UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ESTUDO DO SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO
PRODUZIDO POR DESCARGA LUMINESCENTE

José Fernando Fragalli

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física e Química
de São Carlos para a obtenção
do Título de Mestre em Física
Básica.

Orientador: Prof. Dr. Vanderlei Salvador Bagnato

SÃO CARLOS
JULHO 1989

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
José Fernando Fragalli APRESENTADA
AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSI
DADE DE SÃO PAULO, EM 14 DE julho DE 1989.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Vanderlei S. Bagnato Orientador

Dr. Máximo Siu Li

Dr. Paulo Ventura Santos

A CARMEN, com amor.

Agradeço,

à minha esposa e companheira CARMEN, pela paciência durante todo o tempo que durou este trabalho; seu amor foi a fonte motivadora que me levou a concretizá-lo.

à minha mãe AURORA, e ao meu pai VICENTINO (in memoriam), pela dedicação e esforço para que eu chegasse até aqui.

aos meus irmãos LUIS ALBERTO, SILVIO E SERGIO, pela convivência nesses anos todos; as brincadeiras, as brigas, as alegrias e as dores que vivemos esses anos todos só vieram reforçar o meu caráter.

ao meu orientador e amigo VANDERLEI, pela confiança creditada, principalmente no início do trabalho e nos momentos em que as perspectivas eram quase que desfavoráveis; sem a sua ajuda e apoio jamais teria terminado este trabalho.

ao Prof. Dr. PAULO VENTURA, pelas ótimas sugestões e excelentes discussões realizadas; graças a elas, o trabalho ganhou muito em substância e conteúdo.

ao pessoal do LME do Departamento de Engenharia Elétrica da EPUSP, em particular ao Prof. Dr. ADNEY, à Prof. Dra. INES PEREYRA, ao Prof. ROBERTO, pela possibilidade da realização do estágio naquele laboratório, e pelas amostras cedidas para a realização deste trabalho.

ao Prof. Dr. SILVIO GOULART, pelo estímulo após o encerramento do trabalho; suas palavras de incentivo estão sendo fundamentais para que as perspectivas do novo trabalho sejam as melhores possíveis.

ao Prof. Dr. LAERCIO G. DE FREITAS, ao Prof. Dr. LIDERIO IORIATTI, ao Prof. Dr. SILVESTRE RAGUSA, ao Prof. Dr. MAXIMO SIU LI, ao Prof. Dr. SERGIO MASCARENHAS, ao Prof. Dr. ROBERT LEE ZIMMERMANN, ao Prof. Dr. MARCOS DEGANI, e ao Prof. Dr. HEITOR BASSO, que muito contribuíram para a minha formação em Física.

ao LINO, um agradecimento muito especial, pela presença contínua ao longo de todo o trabalho; sem ele a concretização do trabalho seria muito mais difícil.

aos técnicos do Grupo de Optica, GILBERTO E PAULINHO, pela presença constante sempre que eram solicitados.

às garotas da biblioteca e às secretárias do DFCM, em particular à ISABEL, pela solicitude.

às funcionárias da Secção de Alunos, VLADERES, BETH, ROSE e VERA, pela paciência no trato dos problemas.

aos colegas do Grupo de Optica, em especial à LIGIA, VALDIR e MARCASSA, pela ajuda ao longo do experimento.

aos colegas da pós-graduação, em particular àqueles com quem dividi a sala de estudo, MARISA, ROBSON, VALMIR, ARTEMIS, NAGIB, ZE RENATO, pela convivência descontraída, porém não menos séria, nos momentos de estudo.

aos colegas da graduação, em particular ao EDER, ALEXANDRE, MARCAO E PAULINHO, pela lealdade ao longo de todo o

tempo que percorremos juntos.

ao CELSO, JOSE BRAZ, CESAR, MARCIA, e tantos outros que passaram comigo pela Pastoral Universitária, pela certeza que temos de que a ciência não se esgota em si mesma, mas deve estar ao serviço do bem-estar da humanidade.

aos amigos ZE ROBERTO, MIRO, BADY, VANDERLEI e GEOVANI com quem vivi e convivi meu primeiro ano de república, pelo aprendizado na arte de dividir.

aos grandes amigos HENRIQUE, FERNANDINHO, RENATO, ROBSON, CARLAO e CLISTHENIS, com quem vivi e convivi meus últimos anos de república, pela presença diária; de cada um trago uma história prá contar, a cada um deixo uma lembrança da amizade.

aos amigos de fora da Universidade, MARCAO e SILVINHA, ANTONIO SERGIO e MARA, EUSTAQUIO e MIRIAM, MARIO SERGIO, ANDRE, ZEZO, SERGINHO MINEIRO, ADILSON, NECA, MARISA, MARCIA, INES, CELIA e TEREZINHA, pela tentativa da formação de uma comunidade, e pela certeza de que o sonho ainda não acabou.

ao ROMÃO pelos desenhos.

