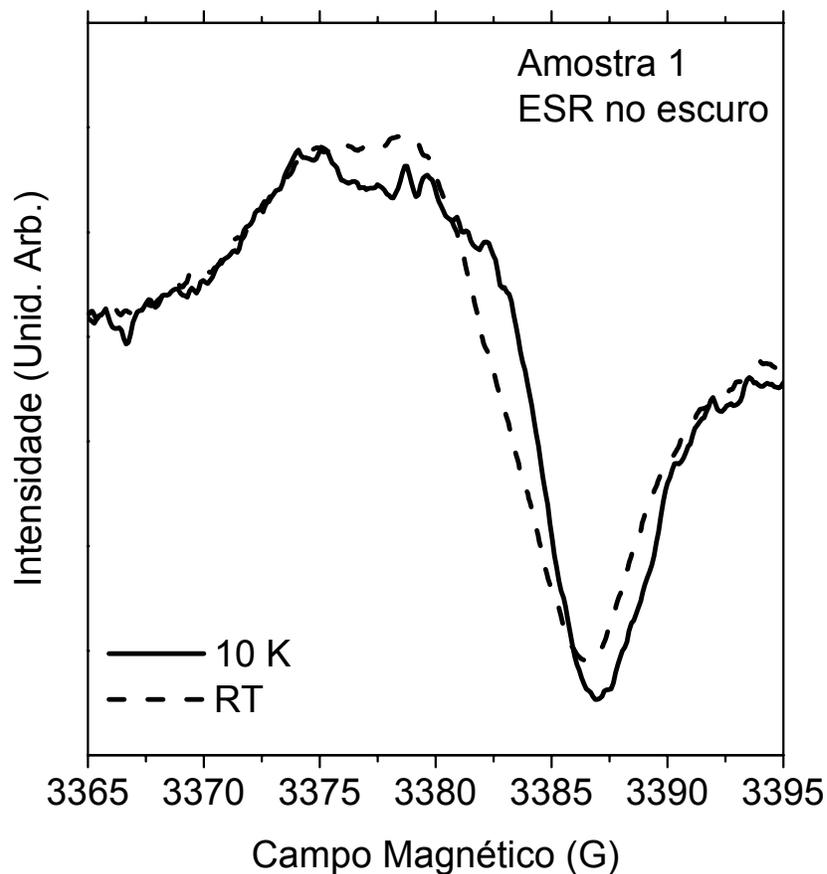
**Figura 5.2** – Espectro experimental e simulação computacional do sinal de ESR na amostra 1. Os valores utilizados na simulação para espectro de padrão de pó com simetria axial foram  $g_{\parallel} = 2,0096$  e  $g_{\perp} = 2,0031$ .

No caso da amostra 2, não foi possível obter um espectro de ESR resolvido o suficiente para obter os valores do tensor  $g$  por meio de uma simulação, uma vez que o sinal de ESR no escuro apresentou-se muito fraco. Essa amostra, que consiste de quatro filmes finos depositados em substratos de quartzo, contém muito menos material que a amostra 1 e além disso, apresenta uma menor densidade de defeitos ( $\bullet 10^{16}$  spins/cm<sup>3</sup>). Finalmente, por ser depositada em substratos de quartzo, os espectros de ESR obtidos para a amostra 2 apresentam um sinal paramagnético característico do centro  $e'$  (característico de superfícies de oxidadas), criados nos substratos de quartzo durante a deposição.<sup>63</sup> Esse sinal se sobrepõe parcialmente ao sinal proveniente do filme de  $\mu$ c-Si:H, dificultando ainda mais qualquer tentativa de análise da forma de linha.



**Figura 5.3** – Estudo de saturação para o sinal de ESR no escuro para a amostra 1 de  $\mu$ c-Si:H. Observa-se que à temperatura ambiente o sinal não apresenta saturação até cerca de 1 mW de potência aplicada. Entretanto, para temperaturas baixas o sinal encontra-se sempre saturado. A forma de linha dos pontos indicados pelas setas podem ser observadas na Figura 5.4

O sinal de ESR no escuro em função da potência de microondas está mostrado na Figura 5.3 para temperatura ambiente e 10 K, para a amostra 1. Nessa Figura, a intensidade do sinal está multiplicada pela temperatura para corrigir as diferenças nas populações do estado de spin produzidas por mudanças na temperatura (ver Equação 2.5). A linha reta representa um ajuste por regressão linear cuja inclinação é  $0,49 \pm 0,01$  (em caso de comportamento não saturado o expoente esperado é de 0,50, conforme mencionado na Seção 2.2). Logo, para temperatura ambiente o sinal não está saturado para potências de microondas de até 1 mW. Todavia, para 10 K o sinal encontra-se sempre saturado, mesmo para potências tão pequenas como 1  $\mu$ W. Nessa representação (intensidade $\times$ temperatura), mesmo para diferentes temperaturas, os sinais deveriam ser coincidentes, já que o efeito da



**Figura 5.4** – forma de linha das medidas indicadas na Figura 5.3 para a amostra 1, utilizando a potência de 0,1 mW à temperatura ambiente e 10 K. A medida feita em regime de saturação (10 K) apresenta uma forma de linha diferente daquela efetuada à temperatura ambiente.

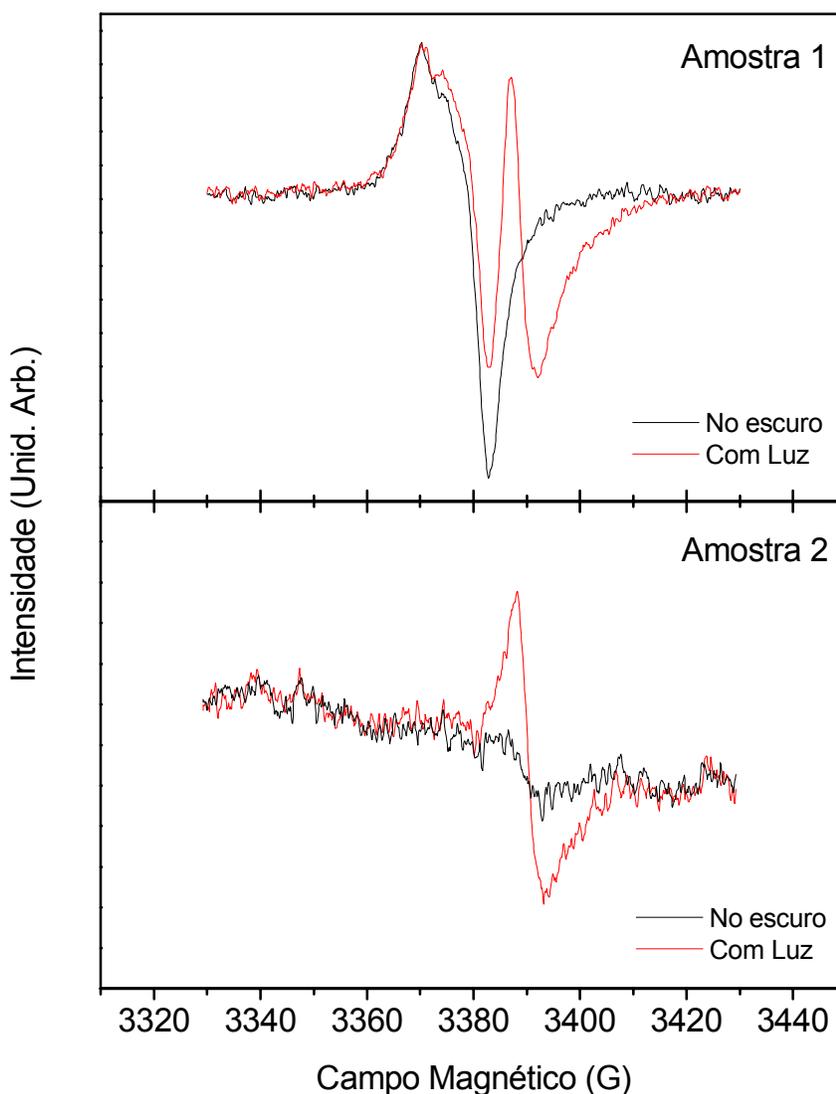
temperatura já está corrigido. Observamos esse efeito de saturação mesmo para temperaturas tão altas como 150 K. Além disso, a forma de linha do sinal saturado é diferente daquela encontrada na medida não saturada à temperatura ambiente. Uma comparação entre esses dois sinais pode ser observada na Figura 5.4 para potência de 0,1 mW.

A Figura 5.5 compara os sinais obtidos no escuro e sob iluminação para as duas amostras estudadas, à temperatura de 15 K. Lembramos que nesse caso foi possível observar um sinal no escuro para a amostra 2 porque essa medida foi realizada à baixa temperatura e alta potência de microondas, porém o sinal encontra-se completamente saturado. Apenas o efeito da luz (sinal de LESR), obtido através da subtração entre a curva com luz e a curva no escuro pode ser visto na Figura 5.6. É interessante observar que apesar de serem amostras preparadas por diferentes técnicas e, além disso, uma ter sido estudada na forma de pó e outra depositada em substratos de quartzos, não há nenhuma distinção significativa entre os dois sinais de LESR.

Para simular o espectro de LESR dessas amostras de  $\mu$ c-Si:H, duas diferentes simulações foram propostas: 1) espectro de pó de um único centro com simetria axial ( $g_{//} = 1,999$  e  $g_{\perp} = 1,996$ ) com forma de linha lorentziana de 3 G (linha tracejada na Figura 5.6); e 2) espectro de pó de dois centros no qual um tem as características da primeira simulação e o centro adicional é isotrópico com  $g_0 = 1,998$  e uma forma de linha gaussiana de 8 G. A linha contínua na Figura 5.6 corresponde à simulação com a inclusão desses dois centros. O tensor  $g$  foi assumido como sendo isotrópico no segundo centro apenas por simplicidade, pois qualquer possível anisotropia, nesse caso, estaria mascarada pelo grande alargamento. Além disso, a razão entre os dois centros foi assumida como sendo 1. Embora a porção central do espectro de derivada experimental seja muito bem descrito pela primeira simulação, as asas de ambos os lados não são. A principal dificuldade é a superposição da região central, que é bem estreita, com as asas, que são bem largas. O padrão de pó não consegue dar conta de ambas as características. Por outro lado, adicionando um segundo centro, consegue-se um ajuste muito melhor. Como mencionado acima, a escolha de um tensor  $g$  isotrópico para o segundo centro é uma conveniência, pois o alargamento da linha esconde qualquer possível anisotropia e a escolha da razão 1:1 para os dois centros foi feita por simplicidade, mas é aproximadamente correta. Por fim, vale lembrar que uma

simulação de espectro de padrão de pó continua válida no caso da amostra 2 (depositada na forma de filme fino em substratos de quartzo), pois a mesma é composta de pequenos grãos orientados aleatoriamente.

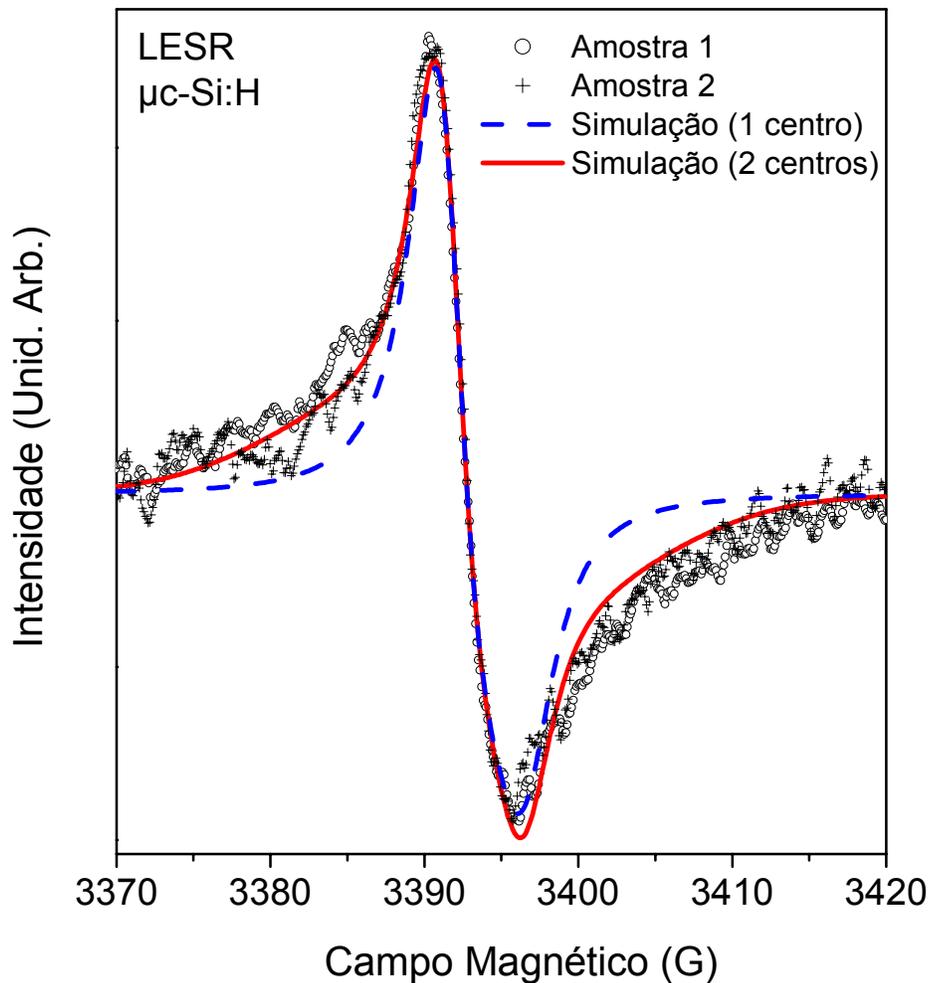
O sinal de LESR, a 10 K não apresenta nenhum sinal de saturação mesmo utilizando potência de microondas de cerca de 30 mW. Com a intensidade de luz utilizada, o efeito de LESR foi observado para temperaturas de até aproximadamente 70 K. Contudo, a