à CAPES e à FAPESP, pelo suporte financeiro.

INDICE

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
CAPITULO 1. INTRODUÇÃO	1
CAPITULO 2. ASPECTOS GERAIS DO a-Si:H	4
2.1. Semicondutores Amorfos	4
2.2. Morfologia do a-Si:H	8
2.3. Estrutura Atômica do a-Si:H	10
2.4. Estrutura Eletrônica do a-Si:H	13
2.5. O Efeito Staebler-Wronski (SWE)	19
CAPITULO 3. OBTENÇÃO DE AMOSTRAS DE a-Si:H PELA TECNICA DE DESCARGA LUMINESCENTE (GLOW DISCHARGE)	38
3.1. Alguns Processos de Obtenção de a-Si	38
3.2. O Reator de Descarga Luminescente	39
3.3. A Descarga Luminescente como Processo de Obtenção de Filmes Finos	46
3.4. Parâmetros Usados na Obtenção de Amostras usadas em Nossos Experimentos	55

CAPITULO 4. ESTUDO DE DEFEITOS META-ESTAVEIS PRODUZIDOS POR RAIOS-X EM a-Si:H ATRAVES DE MEDIDAS DE FOTOCONDUTIVIDADE E ABSORÇÃO OPTICA	57
4.1. Introdução	57
4.2. Descrição do Sistema de Medida	61
4.3. Medida das Curvas IxV	64
4.4. Medidas da Fotocondutividade em a-Si:H	68
4.5. Mecanismo de Aniquilação de Portadores de Carga em Amostras de a-Si:H Submetidas à Exposição de Raios-X	73
4.6. Recozimento em a-Si:H Exposto à Raios-X	79
4.7. Resposta Espectral na Medida da Fotocondutividade	81
4.8. Determinação do Gap Optico	88
CAPITULO 5. ESPECTROSCOPIA DE a-Si:H NA REGIAO DO INFRA-VERMELHO PARA POSSIVEL ANALISE DE DEFEITOS	101
CAPITULO 6. CONCLUSOES	108
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	115

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO 2.

- Figura 2.1. Representações Bidimensionais das Formas Cristalina (a de cima) e Amorfa (a de baixo) de um Composto Hipotético X_2Y_3 . 4
- Figura 2.2. Fendas Oriundas da Morfologia Colunar de Sólidos Amorfos. 9
- Figura 2.3. Função de Distribuição Radial (RDF) para o Silício Amorfo e Silício Cristalino. 11
- Figura 2.4. Diagrama Esquemático para a Geração e Recombinação de Excesso de Eletrons e Buracos no a-Si:H. 22
- Figura 2.5. Um Possível Processo Microscópico envolvendo a Criação de Ligações Insaturadas Meta-Estáveis. 36

CAPITULO 3.

- Figura 3.1. Diagrama Esquemático do Reator de Descarga Luminescente. O Sentido das Setas indica o Fluxo dos Gases. 41
- Figura 3.2. Esquema dos Tipos de Plasma formados no Processo de Descarga Luminescente: a) plasma capacitivo. b) plasma indutivo. 43
- Figura 3.3. Circuito Equivalente aos da Fig. 3.2.: a) plasma capacitivo. b) plasma indutivo. 43

Figura 3.4.	Esquema do Casador de Impedâncias (A ---> C) usado no Reator.	45
Figura 3.5.	Processo de Deposição de Filmes Finos.	49
Figura 3.6.	Diagrama de Causa/Efeito no Processo de Deposição de Filmes Finos.	49
Figura 3.7.	Mecanismo Proposto da Reação do SiH_2 com o Filme de a-Si:H em Crescimento, e subsequente Eliminação de H_2 .	52
Figura 3.8.	Mecanismo Proposto por Scott et al [51] para o Crescimento de a-Si:H a partir de SiH_2 .	54
Figura 3.9.	Reação do Hidrogênio Atômico com o Filme removendo um H para produzir uma Ligação Insaturada.	54
Figura 3.10.	Reação do Hidrogênio Atômico com o a-Si:H quebrando uma Ligação Si-Si.	55
Figura 3.11.	Passivação de uma Ligação Insaturada por Hidrogênio Atômico.	55
CAPITULO 4.		
Figura 4.1.	Dispositivo usado para Medidas de Fotocondutividade.	61
Figura 4.2.	a) Esquema do Circuito Elétrico usado para Obtenção de Curvas IxV.	
	b) Esquema Estilizado do Circuito Elétrico.	62
Figura 4.3.	Espectro dos Raios-X Incidentes sobre o a-Si:H.	66

Figura 4.4.	Curvas IxV medidas com Tensão Direta.	69
Figura 4.5.	Curvas IxV medidas com Tensão Reversa.	69
Figura 4.6.	Variação da Fotocondutividade em Função do Tempo de Exposição à Raios-X.	75
Figura 4.7.	Efeito do Recozimento sobre a Foto- condutividade em a-Si:H.	80
Figura 4.8.	Dispositivo para Medidas de Foto- condutividade.	82
Figura 4.9.	Espectro da Componente Imaginária da Constante Dielétrica para o a-Si.	84
Figura 4.10.	Resposta Espectral da Fotocondutividade em a-Si:H.	86
Figura 4.11.	Espectro de Transmissão em a-Si:H.	95
Figura 4.12.	Espectro do Coeficiente de Absorção para o a-Si:H.	96
Figura 4.13.	Espectro do Coeficiente de Absorção graficado na Forma sugerida por Tauc.	97
CAPITULO 5.		
Figura 5.1.	Espectro do c-Si, usado como Substrato.	104
Figura 5.2.	Espectro do a-SiCx:H.	104
Figura 5.3.	Espectro do a-Si:H.	105
Figura 5.4.	Espectro de a-Si:H centrado no Pico de Tensionamento.	106

CAPITULO 6.

Figura 6.1. Esquema Básico do Sistema a ser Construido.	111
Figura 6.2. Sistema de Aquecimento do Substrato.	113

LISTA DE TABELAS

CAPITULO 3.

Tabela 3.1. Parâmetros usados em Nossas Amostras.	56
---	----

CAPITULO 4.

Tabela 4.1. Valores obtidos para a Fotocondutividade em a-Si:H.	70
--	----

RESUMO

Silício amorfo hidrogenado depositado por descarga luminescente tem adquirido posição de destaque entre os vários materiais foto-sensíveis, principalmente devido à sua fácil obtenção e versatilidade em propriedades.

Neste trabalho, preparamos amostras de a-Si:H (silício amorfo hidrogenado) utilizando o método de descarga de RF em atmosfera de gás SiH_4 , utilizando como substrato vidro e silício cristalino.

As amostras depositadas sobre vidro foram utilizadas para estudo de formação de defeitos meta-estáveis no filme amorfo devido a exposição à Raios-X. Os mecanismos de formação e recuperação dos defeitos foram analisados através do estudo da fotocondutividade, revelando a possível natureza de tais defeitos. Acreditamos que se trata da quebra de ligações Si-H e Si-Si, formando armadilhas para elétrons condutores. Analisamos a resposta espectral da fotocondutividade e absorção óptica, que forneceram informações a respeito do "gap" óptico do material.

As amostras preparadas sobre c-Si foram utilizadas para a espectroscopia no infra-vermelho, onde analisamos o espectro das vibrações no material, bem como procuramos evidências da existência de hidrogênio molecular.

ABSTRACT

Hydrogenated amorphous silicon deposited by the glow discharge technic has been prominent among several fotosensitive materials, mainly due to their easy obtention process and versatile properties.

In this work, we have prepared hydrogenated amorphous silicon ($a\text{-Si:H}$) samples using the RF discharge method in SiH_4 gaseous atmosphere. We have used glass and crystalline silicon as substrate.