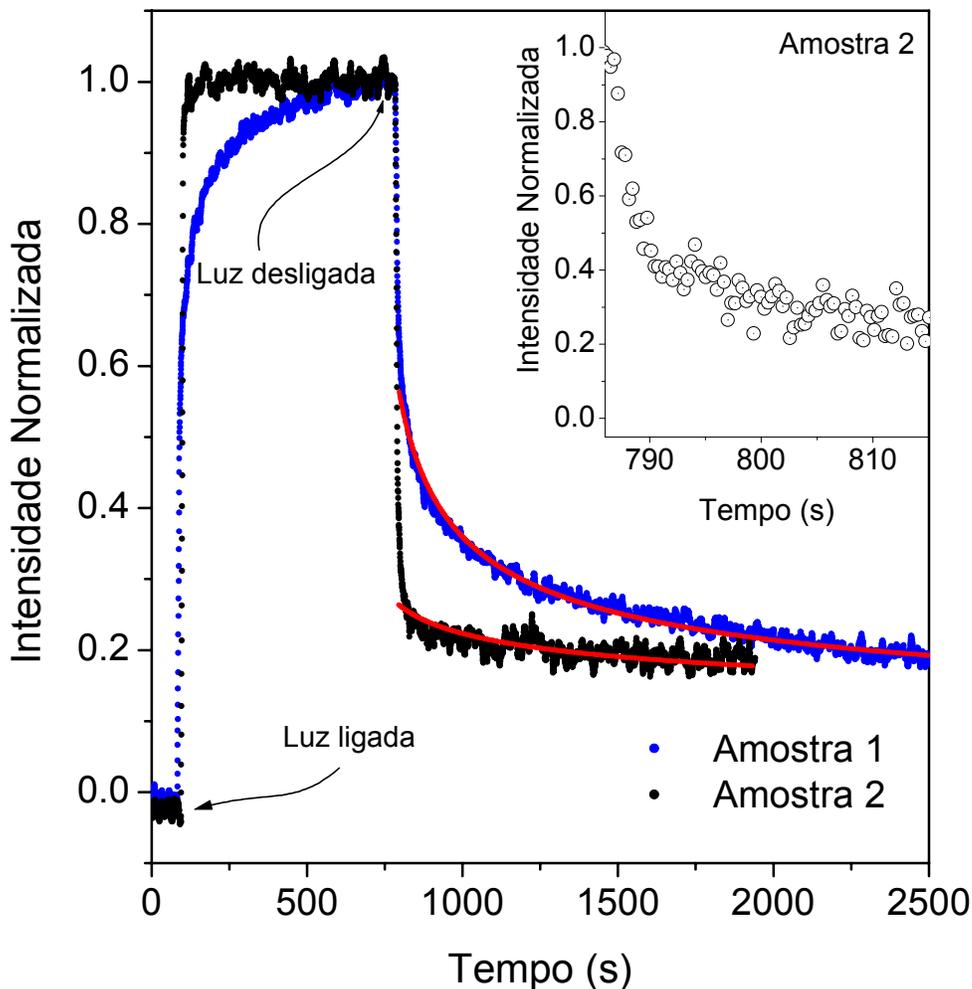
**Figura 5.5** – Resultado experimental obtido de medidas de ESR no escuro e com luz, para as amostras 1 e 2 de  $\mu$ c-Si:H. As medidas foram realizadas à temperatura de 15 K com potência de microondas de 10 mW. A iluminação utilizada foi um feixe de laser de HeNe com  $\sim$ 1 mW de potência.

densidade de spins foto gerados reduz-se consideravelmente para temperaturas acima de 40 K.

Quando a iluminação é descontinuada, a intensidade do sinal de LESR diminui. Entretanto, o sinal não vai a zero, permanecendo por cerca de 20% da intensidade original por vários minutos após a luz ser desligada. A Figura 5.7 mostra dependência temporal do sinal de LESR após o início da iluminação e após o término, para as amostras 1 e 2 à temperatura de 15 K. Embora tenham escala de tempos completamente diferentes (a amostra 2 que tem melhores propriedades eletrônicas exibe um decaimento bem mais



**Figura 5.6** – Resultado experimental do espectro de LESR das amostras 1 e 2. Esses espectros são resultado da subtração das curvas mostradas na Figura 5.5. A linha tracejada é o resultado de uma simulação utilizando um único centro, enquanto a linha contínua é a simulação utilizando dois centros.



**Figura 5.7** – Dependência temporal do sinal de LESR para as amostras 1 e 2. A intensidade foi normalizada para valer 1 após o sinal atingir o estado estacionário. As linhas sólidas correspondem a ajustes utilizando uma expressão para o decaimento dada pela Equação 4.1. O detalhe mostra o decaimento para amostra 2 em uma escala de tempo reduzida.

rápido), ambas as amostras podem ser descritas utilizando o modelo proposto por Yan *et al.*<sup>50</sup>, discutido no Capítulo 4, para recombinação por pares distantes via tunelamento entre estados localizados (linhas sólidas na Figura 5.7).

## 5.4 – DISCUSSÃO

### 5.4.1 – ESR NO ESCURO

O fato de o silício microcristalino hidrogenado possuir uma estrutura morfológica extremamente complexa é uma das principais razões para a controvérsia na interpretação do

espectro de ESR no escuro. Além dos grãos cristalinos (usualmente) aleatoriamente orientados; uma fase amorfa; interfaces entre as fases amorfa e cristalina; e interfaces entre os diferentes grãos cristalinos também ocorrem. Em princípio, os centros paramagnéticos observados nesse material podem estar em qualquer uma dessas regiões tornando sua identificação muito difícil. Os defeitos esperados na fase amorfa são as bem conhecidas ligações pendentes, tipicamente observadas em a-Si:H, cujas características do espectro de ESR foram discutidas na Seção 3.2.1. Caso exista oxigênio, na forma de impurezas, nas bordas entre os grãos agregados, pode-se esperar a presença dos centros  $P_b$  que freqüentemente aparecem em interfaces Si/SiO<sub>2</sub>, conforme discutido nas seções 2.3 e 3.2. Ainda, na fase cristalina, pode-se esperar a presença de defeitos comuns em silício cristalino, tais como vacâncias, divacâncias e até mesmo aglomerados maiores de defeitos que possuem sinais paramagnéticos. Na tabela 5.1 listamos valores para o tensor  $g$  previamente publicados para os seguintes defeitos: ligações pendentes em a-Si:H,<sup>64</sup> O centro  $P_b$  que aparece em interfaces Si/SiO<sub>2</sub><sup>8,65</sup> e a vacância em c-Si.<sup>66</sup>

**Tabela 5.1** – Valores para o tensor  $g$  de defeitos relevantes em sólidos cristalinos e amorfos de silício: ligações pendentes de silício em a-Si:H; ligações pendentes de Si em interfaces SiO<sub>2</sub>/c-Si,  $P_b$ ; vacâncias positivamente e negativamente carregadas; e o nosso resultado para  $\mu$ c-Si:H.

| Defeito                                  | $g_{//}$ | $g_{\perp}$     | Referencia    |
|--|----------|-----------------|---------------|
| DB <sup>0</sup> em a-Si:H                | 2.0039   | 2.0065          | [64]          |
| $P_b$ em c-Si                            | 2.0011   | 2.0080          | [8]           |
|  | 2.0016   | 2.0090          | [65]          |
| Vacância negativamente carregada em c-Si | 2.0151   | 2.0038, 2.0028* | [66]          |
| Vacância positivamente carregada em c-Si | 2.0087   | 1.9989          | [66]          |
| $\mu$ c-Si:H                             | 2.0096   | 2.0031          | Este trabalho |

\*Nesse caso,  $g_2$  é ligeiramente diferente de  $g_3$ , entretanto, o resultado não é muito longe de uma simetria axial.

A atribuição anterior do sinal de ESR no escuro em  $\mu$ c-Si:H a ligações pendentes<sup>59,67</sup> de Si nos parece pouco provável. Primeiro, a densidade de spins medida é muito alta para ser apenas devido à pequena fração amorfa ainda presente no material ou às interfaces  $\alpha$ -Si/c-Si, uma vez que a maioria das eventuais ligações pendentes nessa região encontra-se passivada por hidrogênio. Segundo, as ligações pendentes em  $\alpha$ -Si:H apresentam  $g_{//} < g_{\perp}$ , o que leva a uma simetria oposta àquela encontrada por nós em  $\mu$ c-Si:H.

Recentemente, Kondo *et al.*<sup>68</sup> propuseram uma explicação alternativa para o sinal de ESR em  $\mu$ c-Si:H. Ao invés de ligações pendentes, o sinal teria origem em centros  $P_b$ . Como este centro é anisotrópico ( $g_{//} = 2,0022$  e  $g_{\perp} = 2,0078$ ), em princípio isso poderia explicar a anisotropia da forma de linha. Contudo, essa interpretação é ambígua, pois a amostra estudada por eles tinha uma grande contribuição amorfa, resultando em muitos parâmetros ajustáveis no espectro simulado. Além disso, o centro  $P_b$  também possui assimetria inconsistente quando comparada aos resultados por nós obtidos.

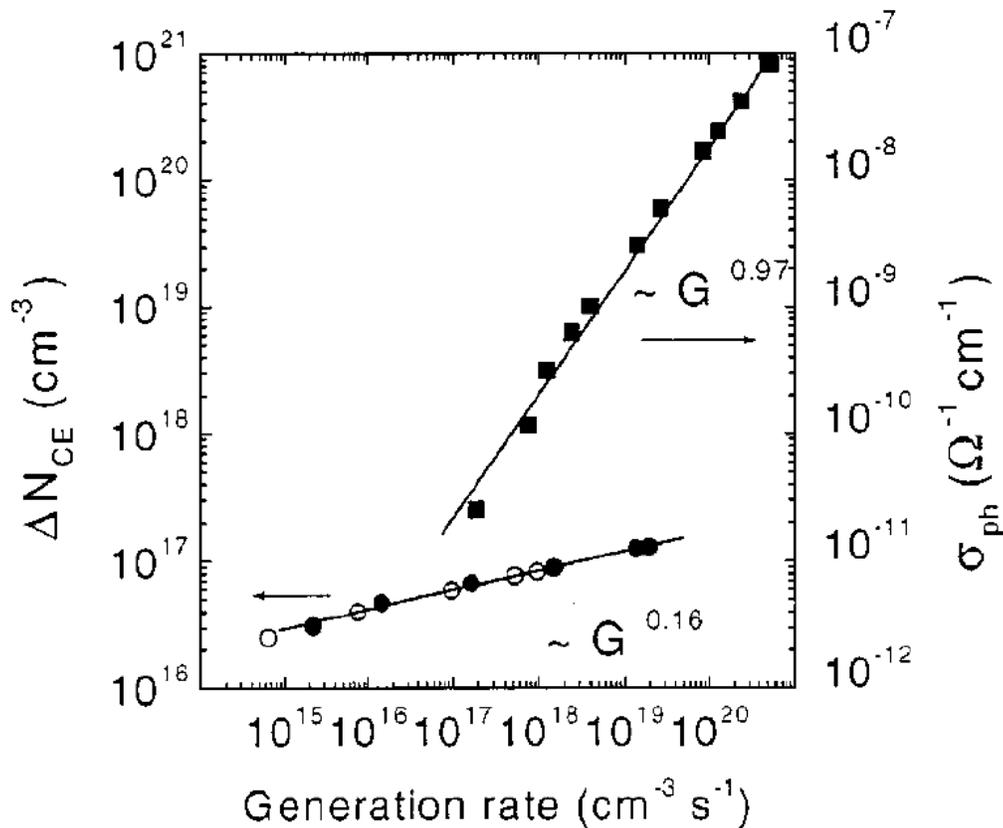
Por outro lado, os valores para o tensor  $g$  obtidos para  $\mu$ c-Si:H nesse trabalho ( $g_{//} = 2.0096$  e  $g_{\perp} = 2.0031$ ) são consistentes com aqueles publicados para vacâncias carregadas em silício cristalino. Entretanto, a atribuição desse sinal de ESR à presença de monovacâncias não pode ser feita de maneira direta e definitiva. Um dos motivos é que em c-Si, sinais relacionados a vacâncias só são observados a temperaturas bem abaixo da temperatura ambiente ( $\sim 180$  K, para a vacância carregada positivamente; e  $\sim 60$  K, para a vacância carregada negativamente).<sup>66</sup> Por outro lado, é bem conhecido que vacâncias podem combinar-se para formação de estruturas bem mais complexas, como divacâncias<sup>25</sup> ou mesmo aglomerados maiores<sup>22</sup> com diferentes energias de ligação e temperaturas de recozimento. Em silício cristalino, esses defeitos normalmente são criados por bombardeamento e a estabilidade deles é extremamente dependente da temperatura.<sup>22,69,70</sup> Por exemplo, um aglomerado com 5 vacâncias em c-Si produzido após irradiação de nêutrons mostrou-se estável a temperatura ambiente.<sup>22</sup> Portanto, uma vez que  $\mu$ c-Si:H é produzido em condições fortemente fora do equilíbrio, é plausível que a fase cristalina forme uma relativamente alta densidade de defeitos como a observada por nós ( $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>). Obviamente, uma identificação mais precisa do sinal de ESR no escuro para  $\mu$ c-Si:H é muito difícil, uma vez que existem numerosas estruturas nas quais esses defeitos podem

arranjar-se. Em outras palavras, são necessárias mais investigações para obter uma identificação microscópica precisa do sinal de ESR em  $\mu$ c-Si:H. De qualquer forma, a atribuição da anisotropia desse sinal à presença de um centro paramagnético com simetria axial no tensor  $g$ , como obtida por nossa simulação com espectro de padrão de pó, oferece uma explicação razoável e consistente.

Outra importante característica que poderia ajudar a entender a origem do sinal de ESR no escuro é a sua saturação a baixas temperaturas, mesmo para potências de microondas muito pequenas. A Figura 5.3 mostra claramente que a 10 K o sinal de ESR encontra-se sempre saturado, provavelmente devido à presença de uma distribuição de tempos de relaxação. Embora a potências de microondas baixas o suficiente, a diferença na intensidade por causa da saturação é apenas um fator 2 – muitas vezes tolerável quando se trata apenas de estimar a densidade de spins – as mudanças que ocorrem na forma da linha não podem ser desconsiderada caso queira-se determinar apropriadamente os valores do tensor  $g$  e compará-los com valores conhecidos na literatura. Além do mais, sabe-se que determinados centros paramagnéticos apresentam anisotropia dependente da temperatura o que implicaria variações na forma de linha por causa de mudanças na temperatura. O centro composto de um aglomerado de 5 vacâncias, já mencionado acima, é um caso típico desse comportamento.<sup>22</sup>

#### 5.4.2 – LESR

Pelo menos para amostras não dopadas, o sinal de LESR, parece estar relacionado com portadores fotoexcitados armadilhados em estados de cauda e não, a elétrons de condução. Essa afirmação tem como suporte o estudo da fotocondutividade e da densidade de portadores medidos por LESR em função da taxa de geração.<sup>39,40</sup> A Figura 5.8 (ref. 39) mostra os resultados dessas duas medidas. Enquanto a produção de estados com  $g_0 = 1,998$  apresenta uma dependência muito fraca com a taxa de geração (expoente 0,16), a fotocondutividade apresenta uma relação praticamente de um para um com a taxa de geração (expoente 0,97). Com isso, fica evidente que os elétrons de condução que contribuem para a fotocondutividade não são responsáveis pelo sinal observado por LESR. Além do mais, a baixa dependência do sinal de LESR com a taxa de geração, por si só, já é uma forte evidência de que o mesmo está associado a estados de cauda; uma vez que dependência praticamente idêntica é observada em silício e germânio amorfos, conforme



**Figura 5.8** – Resultados experimentais para densidade de estados observados após iluminação (LESR) e fotocondutividade, em função da taxa de geração para uma amostra de  $\mu$ c-Si:H intrínseca. Fica evidente que o sinal de LESR ( $g_0 = 1,998$ ) não pode ser atribuído a elétrons de condução, uma vez que os estados criados após iluminação têm uma pequena dependência com a taxa de geração ( $\sim G^{0,16}$ ), enquanto a fotocondutividade (proporcional a densidade de portadores na banda de condução) apresenta uma dependência de aproximadamente um para um ( $\sim G^{0,97}$ ).

discutido no Capítulo 4. Finalmente, o fato de o decaimento do sinal de LESR após a luz ser desligada, tanto para a amostra 1 como para a amostra 2, poder ser ajustado utilizando o modelo proposto por Yan *et al.*<sup>50</sup> (figura 5.7), que supõe recombinação via pares distantes através de tunelamento entre estados localizados, é outra forte evidência de que o mesmo advém realmente de estados de cauda. A grande diferença na escala de tempo entre as duas amostras provavelmente está relacionada com a inclinação das caudas, uma vez que as amostras têm propriedades eletrônicas bem diferentes.