The samples which were deposited on glasses, were used for the study on the creation of metastables defects in amorphous films due to X-Ray exposition. The creation and annealing process were analised through photoconductivity measurements which showed the possible origin of such defects. We believe that this behavior takes place due the breaking of Si-Si and Si-H bounds, which build up traps for free electrons. We have analised the photoconductivity spectral response and the optical absorption which give us informations about the optical gap of this material.

The samples which were prepared on crystalline silicon materials were used for infra-red spectroscopy, were we have analised the vibrational spectra of $a\text{-Si:H}$, and also have been looking for evidences about the existence of molecular hydrogen.

1. INTRODUÇÃO

As inovações tecnológicas com novos materiais são os fatores dominantes na geração de forças motrizes que levam a novos progressos sócio-econômicos. Na civilização moderna, aparelhos eletrônicos como televisão, video-tape, microondas, computadores, etc, os quais são baseados nas maravilhosas propriedades dos semicondutores, tornaram-se ferramentas indispensáveis para o nosso dia a dia.

Dentro desta classe de materiais inovadores encontram-se presentemente os materiais amorfos, os quais são caracterizados essencialmente pela falta de estrutura quando partes diferentes do cristal são comparadas. Em particular, desde a comunicação feita por Ovshinsky em 1968 [1] uma atenção crescente tem sido devotada aos semicondutores amorfos, considerados como um novo material eletrônico. A descoberta recentemente feita por Spear e LeComber [2] de que o Nível de Fermi do silício amorfo hidrogenado ($a\text{-Si:H}$) produzido por descarga luminescente pode ser controlado através de dopagem, coloca, de maneira mais evidente, os semicondutores amorfos como "structure sensitive materials", ao lado do silício cristalino e do arseneto de gálio, para aplicações em dispositivos eletrônicos, além da vantagem de ser de fácil produção.

Adicionalmente a este paralelismo do $a\text{-Si:H}$ com os materiais eletrônicos existentes, sua excelente fotocondutividade e alto coeficiente de absorção na região de luz visível o coloca

como um dos mais proeminentes materiais para a utilização em fotodetetores, células solares, dispositivos de eletrofotografia, etc.

Paralelamente a este interesse tecnológico, algumas questões de interesse físico estão emergindo. Recentemente constatou-se a formação de agregados de hidrogênio molecular no a-Si:H a altíssima pressão, com propriedades físicas interessantes a baixa temperatura, como por exemplo o surgimento de uma transição de fase nestes agregados [3]. Além disso, algumas outras questões relativas ao mecanismo de dopagem, à natureza de estrutura geométrica do material, e outras, ainda não foram respondidas de maneira satisfatória.

Foi a perspectiva de contribuir para um melhor conhecimento das propriedades mais elementares do a-Si:H, e a partir daí passar ao desenvolvimento de aplicações tecnológicas com este material, que nos empenhamos neste trabalho.

Este é um trabalho preliminar, onde nos limitamos ao estudo das propriedades mais simples do a-Si:H. Com a construção de um reator de descarga luminescente no DFCM, e com a produção de nossas próprias amostras, é nosso interesse aprofundar o estudo aqui iniciado, e investigar as propriedades que tornaram este material tão pesquisado nos últimos anos.

No Capítulo 2 fizemos uma breve descrição sobre o que já se conhece a respeito do a-Si:H, com especial atenção às suas propriedades ópticas e elétricas.

No Capítulo 3 descrevemos o processo de obtenção das amostras com as quais fizemos as medidas mostradas neste

trabalho. Trata-se do processo de deposição por descarga luminescente (glow discharge).

No Capítulo 4 estudamos a fotocondutividade no a-Si:H, analisando o efeito da exposição de amostras deste material a Raios-X sobre esta propriedade, bem como o efeito de um posterior recozimento (annealing). Obtivemos ainda a dependência espectral da fotocondutividade deste material e o seu gap óptico.

No Capítulo 5 mostramos resultados preliminares de espectroscopia na região do infra-vermelho em amostras de carbeto de silício amorfo hidrogenado (a-SiC_x:H), comparando os espectros obtidos com espectros do a-Si:H.

Finalmente, no Capítulo 6 mostramos as principais conclusões, com especial atenção para a descrição do reator de descarga luminescente que pretendemos construir no DFCM, além de fornecer algumas sugestões para a continuação deste trabalho.