A presença de estados de cauda é uma consequência natural da desordem. Logo, em  $\mu$ c-Si:H, estados de cauda podem estar relacionados com: 1) ligações tencionadas na região

amorfa; 2) Estados defeituosos nas bordas entre os grãos cristalinos ou em interfaces cristal/amorfo; 3) (em princípio) defeitos ou impurezas na fase cristalina. O tensor  $g$  obtido para o centro LESR em  $\mu$ c-Si:H é muito diferente daquele obtido para portadores fotoexcitados armadilhados em estados de cauda em  $\alpha$ -Si:H. Além do mais, a fase amorfa é apenas uma pequena fração do filme e provavelmente sua contribuição para o sinal de LESR não é muito importante. Das duas possibilidades restantes, também é improvável que o sinal de LESR seja devido a estados de cauda internamente aos grãos. Sendo assim, assumimos que os portadores armadilhados em estados observados por LESR devem-se a estados de cauda provocados pelas interfaces entre os diversos grãos cristalinos ou entre as interfaces amorfo/cristal.

Além disso, embora a possibilidade de que o sinal de LESR seja apenas devido a um único centro não possa ser excluída, os resultados apresentados aqui são consistentes com a presença de uma segunda linha de igual intensidade (ver Figura 5.6). Apesar da atribuição desses centros a elétrons e buracos em interfaces cristalinas estar longe de ser óbvia, a linha mais estreita é provavelmente associada com elétrons armadilhados na cauda da banda de condução e a linha mais larga é provavelmente associada com buracos armadilhados na cauda da banda de valência. É importante mencionar que sinais de ESR devido a buracos não são observados com muita frequência em cristais de silício. Nesse caso, entretanto, se os buracos fotoexcitados estão armadilhados em estados de cauda de banda de valência (não presentes em monocristais), essa observação passa a ser plausível como em  $\alpha$ -Si:H.<sup>36</sup> Essa interpretação tem a vantagem de fornecer uma explicação natural para o motivo pelo qual não se observa uma segunda linha que pudesse ser atribuída a buracos em  $\mu$ c-Si:H intrínseco, no experimento de LESR.<sup>38,71,72</sup> A razão é simplesmente que o sinal previamente atribuído a um único sítio, na verdade, deve-se a soma de dois.

Os estudos de ESR em amostras dopadas de  $\mu$ c-Si:H são consistentes com a análise acima mencionada. Em  $\mu$ c-Si:H tipo-n, uma linha com  $g_0$  em torno de 1,998 aparece para medidas de ESR no escuro (ver Seção 3.4). Contudo, em amostras de  $\mu$ c-Si:H fortemente dopadas com boro, além do sinal com  $g_0 = 2,005$ , apenas um sinal muito largo ( $\sim 500$  G) com  $g_0 \sim 2.1$  foi observado. A forma de linha desse último sinal é fortemente influenciada por uma interação hiperfina não resolvida com o núcleo de boro.<sup>73</sup> A ausência de um sinal claramente associado a buracos em  $\mu$ c-Si:H dopado tipo-p não é uma surpresa, uma vez que

o processo de dopagem é muito diferente daquele do  $\alpha$ -Si:H. Uma vez que os estados localizados na cauda da banda de valência em  $\mu$ c-Si:H provavelmente ocorrem nas interfaces das regiões cristalinas, espera-se que tenham uma distribuição em energia muito menor que no caso do  $\alpha$ -Si:H. Por isso, é provável que os buracos introduzidos via dopagem sejam armadilhados em estados aceitadores relativamente mais profundos que os estados da cauda da banda de valência provocados pela interface, inviabilizando sua detecção por ESR. Já em amostras de  $\mu$ c-Si:H tipo-n, os estados doadores mais rasos podem de fato se sobrepor aos estados de cauda de condução, tornando possível sua observação por ESR. A princípio, a forma de linha para a ressonância em torno de  $g_0 = 1,998$  que ocorre em amostras fortemente dopadas do tipo-n poderia ser usada para comparação com o sinal de LESR em amostras intrínsecas. No primeiro caso, esperaríamos apenas uma linha, enquanto no segundo estamos propondo a presença de duas. Entretanto, as medidas realizadas até agora em amostras dopadas com fósforo indicam uma linha mais larga que aquela observada por LESR em amostras intrínsecas<sup>67,72</sup> (ver Figura 3.12 e Figura 5.6), o que inviabiliza essa tentativa de comparação.

## Capítulo 6 – Conclusões

Nesse trabalho de tese, apresentamos, pela primeira vez, medidas de LESR em  $\alpha$ -Ge:H. O sinal obtido foi atribuído à presença de dois diferentes centros associados a: 1) elétrons armadilhados na cauda da banda de condução ( $g_0 = 2,01$  e  $\Delta B_{pp} \sim 30$  G); 2) buracos armadilhados na cauda da banda de valência ( $g_0 = 2,03$  e  $\Delta B_{pp} \sim 60$  G). A partir da observação desses centros, realizamos um estudo da cinética de recombinação dos portadores através da dependência temporal do sinal de LESR, após a luz ser ligada e desligada. Verificamos que a recombinação ocorre por meio de pares distantes (não geminada) e que o mecanismo é muito similar ao encontrado para  $\alpha$ -Si:H.

Além disso, estudamos os espectros de ESR e LESR para  $\mu$ c-Si:H e propusemos uma interpretação alternativa para os sinais previamente observados. Verificamos que a medida de ESR no escuro pode ser simulada utilizando um espectro de padrão de pó para um único centro com simetria axial. Os valores dos parâmetros utilizados que melhor simulam a curva experimental são  $g_{//} = 2.0096$  e  $g_{\perp} = 2.0031$ , com uma forma de linha gaussiana de 3 G. Sugerimos que esse centro, originalmente atribuído a ligações pendentes de silício, está, na verdade, relacionado com defeitos na fase cristalina do material. No caso do sinal de LESR, cuja explicação também é controversa (vem sendo atribuído a elétrons na banda de condução ou a elétrons presos em caudas de condução), também sugerimos uma abordagem diferente: o espectro de LESR é composto de dois diferentes centros; relacionados com elétrons e buracos presos em caudas de condução e de valência, respectivamente. A simulação que melhor reproduz a curva experimental de LESR utiliza um espectro de padrão de pó com simetria axial, para o centro atribuído a elétrons ( $g_{//} = 1,999$ ,  $g_{\perp} = 1,996$  e forma de linha lorentziana de 3 G), e uma segunda linha isotrópica, para o centro relacionado com buracos ( $g_0 = 1,998$  e forma de linha gaussiana de 8 G).

## Apêndice – a-Si:H(B) preparado por *rf-sputtering*

### A.1 – INTRODUÇÃO

Como havíamos mencionado no Capítulo 1, além do estudo de ressonância de spin eletrônico em a-Ge:H e  $\mu$ c-Si:H, discutido ao longo desta tese, realizamos ainda um estudo sobre o mecanismo de criação de defeitos provocado pela introdução de boro em filmes de silício amorfo hidrogenado dopado com boro, a-Si:H(B), preparados pela técnica de *rf-co-sputtering*. Esse nos permitiu obter alguns resultados originais que gostaríamos de discutir neste Apêndice.

O silício amorfo hidrogenado, a-Si:H, é um material que possui enorme interesse tecnológico, principalmente pelo fato de ser mais barato do que o silício cristalino e por ser depositado na forma de filmes finos, permitindo a fabricação de dispositivos em grandes áreas e em variados tipos de substratos. Ele tem sido utilizado, por exemplo, em células solares, no endereçamento de telas planas de cristal líquido, na fabricação de transistores de efeito de campo e em diodos luminescentes.<sup>74</sup> Estima-se que a indústria do silício amorfo movimenta um mercado superior a um bilhão de dólares por ano.

Vários estudos foram realizados com objetivo de se obter filmes com boas propriedades optoeletrônicas e de se entender os mecanismos físicos relativos às suas características. Os exaustivos trabalhos a respeito deste material ajudaram muito na compreensão dos fenômenos que envolvem os materiais amorfos de maneira geral.<sup>75,76,77,78</sup> No entanto, apesar da larga aplicação industrial e do grande número de laboratórios universitários e centros de pesquisa que se envolveram na investigação do silício amorfo, nos últimos 20 anos, o estudo deste material ainda se encontra em intensa atividade. Muitas de suas propriedades ainda não são totalmente compreendidas, como o efeito Stabler-Wronsky e os mecanismos de dopagem.

Atualmente a fabricação de dispositivos utilizando a-Si:H é feita principalmente pelas técnicas de PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*, deposição por

vapor químico assistida por plasma) ou HWCVD (*hot wire chemical vapor deposition*, deposição por vapor químico assistido por filamento quente), através da decomposição da silana SiH<sub>4</sub>. Utilizando PECVD, Spear e LeComber,<sup>79</sup> em 1975, foram os primeiros a conseguir dopar o silício amorfo hidrogenado, mostrando sua viabilidade tecnológica. As dopagens tipo-p e tipo-n foram obtidas utilizando-se os gases diborana, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, e fosfina, PH<sub>3</sub>, respectivamente.

Quando átomos das colunas III ou V da tabela periódica entram na rede do a-Si:H, a condutividade elétrica pode aumentar várias ordens de grandeza, o que caracteriza o fenômeno da dopagem. Entretanto, o mecanismo de dopagem do a-Si:H tem algumas diferenças fundamentais em relação ao que ocorre em c-Si. Por exemplo, no a-Si:H, a razão entre os átomos carregados e o total das impurezas (eficiência de dopagem) é da ordem de apenas 1%, muito inferior ao que se obtém no c-Si. Outro importante efeito da dopagem do a-Si:H é o aumento de ligações pendentes de Si devido, ao acréscimo na concentração de impurezas dopantes.<sup>80</sup>

Os trabalhos desenvolvidos a respeito da dopagem do a-Si:H concentram-se, basicamente, no estudo do boro e do fósforo como dopantes tipo-p e tipo-n, respectivamente. Isso se deve ao fato de que estes elementos são bons dopantes também no silício cristalino, mas principalmente, porque eles são encontrados em gases (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, PH<sub>3</sub>) que é uma condição necessária para sua utilização em deposições por PECVD. Além do boro e do fósforo, existem alguns trabalhos recentes utilizando amônia, NH<sub>3</sub>, como fonte de nitrogênio,<sup>81,82,83</sup> e arsina, AsH<sub>3</sub>, como fonte de As,<sup>19,84</sup> ambos usados como dopantes tipo-n. Pouca atenção tem sido dada aos demais elementos das colunas III (Al, Ga, In e Tl) e V (Sb e Bi), que têm sido utilizados em dopagens do silício cristalino. Isto significa que os trabalhos realizados até o momento, no a-Si:H, não têm levado em conta a especificidade química do elemento dopante no mecanismo de dopagem. Entretanto, muitas propriedades físicas de semicondutores amorfos são determinadas pela minimização da energia local, envolvendo a relaxação ao redor de átomos individuais. Portanto, a relaxação em torno da impureza dopante pode depender dos parâmetros químicos deste elemento em particular, como já foi observado para o caso do a-Ge:H.<sup>3</sup>

Além disto, há também um interesse tecnológico no estudo de semicondutores dopados com fontes sólidas, uma vez que os gases B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e PH<sub>3</sub> são altamente tóxicos e

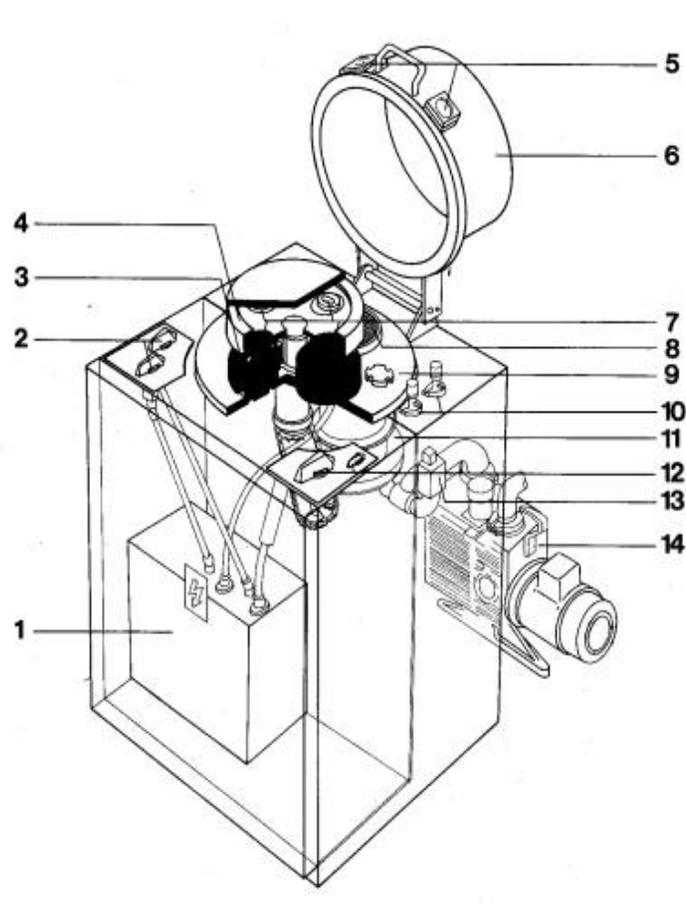
demandam um gasto adicional com processos e dispositivos de segurança, aumentando o custo final de produção. O uso de fontes sólidas evitaria estes problemas. Entretanto, um estudo desta natureza não pode ser desenvolvido em materiais fabricados pela técnica de PECVD que, apesar de ser a técnica que produz a-Si:H com as melhores propriedades optoeletrônicas, utiliza fontes gasosas. A técnica de *rf-sputtering* apresenta-se, então, como uma alternativa para a realização deste estudo, pois permite a utilização de fontes sólidas.

Nesse sentido, demos início a um trabalho de dopagem tipo-p em a-Si:H, preparado pela técnica de *rf-co-sputtering*, utilizando boro como impureza doadora. A idéia era partir de um ponto em que os nossos resultados pudessem ser comparados com aqueles já obtidos anteriormente na literatura. Contudo, como veremos neste apêndice, os resultados encontrados para os filmes de a-Si:H(B) preparados por *rf-co-sputtering* apresentaram resultados discrepantes daqueles observados para filmes preparados por PECVD.<sup>85</sup>

## **A.2 – PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS**

Excetuando-se as duas amostras de  $\mu$ c-Si:H que foram preparadas pela técnica de PECVD e plasma pulsado (em um laboratório na Alemanha e em uma indústria nos EUA, respectivamente), todas as amostras de a-Si:H e a-Ge:H estudadas ao longo deste trabalho de tese foram preparadas em nosso laboratório pela técnica de *rf-sputtering*. A Figura A.1 ilustra o equipamento que dispomos em nosso laboratório. Essa técnica baseia-se na pulverização de um alvo do material que se quer depositar. Para isso, introduz-se um gás na câmara (quase sempre argônio, no nosso caso) que é ionizado (formando um plasma) por meio da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos. Desse modo, os íons  $\text{Ar}^+$  são acelerados em direção ao catodo, onde se localiza o alvo do material a ser depositado. Assim, os átomos constituintes do alvo são arrancados e atingem toda a câmara, inclusive os substratos, nos quais o filme se depositará.

Durante a deposição, os parâmetros mais importantes para garantir o controle das propriedades das amostras e sua reprodutibilidade são: temperatura do substrato; tensão de autopolarização (*bias*); pressão na câmara durante a deposição; e pressão de base na câmara antes da deposição. A obtenção de filmes hidrogenados dá-se por meio da introdução de  $\text{H}_2$  na câmara durante a deposição, tornando logicamente o fluxo de entrada desse gás também um parâmetro muito importante.



**Figura A.1** – Diagrama ilustrativo do sistema de *rf-sputtering* utilizado em nosso laboratório. 1) fonte de rádio frequência; 2) chaves seletoras do catodo; 3) eletrodos; 4) disco giratório; 5) janelas; 6) tampa; 7) aquecedores; 8) saída para o sistema de vácuo; 9) base de apoio; 10) entrada dos gases; 11) bomba turbomolecular; 12) chave seletora do porta alvo; 13) válvula magnética; e 14) bomba mecânica.

As amostras de silício amorfo hidrogenado dopado com boro,  $\alpha$ -Si:H(B), foram depositadas usando *rf-co-sputtering*.<sup>\*</sup> Os parâmetros de deposição da melhor amostra de  $\alpha$ -Si:H intrínseco do ponto de vista opto-eletrônico foram utilizados como ponto de partida para a série de filmes depositados. A variação no conteúdo de B foi obtida modificando-se a quantidade de pedacinhos de boro distribuídos em cima do alvo de Si. Toda a série de amostras de dopada com boro foi preparada utilizando os parâmetros mostrados na Tabela A.1.

<sup>\*</sup> Indicando a utilização de um alvo composto. No caso, usamos pequenos pedaços de boro metálico sobre um alvo de Si.

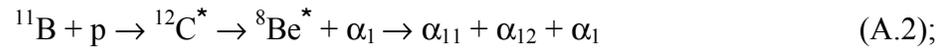
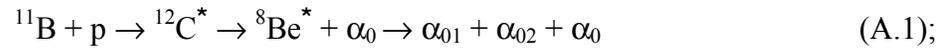
**Tabela A.1** – Parâmetros utilizados no sistema de *rf-sputtering* para deposição da série de amostras dopadas com boro.

|                          |                         |
|--------------------------|-------------------------|
| Gás de <i>Sputtering</i> | Ar                      |
| Fluxo de H <sub>2</sub>  | 8 sccm                  |
| Pressão Total            | $8 \times 10^{-2}$ mbar |
| Temperatura do substrato | 250 °C                  |
| Tempo de Deposição       | 120 min                 |
| Espessura                | 0,7 – 0,8 $\mu$ m       |
| Bias                     | 1000 V                  |
| Pressão de base          | $< 10^{-6}$ mbar        |

### A.3 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

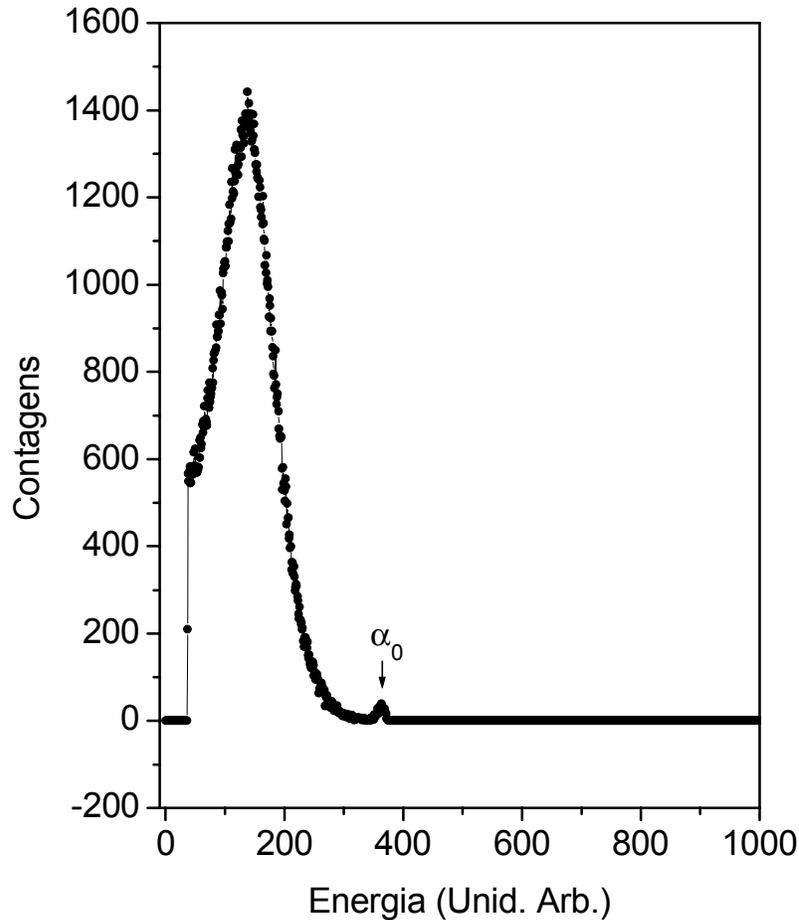
#### A.3.1 – CONCENTRAÇÃO DE BORO

A concentração de boro nos filmes foi medida, em colaboração com o prof. F. Lázaro Freire, da PUC-Rio, utilizando a reação nuclear  $^{11}\text{B}(p, \alpha) 2\alpha$ .<sup>86</sup> A técnica consiste basicamente na incidência de prótons com energia por volta de 750 keV em amostras que contenham isótopos de  $^{11}\text{B}$ . Esses prótons têm energia suficiente para induzir reações nucleares que têm como produto final partículas  $\alpha$ . As três reações possíveis são:



Onde  $^*$  representa um estado excitado. O espectro resultante é composto de um pico pouco intenso devido à contribuição de  $\alpha_0$  e outro bem mais intenso e largo devido à contribuição das outras partículas  $\alpha$  (conforme ref. 86).

Detecta-se, então, (para um ângulo de detector fixo) a quantidade dessas partículas que atingem o detector em função da energia que possuem. A Figura A.2 mostra um espectro obtido para uma de nossas amostras de  $\alpha$ -Si:H(B). A área do pico mais intenso é proporcional ao número de isótopos de  $^{11}\text{B}$  presentes na amostra. Obtém-se a concentração de boro nos filmes considerando a abundância natural deste isótopo (80,2%), a espessura da amostra e um padrão para calibração conhecido.



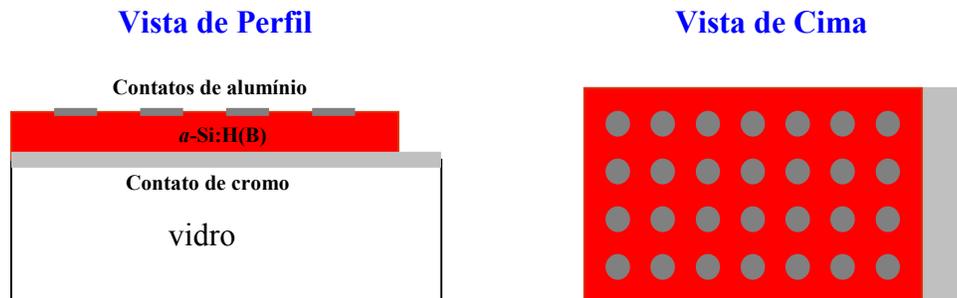
**Figura A.2** – Espectro da medida de reação nuclear  $^{11}\text{B}(p, \alpha) 2\alpha$  em uma de nossas amostras (concentração de boro 0,7% e espessura  $0,73\mu\text{m}$ ). A área do pico mais intenso é proporcional à concentração de boro no filme. O pico satélite indicado na figura deve-se à contribuição de  $\alpha_0$ , conforme descrito no texto.

### A.3.2 – CONDUTIVIDADE

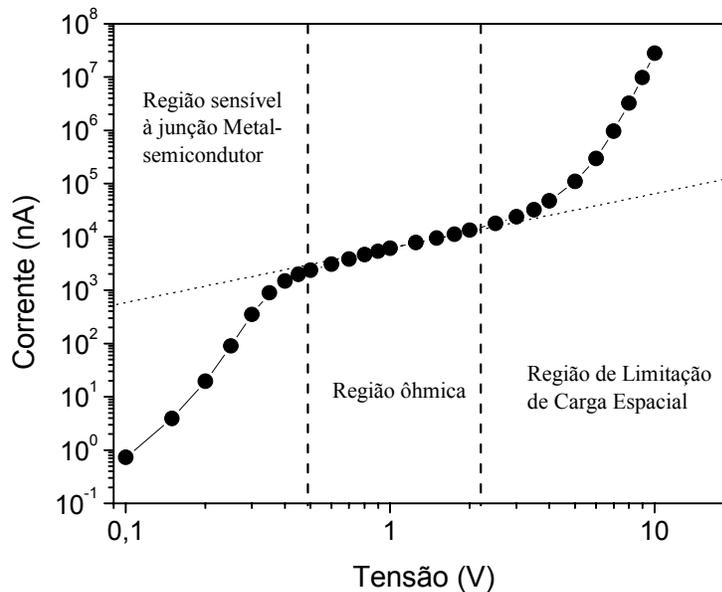
Para a realização das medidas de condutividade, as amostras foram depositadas em um substrato de vidro *Corning Glass 7059* coberto com uma camada de cromo (depositada por *rf-sputtering*). Logo após a deposição, evaporamos sobre os filmes contatos de alumínio na forma de discos de 1 mm de diâmetro. Um esquema ilustrativo dessa estrutura (convencionalmente chamada de sanduíche) pode ser visto na Figura A.3. Optamos por esse tipo de estrutura porque a resistividade do  $\alpha$ -Si:H à temperatura ambiente ( $5 \times 10^{10} \Omega\text{m}$ , no nosso caso) é muito alta, impossibilitando medidas com contatos coplanares. Isso ocorre, porque a superfície do filme é muito mais defeituosa que o interior da amostra e,

por isso tem resistividade muito menor. A utilização de uma geometria coplanar implicaria em uma medida demasiadamente influenciada pela resistência da superfície e sensível à atmosfera na qual encontra-se o material.<sup>87</sup>

A Figura A.4 mostra uma curva típica da corrente em função da tensão aplicada entre os contatos ( $i \times v$ ) de um de nossos filmes dopados (fracamente) com boro. Podemos observar facilmente três regiões bem distintas. Na primeira, para valores de tensão menores que 0,5V, o filme não apresenta um comportamento ôhmico devido à junção metal-semicondutor. Para pequenas tensões aplicadas, a barreira formada pela junção ainda persiste, o que reduz consideravelmente os portadores que participam do transporte. À medida que a tensão aumenta, a barreira vai diminuindo e o efeito da junção reduz-se até se tornar insignificante. Na segunda região, o filme apresenta comportamento ôhmico, ou seja, a corrente é proporcional à tensão aplicada entre os contatos. Nessa faixa, a resistência não varia e a condutividade é obtida conhecendo-se a geometria dos contatos. Por fim, a última região (também não-ôhmica) apresenta um efeito conhecido como limitação de carga espacial (*space charge limited current*, SCLC).<sup>88</sup> Nesse regime, o campo elétrico torna-se tão intenso que a região de depleção próxima aos contatos, que não contribui para a resistividade do material e cuja largura depende da intensidade do campo elétrico aplicado, passa a ser comparável à distância entre os contatos, provocando uma queda no valor medido para a resistência. Como o valor de tensão no qual cada um desses efeitos passa a ser importante varia de amostra para amostra (depende da qualidade da junção, da densidade de defeitos da amostra, etc), uma medida prévia da curva  $i \times v$  foi realizada para cada uma das amostras, a fim de garantir que a medida da condutividade seja efetuada



**Figura A.3** – Esquema ilustrativo da estrutura tipo sanduíche utilizada para realização das medidas de condutividade em função da temperatura.



**Figura A.4** – Medida da corrente em função da tensão aplicada entre os contatos da amostra. Podemos notar claramente as três regiões que apresentam comportamentos bem distintos para a curva  $i \times v$ . As medidas de condutividade foram efetuadas na região ôhmica de cada amostra.

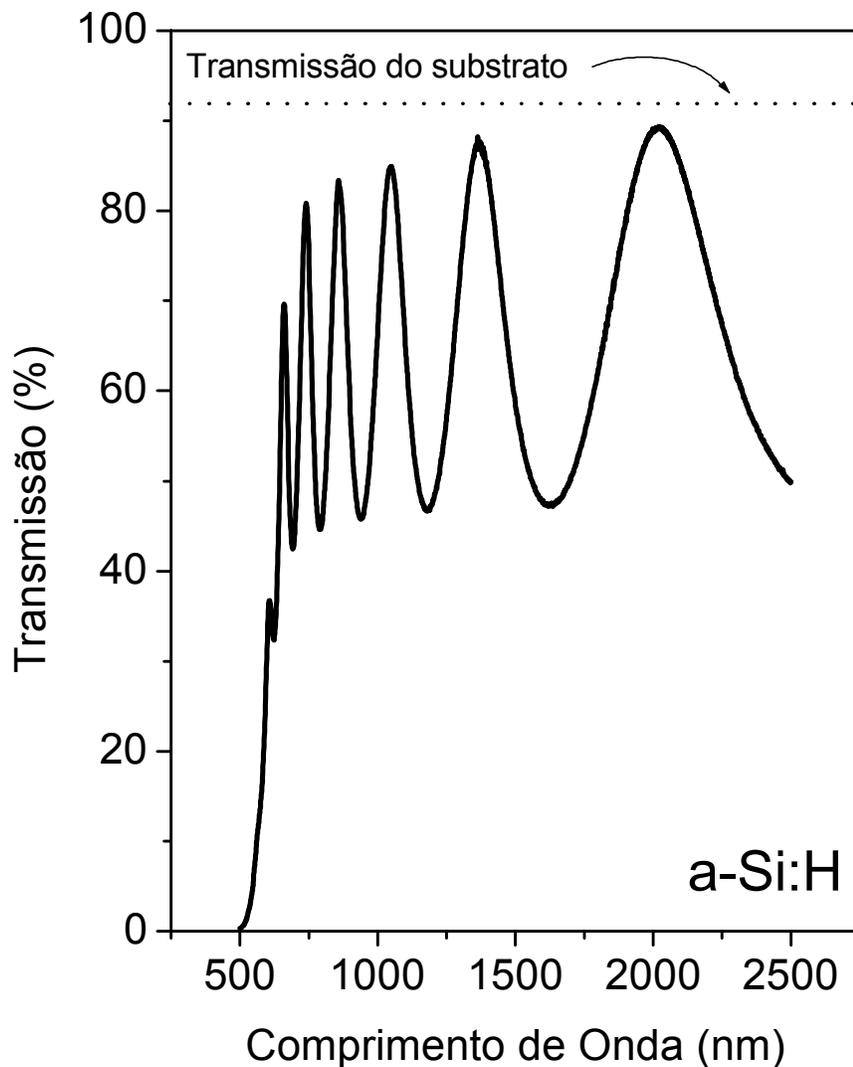
sempre no regime ôhmico. Fixado um valor de tensão no qual a amostra apresenta comportamento ôhmico, medimos a corrente que passa através dos contatos, utilizando um eletrômetro digital, em função da temperatura (na faixa que varia da temperatura ambiente até 150 °C). Para evitar contribuições devidas ao efeito Stabler-Wroski,<sup>14</sup> consideramos apenas os dados na rampa de descida (após a amostra ser recozida por 30 min), em cuja variação de temperatura é mantida constante em aproximadamente -3K/min.