2. ASPECTOS GERAIS SOBRE O a-Si:H

2.1. Semicondutores Amorfos

Em contraste com os sólidos cristalinos, que são caracterizados por uma ordem periódica de longo alcance entre seus átomos constituintes, as propriedades dos sólidos amorfos são determinados pela configuração eletrônica e pela ligação química de átomos adjacentes. As diferenças estruturais destas duas classes de sólidos são mostradas na Figura 2.1..

Fig. 2.1. Representações Bidimensionais das Formas Cristalina (a de cima) e Amorfa (a de baixo) de um Composto Hipotético X_2Y_3 .

A liberdade em relação ao vínculo de periodicidade atômica permite uma ampla faixa de composições de material a serem preparados, os quais podem exibir comportamento isolante, semicondutor ou metálico. Isolantes amorfos têm encontrado uma

vasta aplicação na indústria micro-eletrônica, e ligas metálicas amorfas têm propriedades magnéticas de grande utilidade. Porém, neste trabalho vamos restringir nossa discussão às propriedades e aplicações de semicondutores amorfos, em particular do a-Si:H.

Existem dois grupos de semicondutores amorfos que têm despertado grande interesse comercial:

a) os calcogenídeos vítreos, que contém uma considerável proporção de um ou mais de um dos elementos calcogênios (S, Se e Te), frequentemente combinados com semi-metais, tais como As e Ge.

b) os sólidos amorfos tetraedricamente ligados, tais como o silício amorfo (a-Si), germânio amorfo (a-Ge) e suas ligas.

Ambos os grupos podem ser convenientemente preparados na forma de filmes finos por deposição a partir da fase de vapor sobre qualquer substrato adequado. Isto é de considerável importância em aplicações onde uma grande área de cobertura de superfícies curvas ou planas de materiais rígidos ou flexíveis é desejável, tais como em arranjos fotovoltaicos, mostradores na forma de tela e cilindros de fotocopiadoras. O custo de material e energia envolvidos na produção de filmes finos amorfos é insignificamente menor do que para materiais cristalinos comparáveis quanto à área de utilidade, porque o processamento envolvido na produção de waffers monocristalinos, além de lento e de exigir altas temperaturas, é desnecessário no caso de filmes amorfos. Além disso, como a estrutura dos semicondutores amorfos não é determinada ou fixada por condições de equilíbrio

termodinâmico, ela pode ser alterada, e algumas vezes reversivelmente, por calor, luz ou mesmo campo elétrico. Como consequência, alguns destes materiais exibem propriedades eletrônicas e ópticas que são únicas. Contra esta série de vantagens, estão as limitações impostas pela baixa mobilidade dos portadores, que prevalece, excepto sob alto campo e/ou condições de alta injeção. Isto provavelmente impede a dispersão no uso de semicondutores amorfos em dispositivos eletrônicos, tais como elementos lógicos de alta velocidade. Contudo, dispositivos baseados em semicondutores amorfos já competem com sucesso no mercado contra seus análogos cristalinos em certas áreas, e este rumo tem provavelmente tendências para continuar com novos desenvolvimentos.

A primeira grande aplicação de semicondutores amorfos, datada em torno de 1960, foi em xerografia [4]. Tradicionalmente, monocamadas de a-Se ou As_2Se_3 que é mais resistente à cristalização induzida por luz, têm sido usadas neste processo. Mais recentemente, contudo, estruturas de múltiplas camadas de a-Si:H mostraram oferecer certas vantagens quanto à qualidade e tempo de manutenção da reprodução, e durabilidade mecânica.

O primeiro dispositivo eletrônico baseado em semicondutores amorfos comercialmente disponível foi uma memória digital não-volátil. Ela foi desenvolvida a partir da descoberta de Ovshinsky [1] a respeito do fenômeno de chaveamento de memória reversível em calcogenídeos vítreos, em 1968. Certos filmes finos de calcogenídeos vítreos exibem transição de fase reversível amorfo-cristalino, eletricamente controlável. A condutividade

elétrica do material cristalino é muito maior do que a do material amorfo, e é esta propriedade que define o estado de memória. É interessante notar que a competição de produtos baseados em silício cristalino, de especificação operacional similar, resultou neste dispositivo que alcança uma fração pequena do mercado.