### A.3.3 – TRANSMISSÃO NO VISÍVEL

As medidas de transmissão na região do visível (500–2500 nm) foram realizadas nas amostras depositadas no substrato de quartzo, utilizando um espectrômetro de feixe duplo da marca *Perkin-Elmer*, modelo  $\lambda 9$ . A Figura A.5 mostra um resultado experimental típico obtido para o espectro de transmissão na região do visível de uma amostra de  $\alpha$ -Si:H. Pode-se observar, claramente, as franjas de interferência provocadas pelas múltiplas reflexões na superfície do filme e na interface filme-substrato. Percebem-se, também, 3 distintas regiões de absorção. A primeira, para maiores comprimentos de onda, é quase transparente ( $\alpha \approx 0$ ). Depois, há uma região de fraca absorção, onde o valor do máximo de

transmissão começa a cair. Por último, a absorção se torna tão alta que a interferência deixa de ser observada. Após a obtenção de um espectro como este, utilizamos o método de Swanepoel<sup>89</sup> para determinar o índice de refração, o coeficiente de absorção e a espessura das amostras, conforme procedimento na ref. 49.

Como já mencionamos na Seção 3.1, a definição dos limiares das bandas de condução e de valência (conseqüentemente a determinação da banda proibida) não é muito precisa. A escolha de um valor para representá-la, de certa maneira, é arbitrária.  $E_{04}$ ,  $E_{03}$  e  $E_{Tauc}$  são os parâmetros comumente utilizados para representar a banda proibida em



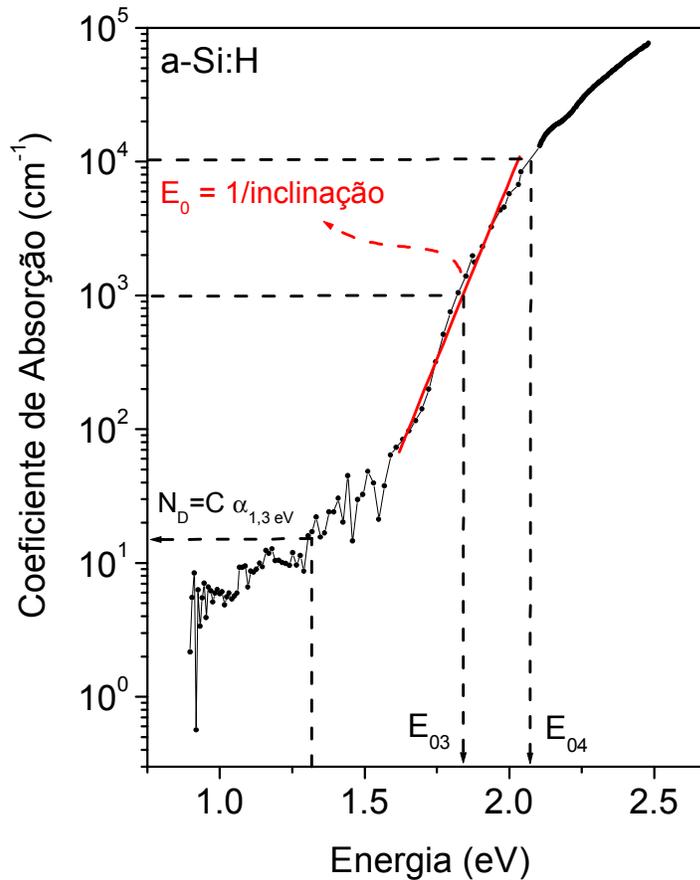
**Figura A.5** – Resultado experimental obtido para um espectro de transmissão no visível para um filme de  $\alpha$ -Si:H.

materiais amorfos.  $E_{04}$  e  $E_{03}$  são definidos como sendo os valores de energia do fóton no qual o coeficiente de absorção vale  $10^4$  e  $10^3$   $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.  $E_{\text{Tauc}}$  é obtido da suposição de que as densidades de estados no topo da banda de valência e no fundo da banda de condução são parabólicas.<sup>90</sup>

#### A.3.4 – PDS

As medidas de PDS (*photothermal deflection spectroscopy*, espectroscopia de deflexão fototérmica) são utilizadas para obtenção de pequenos coeficientes de absorção. Nessa técnica, a amostra, depositada sobre substrato de quartzo, é colocada em um meio ( $\text{CCl}_4$ ) cujo índice de refração é extremamente sensível a variações na temperatura. Um feixe de prova incide de modo rasante à superfície da amostra e em seguida atinge um detector de posição. Ao iluminarmos o filme com luz monocromática, o feixe de prova é desviado de sua posição original devido à variação no índice de refração do fluido  $\text{CCl}_4$ . A variação no índice de refração é provocada pelo aquecimento gerado a partir da absorção da luz pela amostra. Desse modo, o desvio na posição do feixe de prova é proporcional à absorvância do filme. Como a intensidade da luz proveniente da lâmpada não é a mesma para todos os comprimentos de onda, o sinal geralmente é normalizado por um espectro de absorção de corpo negro.

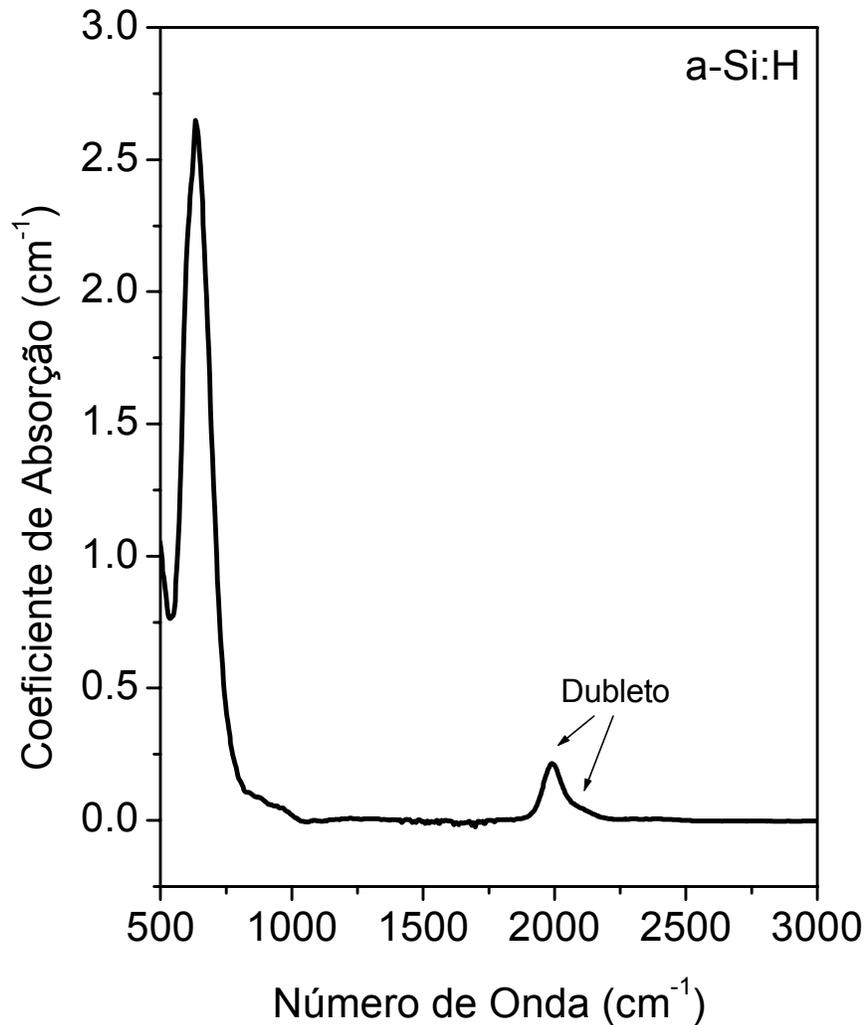
O valor absoluto do coeficiente de absorção é, então, obtido através do casamento do espectro obtido por PDS com o espectro obtido por transmissão no visível, na faixa de energia intermediária, na qual os dois métodos apresentam bons resultados (Figura A.6). Com isso, é possível obter a densidade de defeitos, uma vez que foi determinado empiricamente que ela é proporcional ao coeficiente de absorção correspondente a energia de 1,3 eV.<sup>91</sup> Além disso, a energia de Urbach, que é dada pelo inverso da inclinação da curva do coeficiente de absorção (em escala logarítmica) em função da energia do fóton, também pode ser determinada a partir da Figura A.6.<sup>92</sup> Maiores detalhes sobre o procedimento adotado estão descritos na ref. 49.



**Figura A.6** – Resultado experimental para o coeficiente de absorção obtido através de medidas de transmissão no visível e PDS combinadas. Na região 1–1,7 eV o resultado foi obtido pela técnica de PDS, e na região de 1,6–2,5, por transmissão no visível. Estão indicados na figura os parâmetros  $N_D$ ,  $E_{04}$ ,  $E_{03}$  e  $E_0$ .

### A.3.5 – FTIR

Os resultados de infravermelho foram obtidos nas amostras depositadas sobre o substrato de silício (orientação  $\langle 111 \rangle$ ) através de um equipamento FTIR (*Fourier Transform Infra Red*) da marca *Nicolet*. A análise nos permitiu obter espectros de transmissão na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . A Figura A.7 mostra um espectro típico de coeficiente de absorção obtido por esta técnica. A área da banda mais intensa e de menor energia (cerca de 640  $\text{cm}^{-1}$ ) é proporcional à concentração de hidrogênio ligado ao silício nos filmes.<sup>93</sup> O duplete que ocorre na região 2000–2100  $\text{cm}^{-1}$  é geralmente utilizado como uma indicação da qualidade das amostras. Define-se o parâmetro de microestrutura,  $R$ , como a razão entre a área correspondente ao pico de 2100  $\text{cm}^{-1}$  sobre a área total do duplete. Normalmente, quanto maior o valor de  $R$ , piores são as propriedades eletrônicas do



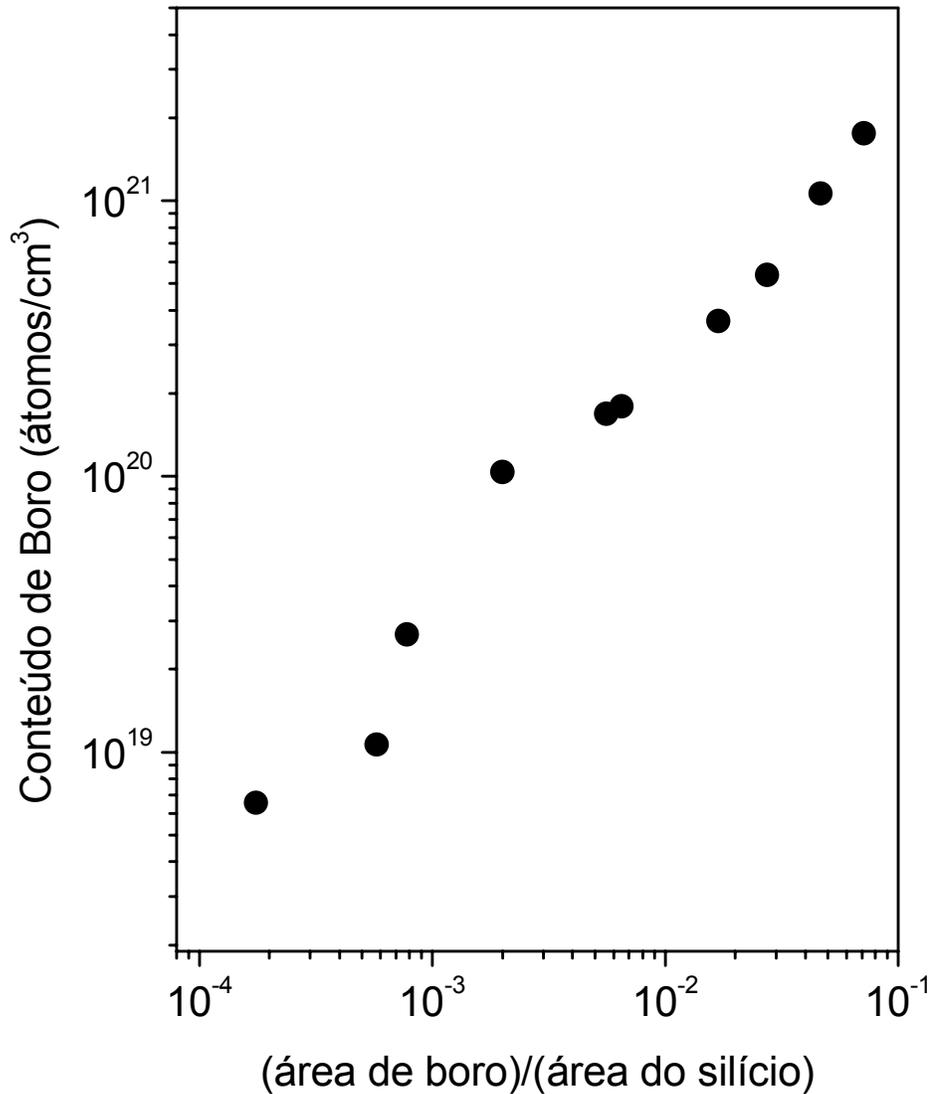
**Figura A.7** – Espectro de absorção na região do infravermelho. A área integrada do pico mais intenso é proporcional ao conteúdo de hidrogênio ligado ao silício na amostra. Já o duplete é uma indicação da qualidade da amostra. Geralmente, as amostras com boas propriedades eletrônicas não apresentam o pico com máximo em 2100  $\text{cm}^{-1}$ .

material. Maiores detalhes sobre o procedimento utilizado podem ser encontrados na ref. 49.

#### A.4 – RESULTADOS

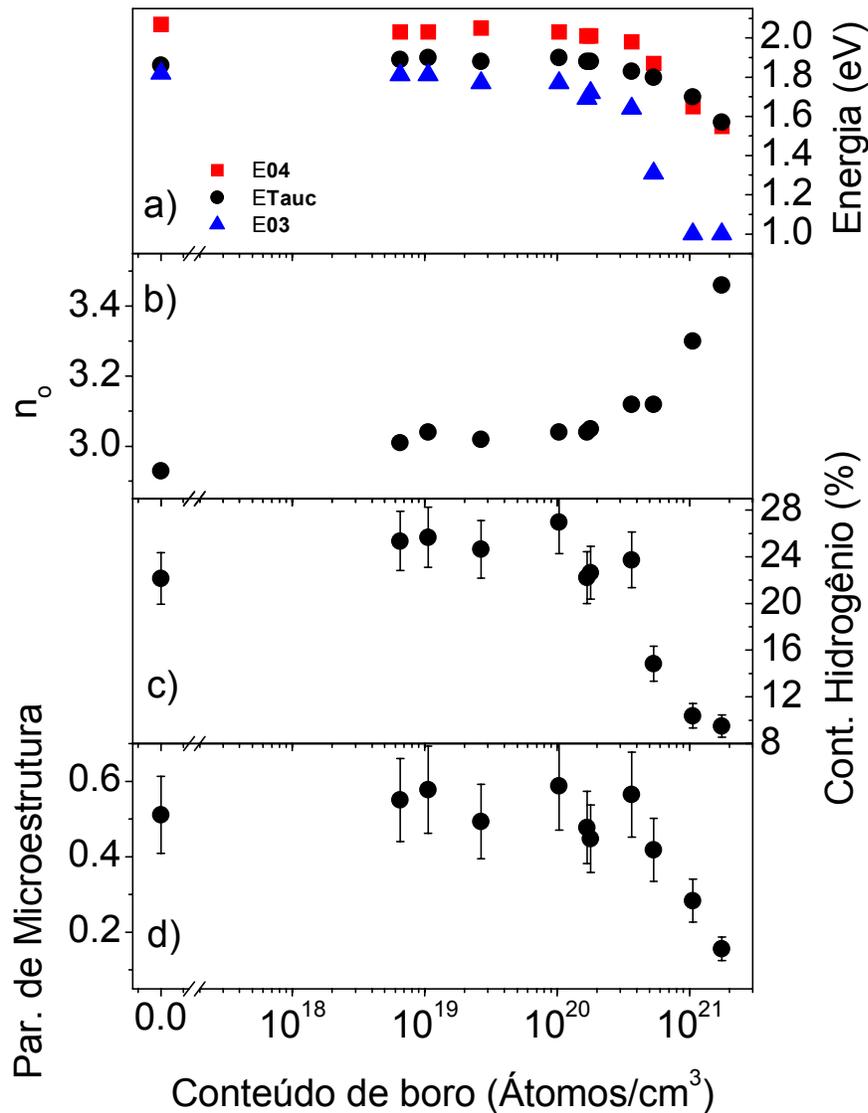
Uma série de amostras de a-Si:H dopadas com boro foi depositada pela técnica de *rf-co-sputtering*. Através da variação da área relativa de boro no alvo, obtivemos uma variação na concentração de boro de  $6 \times 10^{18}$  a  $2 \times 10^{21}$  átomos/ $\text{cm}^3$  (Figura A.8). Maiores detalhes sobre a técnica, as condições de preparação da série e as medidas de concentração

de boro podem ser encontrados no apêndice A. Detalhes de outras técnicas experimentais utilizadas para caracterização das amostras, tais como: transmissão no UV-visível (ultravioleta-visível), transmissão no infravermelho, PDS (*photothermal deflection spectroscopy*, espectroscopia de deflexão fototérmica) e condutividade-dc encontram-se no apêndice B.



**Figura A.8** – Concentração de boro nos filmes medida por reação nuclear em função da razão entre a área de boro e de silício no alvo durante a deposição.

A Figura A.9 mostra os resultados de: (a) banda proibida; (b) índice de refração estático (definido como índice de refração extrapolado para comprimento de onda infinito); (c) concentração de hidrogênio; (d) parâmetro de microestrutura dessa série de amostras de  $\alpha$ -Si:H em função do conteúdo de boro nos filmes. Pode-se observar que, até por volta de  $3 \times 10^{20}$  átomos/cm<sup>3</sup>, não se nota mudanças significativas nas propriedades dos filmes. No entanto, para conteúdos de boro superiores a esse valor, importantes mudanças ocorrem

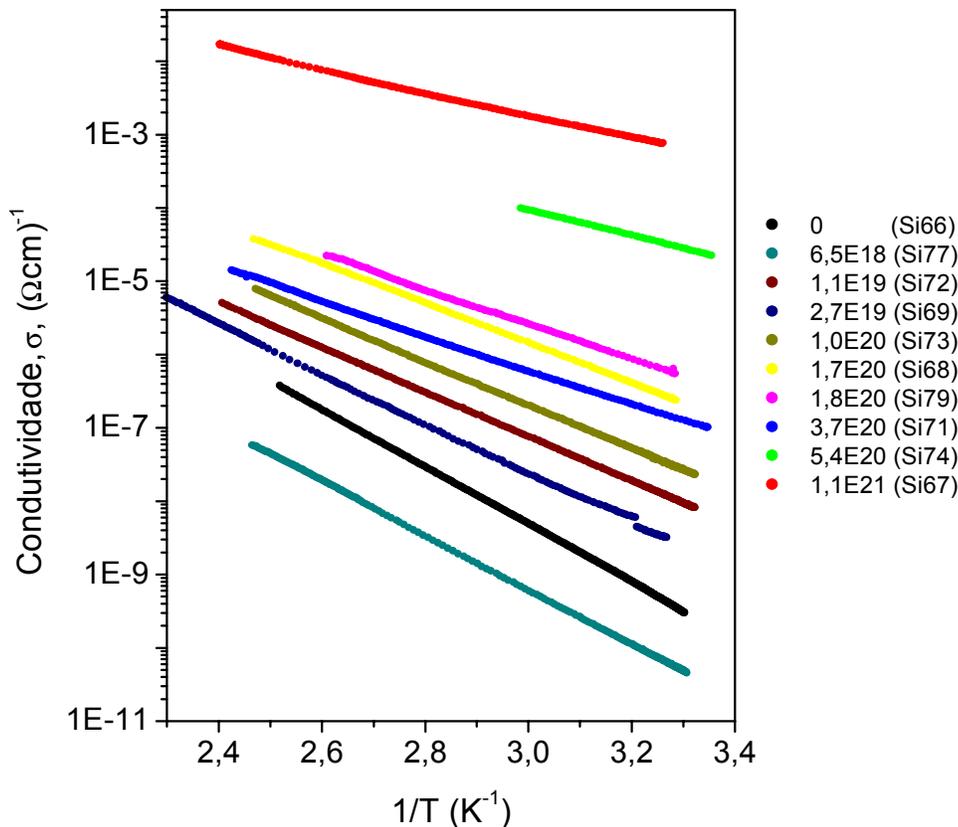


**Figura A.9** – (a) banda proibida,  $E_{04}$ ,  $E_{03}$ ,  $E_{Tauc}$ ; (b) índice de refração,  $n_o$ ; (c) concentração de hidrogênio ligado ao silício,  $C_H$ ; (d) parâmetro de microestrutura,  $R$  em função da concentração de boro nos filmes de  $\alpha$ -Si:H(B).

indicando uma modificação estrutural no material para concentrações de boro superiores a  $3 \times 10^{20}$  átomos/cm<sup>3</sup>.

A Figura A.10 mostra os resultados obtidos para a condutividade em função do inverso da temperatura para a série de amostras de  $\alpha$ -Si:H(B). As linhas retas indicam que, na região de temperatura estudada, a condutividade desses materiais é um processo termicamente ativado e pode ser ajustado segundo a expressão:  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ , onde  $E_a$  é a energia de ativação (que corresponde aproximadamente a diferença de energia entre o nível de Fermi e a borda de mobilidade),  $\sigma_0$  é um fator pré-exponencial e  $k$  é a constante de Boltzmann.  $\sigma_0$ , para nossos filmes, apresentou-se sempre na região entre 10-1000 ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup> que está de acordo com os valores obtidos na literatura.<sup>94</sup>

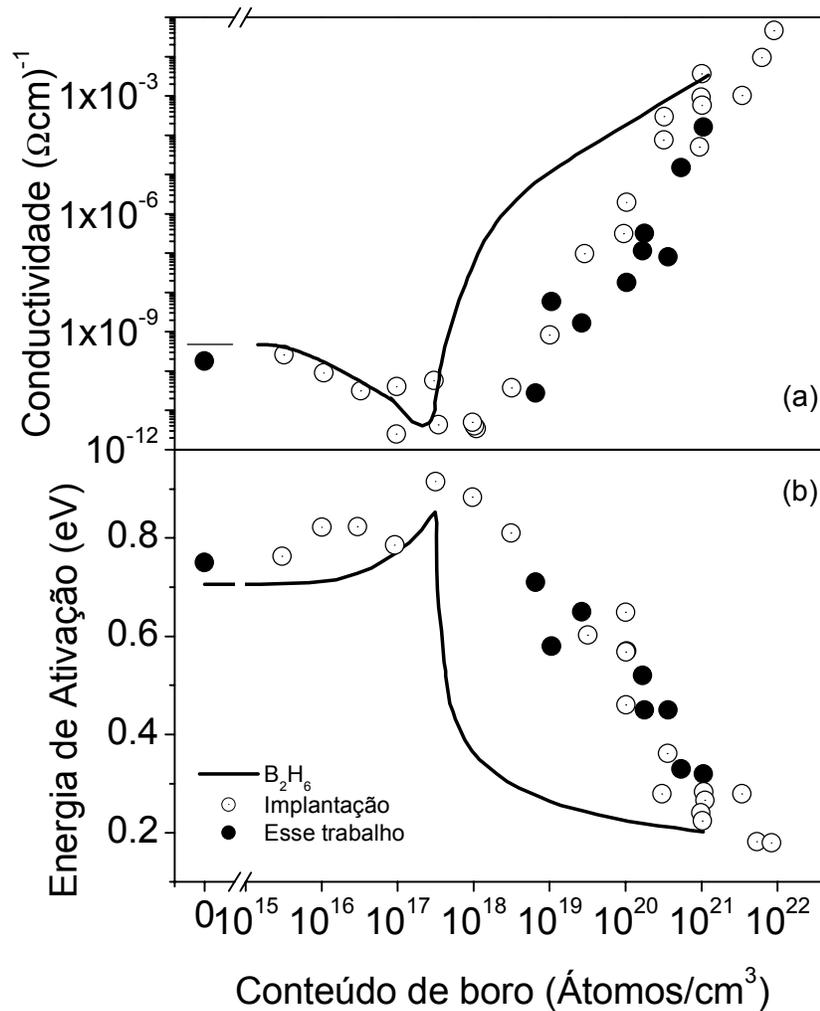
A Figura A.11 mostra os valores os resultados obtidos para: (a) condutividade à



**Figura A.9** – Condutividade em função do inverso da temperatura para amostras de  $\alpha$ -Si:H(B). A legenda indica o conteúdo de boro nos filmes (entre parênteses encontra-se o nome da amostra).

temperatura ambiente,  $\sigma_{RT}$ ; (b) energia de ativação da série de amostras de a-Si:H em função do conteúdo de boro nos filmes. Para comparação, também estão incluídos na Figura resultados obtidos para amostras de a-Si:H preparados por PECVD adicionando  $B_2H_6$  na câmara durante a deposição<sup>79</sup> e outras cujo boro foi implantado posteriormente.<sup>99</sup>

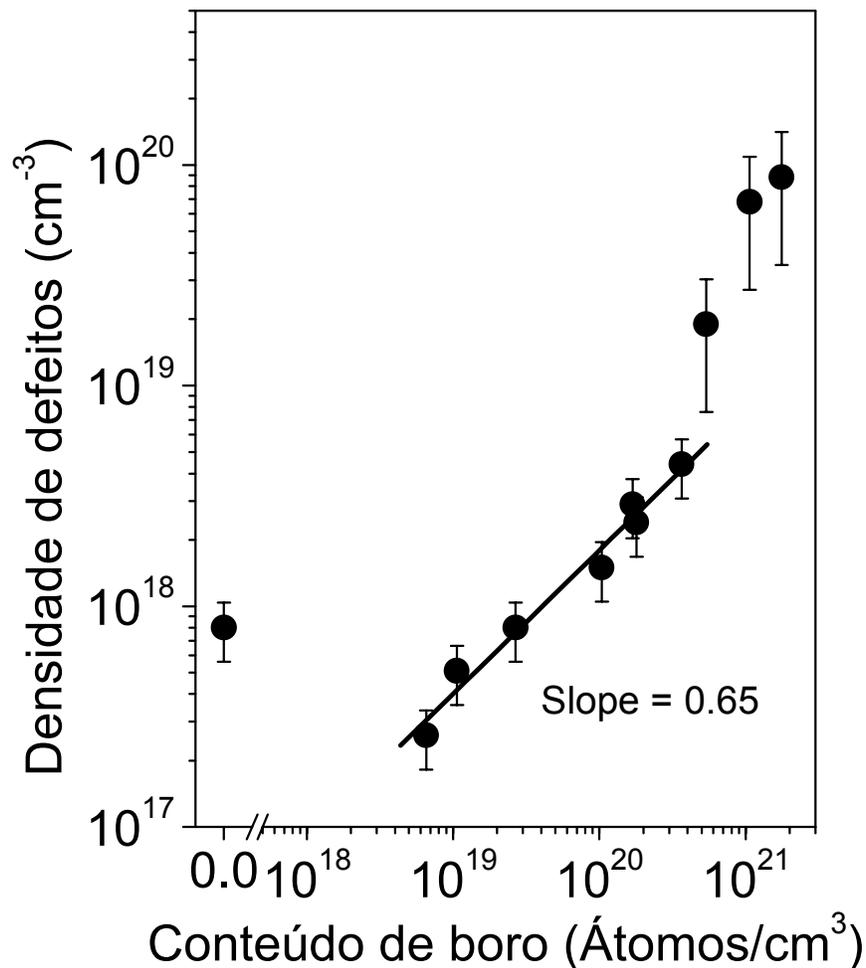
É possível verificar que nas amostras preparadas por *rf-co-sputtering* conseguiu-se variar tanto a condutividade à temperatura ambiente,  $\sigma_{RT}$ , como a energia de ativação,  $E_a$ ,



**Figura A.10** – (a) condutividade a temperatura ambiente,  $\sigma_{RT}$  e (b) energia de ativação,  $E_a$ , em função do conteúdo de boro nos filmes de a-Si:H(B). Os pontos cheios representam resultados dos nossos filmes; os pontos abertos representam filmes preparados por PECVD com introdução de boro via implantação (ref. 99); a linha cheia corresponde a amostras de PECVD com introdução de  $B_2H_6$  na câmara durante a deposição (ref. 79).

na mesma faixa obtida para as amostras depositadas por PECVD. Todavia, há uma grande diferença: a fim de obter-se os mesmos valores para energia de ativação ou condutividade para as amostras depositadas por *rf-co-sputtering*, faz-se necessário a introdução de uma quantidade muito maior de átomos de boro, quando comparada àquela necessária para dopagem usando  $B_2H_6$ . Para o caso de implantação, os resultados são similares aos obtidos por *rf-co-sputtering*.

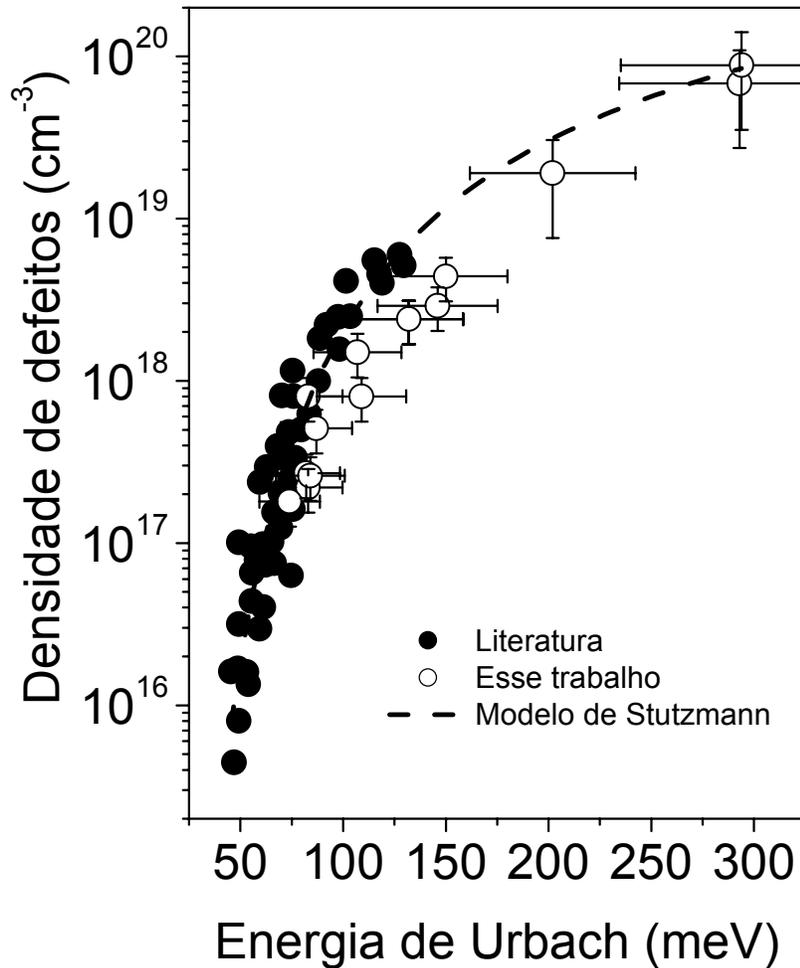
A Figura A.11 apresenta a relação entre a densidade de defeitos,  $N_{DB}$ , inferida das medidas de PDS, e o conteúdo de boro. A linha reta é o resultado de uma regressão linear e tem inclinação de  $0,65 \pm 0,04$ . As amostras com conteúdo superior a  $3 \times 10^{20}$  átomos/cm<sup>3</sup>



**Figura A.11** – Densidade de defeitos, medida por PDS, em função do conteúdo de boro no filmes. A linha cheia representa um ajuste linear com inclinação  $0,65 \pm 0,03$ .

foram excluídas da regressão linear por apresentarem propriedades ópticas e estruturais diferentes das de menor conteúdo. Caso fossem incluídas no ajuste, a inclinação seria ainda maior (por volta de 1).

A Figura A.12 relaciona a energia de Urbach (parâmetro relacionado com os estados de cauda do material),  $E_0$ , com a densidade de ligações pendentes. Inúmeros resultados da



**Figura A.12** – Densidade de ligações pendentes em função da energia de Urbach. Os pontos abertos correspondem aos resultados para nossas amostras e os pontos cheios são resultados retirados da literatura (ref. 95) para uma grande quantidade de amostras preparadas por diversas técnicas com diferentes tratamentos térmicos. A linha tracejada é um ajuste utilizando o modelo de Stutzmann para conversão espontânea de ligações fracas em ligações pendentes (ref. 95).

literatura estão incluídos nessa figura. Esses dados foram utilizados por Stutzmann<sup>95</sup> para dar suporte a um modelo de conversão espontânea de ligações fracas em ligações pendentes. Nossos resultados estão de acordo com o esse modelo.

## A.5 – DISCUSSÃO

Diferentemente do caso cristalino – onde a energia necessária para deformar a estrutura da rede é muito alta e as impurezas acabam seguindo a configuração da rede –, a ausência de rigidez no material amorfo possibilita que as impurezas introduzidas realizem o número de ligações que minimizam a energia localmente, o que se convencionou chamar de regra 8-N de Mott:<sup>96</sup> sendo N o número de elétrons de valência de um dado átomo, em uma rede amorfa ele realizará N ligações (para  $N \leq 4$ ) ou 8-N ( $N > 4$ ). Esse princípio tornava a dopagem substitucional em silício amorfo inesperada, uma vez que as impurezas das colunas III e V da tabela periódica realizariam apenas três ligações. Com isso, os estados rasos aceitadores ou doadores não se fariam presentes. Entretanto, como já mencionamos, Spear e Le Comber,<sup>79</sup> em 1975, demonstraram que era possível modificar a condutividade à temperatura ambiente de amostras de a-Si:H em cerca de 10 ordens de grandeza através da introdução controlada de PH<sub>3</sub> ou B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> em uma atmosfera rica em SiH<sub>4</sub> na técnica de PECVD. Seguiu-se a esse trabalho um extraordinário esforço para entender e desenvolver as propriedades eletrônicas desse material. De fato, em a-Si:H, a eficiência de dopagem – fração de impurezas que se encontram na configuração ativa (tetraédrica) – é muito baixa (ao invés de ~100%, no caso cristalino) e varia com a concentração de impurezas. Em outras palavras, a maior parte dos átomos utilizados no processo de dopagem incorpora-se na rede com coordenação três (passiva) e não quatro (ativa). Além disso, a maioria dos elétrons ou buracos em excesso não se encontra em estados rasos, mas sim em defeitos profundos (ligações pendentes), cuja concentração cresce com o aumento do nível de dopagem. Street<sup>97</sup> propôs uma modificação na regra 8-N de Mott (passou a incluir a possibilidade de átomos carregados) para explicar esses fenômenos e a dopagem propriamente dita. Assim, a concentração de impurezas na configuração tetraédrica incorporada no filme é dada pelo equilíbrio químico entre os dois lados da Equação A.4:



onde os subscritos representam a coordenação, os superescritos o estado de carga e X é qualquer elemento das colunas III ou V. Esse modelo teve grande sucesso principalmente por explicar a criação de ligações pendentes ( $\text{Si}_3$ )<sup>\*</sup> associada à presença de impurezas ativas ( $\text{X}_4$ ) e por prever o comportamento para a variação da eficiência de dopagem em função da incorporação de impurezas para o  $\alpha$ -Si:H dopado com boro e fósforo preparado por PECVD.<sup>19</sup> Nesse modelo, para se obter a relação entre a densidade de defeitos e a incorporação de impurezas, aplica-se a lei de ação das massas<sup>†</sup> para a reação descrita pela Equação A.4. Com isso obtém-se que:

$$\frac{[\text{X}_3^0]}{[\text{X}_4^\pm][\text{Si}_3^\mp]} = K \quad (\text{A.5}),$$

onde o colchete indica concentração, e K é uma constante característica da reação que, a princípio, depende da temperatura. Como  $[\text{X}] \approx [\text{X}_3^0]$  (quase todas as impurezas são inativas) e  $[\text{X}_4^\mp] \cong [\text{Si}_3^\pm]$  (ao incorporar-se na configuração ativa, os átomos de boro ionizam-se, recebendo o elétron de uma ligação pendente), pode-se reescrever a Equação A.5 na forma:

$$[\text{Si}_3^\pm] \propto [\text{X}]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.6}),$$

ou seja, a densidade de ligações pendentes,  $N_{\text{DB}}$ , criada pelo processo de dopagem, é proporcional a raiz quadrada da concentração de impurezas no filme.

Freqüentemente, esse modelo é tomado como válido em geral, pois leva em consideração apenas os elétrons de valência dos elementos envolvidos, não distinguindo, portanto, silício do germânio, dopado com qualquer elemento das colunas III e V, independentemente da técnica de deposição utilizada. Entretanto, resultados recentes,

---

\* Aqui a notação “ $\text{Si}_3$ ” foi usada em vez de “DB” apenas para realçar a coordenação do átomo de silício.

† Lei amplamente utilizada em reações químicas que relaciona a concentração dos produtos com a dos reagentes para uma dada reação química que ocorre no equilíbrio.

publicados para a-Ge:H, <sup>Erro! Indicador não definido.</sup> mostram que o modelo de Street aplica-se apenas em alguns casos. Além disso, filmes de silício amorfo hidrogenado depositados por outras técnicas<sup>98,99</sup> também não se enquadram nesse modelo.

A partir do resultado experimental mostrado na Figura A.11, percebe-se que, para as nossas amostras de a-Si:H preparadas por *rf-co-sputtering* dopadas com boro, a variação da densidade de ligações pendentes com o conteúdo de impurezas não segue o modelo de Street (Equação A.4). Em nosso caso, temos  $N_{DB} = [B]^{0.65}$  em vez de uma dependência com a raiz quadrada. Esse desacordo pode estar relacionado com as diferenças entre a estrutura eletrônica dos filmes preparados por *rf-co-sputtering* e PECVD. Primeiramente, a densidade de ligações pendentes na amostra intrínseca feita por *sputtering* é cerca de 500 vezes maior que nas fabricadas por PECVD. Além do mais, a energia de Urbach para o filme intrínseco preparado por *sputtering* (77 meV) é bem melhor do que a obtida para filmes de PECVD (50 meV ou menor). A principal razão para tamanha quantidade de defeitos provavelmente é o forte bombardeio da superfície dos filmes durante o crescimento, devido ao uso da técnica de *rf-co-sputtering*. Sabe-se que uma alta densidade de defeitos prende o nível de Fermi próximo ao meio da banda proibida. Logo, faz-se necessária uma incorporação de átomos de boro muito maior, em filmes preparados por *rf-co-sputtering*, para atingir-se um determinado valor de energia de ativação (Figura A.10). Para obter-se filmes com pequenos valores de energia de ativação, é preciso quase três ordens de grandeza a mais de boro do que a necessária no caso de amostras de PECVD. Desse modo, o efeito da distorção na rede próxima a vizinhança da impureza com coordenação 3 tem que ser reconsiderado. Nesse processo, a quantidade de ligações fracas de Si-Si aumenta e uma certa quantidade de ligações pendentes forma-se. Os resultados obtidos para energia de Urbach suportam essa idéia, uma vez que a relação entre  $E_0$  e  $N_{DB}$  (Figura A.12) está de acordo com o modelo de conversão espontânea de ligações fracas em ligações pendentes proposto por Stutzmann.<sup>95</sup>

Nesse modelo, a densidade de estados de cauda da banda de valência pode ser escrito como:<sup>95</sup>

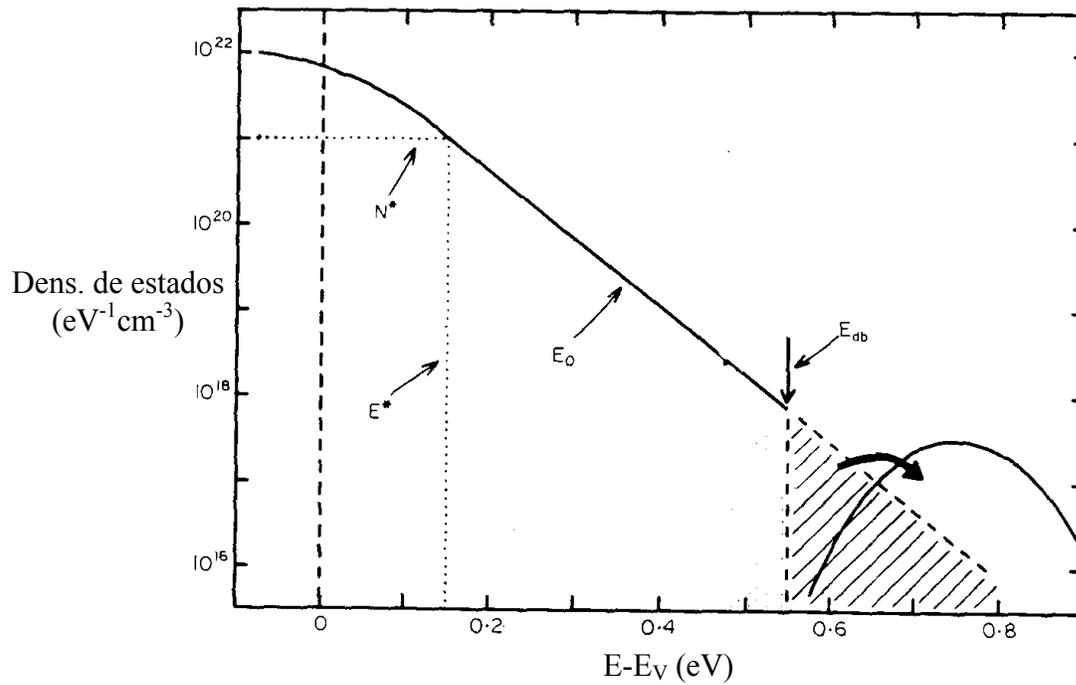
$$N_{\text{Cauda}}(E) \approx N^* \exp[-(E - E^*)/E_0] \quad (\text{A.7.})$$

Onde  $E^*$  é a energia na qual a cauda de valência tem início;  $N^*$  é densidade de estados ( $\sim 10^{21}$  eV $^{-1}$ cm $^{-3}$ ) no início da cauda;  $E_0$  é a inclinação da cauda e corresponde a energia de Urbach das medidas de absorção. A Figura A.13 apresenta um esquema da densidade de estados em função da energia para a cauda de valência. A idéia principal por trás do modelo de conversão espontânea de ligações fracas em ligações pendentes é que a Equação A.7 não pode estender-se indefinidamente em energia. Quando a energia do orbital ligado distorcido (lembrando que os estados de cauda provêm de ligações distorcidas) for superior à energia dos orbitais não ligantes, o sistema relaxará, produzindo duas ligações pendentes. Na Figura A.13 está indicada a energia ( $E_{DB}$ ) na qual os estados de cauda de valência dissociam-se. Dessa forma, a área hachurada da figura corresponde aos estados de valência que na verdade tornaram-se ligações pendentes. Com isso, a densidade de ligações pendentes,  $N_{DB}$ , pode ser expressa em termos de  $E_0$ , a partir da Equação A.7:

$$N_{DB} \approx \int_{E_{DB}}^{\infty} N_{Cauda} dE = N^* E_0 \exp\left(\frac{-(E_{DB} - E^*)}{E_0}\right) \quad (A.8).$$

Os resultados mostrados na Figura A.12 incluem filmes preparados por diferentes técnicas de deposição; dopagem com diferentes átomos em diferentes níveis; amostras bombardeadas; filmes submetidos a diferentes tratamentos térmicos. Além disso, conecta quantitativamente o aumento nas ligações fracas, expresso em termos da energia de Urbach, com a produção de ligações pendentes. A linha tracejada, na Figura A.12, representa a Equação A.8 para  $E_{DB} - E^* = 0,15$  eV.

Resumindo, foi possível dopar os filmes de  $\alpha$ -Si:H com boro utilizando a técnica de *rf-co-sputtering* e obter variações na energia de ativação e condutividade à temperatura ambiente compatíveis com as obtidas para  $\alpha$ -Si:H depositado por PECVD. Entretanto, no caso do *rf-co-sputtering*, por tratar-se de amostras mais defeituosas, a criação de ligações pendentes adicionais está provavelmente mais relacionada à conversão espontânea de ligações fracas em ligações pendentes do que propriamente ao mecanismo de dopagem.



**Figura A.13** – densidade de estados em função da energia a partir da borda de mobilidade da banda de valência.  $E_0$ ,  $E^*$ ,  $N^*$  e  $E_{DB}$  estão definidos no texto.

## Referências

- <sup>1</sup> F. C. Marques, Tese de Doutorado (1989), IFGW, Unicamp;  
C. F. O. Graeff, Tese de Mestrado (1991) e Doutorado (1994), IFGW, Unicamp;  
A. R. Zanatta, Tese de Mestrado (1991) e Doutorado (1995), IFGW, Unicamp;  
J. Vilcarromero, Tese de Mestrado (1994) e Doutorado (1998), IFGW, Unicamp;  
M. Mulato, Tese de Mestrado (1994) e Doutorado (1998), IFGW, Unicamp;  
R. Campomanes, Tese de Mestrado (1994) e Doutorado (1999), IFGW, Unicamp;  
F. Fajardo, Tese de Doutorado (1995), IFGW, Unicamp;  
F. T. Reis, Tese de Mestrado (1997) e Doutorado (2001), IFGW, Unicamp;  
M. M. de Lima Jr., Tese de Mestrado (1998), IFGW, Unicamp;  
F. D. Origo, Tese de Mestrado (1999), IFGW, Unicamp.
- <sup>2</sup> F. C. Marques e I. Chambouleyron em *Proceedings of the Nineth European Photovoltaic Solar Energy Conference*, (1989) p. 1042.
- <sup>3</sup> I. Chambouleyron e D. Comedi, *J. Non-Cryst. Solids* **411-417**, 227 (1998).
- <sup>4</sup> E. R. Cohen e B. N. Taylor, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **28** (6), 1713 (1999).
- <sup>5</sup> F. Reif, *Statistical and Thermal Physics*, Mc Graw Hill (Int. Ed., New York, 1985), pp. 206–208.
- <sup>6</sup> J. S. Blackmore, *Solid State Physics*, Cambridge University Press (2<sup>nd</sup> Ed., Cambridge, 1985), sec. 5.3.
- <sup>7</sup> J. A. Weil, J. R. Bolton e J. E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance: elementary theory and practical applications*, Wiley Interscience (New York, 1994).
- <sup>8</sup> K. L. Brower, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 1111 (1983).
- <sup>9</sup> R. Biswas e D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **36**, 6434 (1987).
- <sup>10</sup> P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
- <sup>11</sup> M. Brodsky e R. S. Tile, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 581 (1969).
- <sup>12</sup> T. Umeda, S. Yamasaki, J. Isoya e K. Tanaka, *Phys. Rev. B* **59** (7), 4849 (1999).
- <sup>13</sup> M. Stutzmann, M. S. Brandt e M. W. Bayerl, *J. Non-Cryst. Solids* **266-269**, 1 (2000).
- <sup>14</sup> D. L. Staebler e C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 292 (1977).
- <sup>15</sup> P. V. Santos, C. F. O. Graeff e I. Cambouleyron, *J. Non-Cryst. Solids*, **128** (3), 243 (1991).
- <sup>16</sup> F. C. Marques, M. M. de Lima, Jr., e P. C. Taylor, *J. Non-Cryst. Solids* **266-269**, 717 (2000)
- <sup>17</sup> J. C. Knights, D. K. Biegelsen e I. Solomon, *Solid State Comm.* **22**, 265 (1977).
- <sup>18</sup> R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1991), p. 63.
- <sup>19</sup> M. Stutzmann, D. K. Biegelsen e R. A. Street, *Phys. Rev. B* **35** (11), 5666 (1987).

- <sup>20</sup> M. Stutzmann e J. Stuke, *Solid State Commun.* **47**, 635 (1983).
- <sup>21</sup> M. Stutzmann e R. A. Street, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1836 (1985).
- <sup>22</sup> Y. H. Lee e J. W. Corbett, *Phys. Rev. B* **8**, 2810 (1973).
- <sup>23</sup> G. D. Watkins, *J. Phys. Soc. Jpn.* **18**, Suppl II, 22 (1963).
- <sup>24</sup> G. D. Watkins, *Radiation Damage in Semiconductors* (Dunon, Paris, 1965), p. 97.
- <sup>25</sup> G. D. Watkins e J. W. Corbett, *Phys. Rev.* **138**, A543 (1965).
- <sup>26</sup> G. D. Watkins e J. W. Corbett, *Phys. Rev.* **134**, A1359 (1964).
- <sup>27</sup> E. L. Elkin e G. D. Wattkins, *Phys. Rev.* **174** (3), 881 (1968).
- <sup>28</sup> G. D. Watkins e J. W. Corbett, *Phys. Rev.* **121**, 1001 (1961).
- <sup>29</sup> G. D. Watkins *Phys. Rev.* **155**, 802 (1967).
- <sup>30</sup> G. K. Walters e T. L. Estle, *J. Appl. Phys.* **32**, 1854 (1961).
- <sup>31</sup> G. Feher, *Phys. Rev.* **114** (5), 1219 (1959).
- <sup>32</sup> C. F. Young, E. H. Poindexter, G. J. Gerardi, W. L. Warren e D. J. Keeble, *Phys. Rev. B* **55** (24), 16245 (1997).
- <sup>33</sup> F. Finger, C. Malten, P. Hapke, R. Carius, R. Flückiger e H. Wagner, *Phil. Mag. Lett.* **70** (4), 247 (1994).
- <sup>34</sup> C. Malten *et al.*, *MRS Symp. Proc.* **358**, 757 (1995).
- <sup>35</sup> J. Muller, F. Finger, C. Malten e H. Wagner, *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 1026 (1998).
- <sup>36</sup> R. A. Street, D. K. Biegelsen e J. C. Knights, *Phys. Rev. B* **24**, 969 (1981).
- <sup>37</sup> F. Finger, J. Müller, C. Malten, R. Carius e H. Wagner, *J. Non-Cryst. Solids* **266-269**, 511 (2000).
- <sup>38</sup> M. Kondo, T. Nishimiaya, K. Saito e A. Matsuda, *J. Non-Cryst Solids* **227-230**, 1031 (1998).
- <sup>39</sup> W. Fuhs, P. Kanschat e K. Lips, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 1792 (2000).
- <sup>40</sup> P. Kanschat, K. Lips e W. Fuhs, *J. Non-Cryst. Solids* **266-269**, 524 (2000).
- <sup>41</sup> M. M. de Lima, Jr., P. C. Taylor, S. Morison, A. LeGeune e F. C. Marques, *Phys. Rev. B* **65** 235324 (2002).
- <sup>42</sup> M. M. de Lima, Jr., S. Morison, A. LeGeune, F. C. Marques e P. C. Taylor, *MRS Spring Meeting*, 2002 (aceito).
- <sup>43</sup> J. C. Knights, D. K. Biegelsen e I. Solomon, *Solid State Commun.* **22**, 265 (1977).
- <sup>44</sup> R. A. Street e D. K. Biegelsen, *Solid State Commun.* **33**, 1159 (1980).
- <sup>45</sup> J. R. Pawlik e W. Paul, *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors*, p. 437 (1977).
- <sup>46</sup> M. H. Brodsky, *Amorphous Semiconductors* (Springer, Berlin, 1985).

- <sup>47</sup> F. C. Marques, M. M. de Lima, Jr. e P. C. Taylor, *Appl. Phys. Lett.* **74** (25), 3797 (1999).
- <sup>48</sup> F. C. Marques, M. M. de Lima Jr. e P. C. Taylor, *J. Non-Cryst. Solids* **299-302**, 571 (2002).
- <sup>49</sup> M. M. de Lima Jr. *Tese de Mestrado*, IFGW – Unicamp (1998).
- <sup>50</sup> B. Yan, N. A. Schulz, A. L. Efros e P. C. Taylor, *Phys. Rev. Lett.* **84** (18), 4180 (2000).
- <sup>51</sup> G. E. Moore, *Natl. Bur. Stand. Cir.* No. 467 (1949).
- <sup>52</sup> G. Schumm, W. B. Jackson e R. A. Street, *Phys. Rev. B* **48**, 14198 (1993).
- <sup>53</sup> B. Yan e P. C. Taylor, *MRS Symp. Proc.* **507**, 787 (1998).
- <sup>54</sup> E. I. Levin, S. Marianer e B. I. Shklovskii, *Phys. Rev. B* **45** (11), 5906 (1992).
- <sup>55</sup> F. Boulitrop e D. J. Dunstan, *Solid State Commun.* **44**, 841 (1982).
- <sup>56</sup> B. I. Shklovskii, H. Fritzsche, e S. D. Baranovskii, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2989 (1989).
- <sup>57</sup> C. Tsang e R. A. Street, *Phys. Rev. B* **19**, 3027 (1979).
- <sup>58</sup> R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1991), p. 298.
- <sup>59</sup> F. Finger *et al.*, *Phil. Mag. Lett.* **70** (4), 247 (1994).
- <sup>60</sup> P. Hari, P. C. Taylor e F. Finger, *MRS Symp. Proc.* **420**, 491 (1996).
- <sup>61</sup> S. Morisson, MV Systems, comunicação pessoal.
- <sup>62</sup> C. E. Inglefield e J. L. Conlin, comunicação pessoal.
- <sup>63</sup> P. C. Taylor, *Materials Issues in Applications of Amorphous Silicon Technology*, Vol. 49, D. Adler, A. Madan and M.J. Thompson, eds. (Materials Research Society, Pittsburgh, 1985), p. 61
- <sup>64</sup> T. Umeda, S. Yamasaki, J. Isoya e K. Tanaka, *Phys. Rev. B* **59**, 4849 (1999).
- <sup>65</sup> W. E. Carlos, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1450 (1987).
- <sup>66</sup> M. Sprenger, S. H. Muller, E. G. Sieverts e C. A. J. Ammerlaan, *Phys. Rev. B* **35**, 1566 (1987).
- <sup>67</sup> F. Finger *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **266-269**, 511 (2000).
- <sup>68</sup> M. Kondo, S. Yamasaki e A. Matsuda, *J. Non-Cryst. Solids* **266-269**, 544 (2000).
- <sup>69</sup> V. C. Venezia *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1273 (2001).
- <sup>70</sup> S. Chakravarthi e S. T. Dunham, *J. Appl. Phys.* **89**, 4758 (2001).
- <sup>71</sup> F. Finger, J. Müller, C. Malten e H. Wagner, *Phil Mag B* **77**, 805 (1998).
- <sup>72</sup> J. Müller, F. Finger, R. Carius e H. Wagner, *Phys. Rev. B* **60**, 11666 (1999).
- <sup>73</sup> C. Malten, F. Finger, J. Müller e S. Yamasaki, *MRS Symp. Proc.* **507**, 757 (1998).
- <sup>74</sup> P. G. LeComber, *J. Non-Cryst. Solids*, **77-78**, 1081 (1986).

- <sup>75</sup> R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press, Cambridge (1991).
- <sup>76</sup> A. Madan e M. P. Shaw, *The Physics and Application of Amorphous Semiconductors*, Academic Press, Londres (1988).
- <sup>77</sup> J. I. Pankove, *Semiconductors and Semimetals: Hydrogenated Amorphous Silicon*, vol 21, Academic Press, Londres (1984).
- <sup>78</sup> J. D. Joannopoulos e G. Lucovsky, *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I and II*, Springer – Verlag, Berlim (1984).
- <sup>79</sup> W. E. Spear e P. G. Le Comber, *Solid State Commun.* **17**, 1193 (1975).
- <sup>80</sup> R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1991), pp. 135–168.
- <sup>81</sup> T. Ehara, *Appl. Surf. Sci.* **114**, 126 (1997).
- <sup>82</sup> A. Masuda, K. Itoh, K. Matsuda, Y. Yonesawa, M. Kumeda e T. Shimizu, *J. Appl. Phys.* **81** (10), 6729 (1997).
- <sup>83</sup> A. Masuda, K. Itoh, M. Kumeda e T. Shimizu, *J. Non-Cryst. Solids* **200**, 395 (1996).
- <sup>84</sup> K. Yokota, M. Sakaguchi, D. Uchida, T. Kuroda e S. Tamura, *J. Appl. Phys.* **74** (8), 391 (1993).
- <sup>85</sup> M. M. de Lima Jr e F. C. Marques, *J. Non-Cryst. Solids*, **299-302**, 605 (2002).
- <sup>86</sup> M. Vollmer, J. D. Meyer, R. W. Michelmann e K. Bethge, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **117**, 21 (1996).
- <sup>87</sup> M. Tarnielian, *Phil. Mag. B* **45**, 435 (1982).
- <sup>88</sup> Por exemplo, *Current Injection in Solids*, M. A. Lampert and P. Mark, Academic Press, New York, 1970.
- <sup>89</sup> R. Swanepoel, *J. Phys. E* **16**, 1214 (1983).
- <sup>90</sup> J. Tauc, R. Grigorovici e A. V. Ancu, *Phys. Status Solidi* **15**, 627 (1966).
- <sup>91</sup> M. S. Brandt, A. Asano e M. Stutzmann, *MRS Spring Meeting*, San Francisco, California, 1993.
- <sup>92</sup> F. Urbach, *Phys. Rev.* **92**, 1324 (1953).
- <sup>93</sup> M. H. Brodsky, M. Cardona e J. J. Cuomo, *Phys. Rev. B*, **16** (8), 3556 (1977).
- <sup>94</sup> K. Tanielian, *Phil. Mag. B* **45**, 148 (1982).
- <sup>95</sup> M. Stutzmann, *Phil. Mag. B* **60**, 531 (1989).
- <sup>96</sup> N. F. Mott, *Adv. Phys.* **16**, 49 (1967).
- <sup>97</sup> R. A. Street, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1187 (1982).
- <sup>98</sup> D. Jousse, E. Bustarret, A. Deneuve e J. P. Stoquert, *Phys. Rev. B* **34** (10), 7031 (1986).

<sup>99</sup> S. Kalbitzer, G. Müller, P. G. Le Comber e W. E. Spear, *Phil Mag B* **41** (4), 439 (1980).