Nenhuma das aplicações mencionadas acima depende fundamentalmente do uso de semicondutores amorfos eletronicamente dopados. Até o começo dos anos 70 tentativas de dopagem destes materiais tinham sido feitas sem sucesso. Acreditava-se geralmente que semicondutores amorfos não podiam ser dopados substitucionalmente, porque átomos de impurezas seriam simplesmente incorporados dentro da matriz amorfa em sítios que satisfariam suas exigências de valência. Embora este ponto de vista seja correto, existem, afortunadamente, algumas exceções. Em 1969 Chittick e co-autores [5] mostraram que filmes de a-Si preparados com a decomposição do gás silano (SiH_4) usando um campo de rádio frequência, exibia alta condutividade em comparação com filmes depositados por evaporação. Foi mostrado por outros autores alguns anos mais tarde que estes filmes continham uma proporção significativa de hidrogênio, e que o aumento na condutividade resultava da redução do número de defeitos eletrônicos. Em 1974 Spear e LeComber [2] mostraram que o a-Si:H poderia sofrer dopagem do tipo-n ou do tipo-p, adicionando fosfina (PH_3) ou diborana (B_2H_6), respectivamente, ao silano antes da deposição.

Esta descoberta estimulou um grande crescimento de

interesse científico, e possibilidades comerciais foram reconhecidas. Não demorou muito para que artigos sobre várias estruturas de diodo e transistores rudimentares começassem a aparecer na literatura científica. Elementos fotovoltaicos, em particular, receberam um grande aumento de atenção teórica e empírica, e o incentivo para a melhora da eficiência continua nos dias de hoje. Embora as fotocélulas de a-Si:H tenham ainda eficiência um pouco menor do que células de semicondutores cristalinos comparáveis, elas podem ser produzidas em massa e de maneira barata, de forma que elas oferecem um menor custo por watt de potência elétrica. Estes fatores tornaram o a-Si:H usado com predominância em fontes de potência que usam luz ambiente em produtos, tais como calculadoras de cristal líquido, relógios, rádios e gravadores cassete.

2.2. Morfologia do a-Si:H [6]

As estruturas do silício amorfo (hidrogenado ou não) são dominadas por superfícies internas da ordem de 50-200 Å de espaçamento, e a razão para isto é a proximidade que tem a densidade do material com o limiar de percolação. Realmente, existem aqui dois limiares de percolação, o de valor mais baixo (geralmente o mais discutido) correspondente aos agregados conectados por dentritas [7], e o de valor maior correspondente aos vazios conectados por túneis. É o limiar superior superior que é estruturalmente relevante. A proximidade comentada acima não é acidental: ela se origina da competição entre a cinética de difusão interna cuja demanda conecta as superfícies internas, e

as forças de van der Waals, que favorecem a compactação. As estruturas resultantes dos filmes finos são intrinsicamente colunares. Novamente, por causa da característica percolativa da cinética de crescimento, as interfaces colunares são frequentemente caracterizadas com fendas, como mostradas na Figura 2.2., o que torna a morfologia colunar direta e muito mais facilmente observável através da microscopia eletrônica.

Fig. 2.2. Fendas Oriundas da Morfologia Colunar de Sólidos Amorfos.

Afora este ponto, a morfologia do a-Si:H torna-se um aspecto relevante quando se aventa a possibilidade da formação de hidrogênio molecular [3]; segundo resultados experimentais, este hidrogênio molecular (na forma de H_2) se armadilha na forma de microbolhas da ordem de $10 \text{ \AA}$ de diâmetro sob elevada pressão, estimada em aproximadamente 2 kbar à temperatura ambiente. O que torna este aspecto morfológico do a-Si:H de interesse para a pesquisa, é que além da existência destas microbolhas de H_2 , é que estas se solidificam a cerca de 25 K e sofrem uma transição de fase a cerca de 15 K.

A descrição da cinética de formação do a-Si:H será feita posteriormente, quando da discussão a respeito do processo de obtenção deste material.

2.3. Estrutura Atômica do a-Si:H

Ao se ligarem, os elementos do grupo IV, Si e Ge, adotam a coordenação tetraédrica, isto é, os orbitais ligantes estão diretamente direcionados aos cantos de um tetraedro. Em sólidos cristalinos isto prevê como resultado uma estrutura do tipo da do diamante. Contudo, em sólidos amorfos puros, a inflexibilidade da coordenação tetraédrica dá origem a uma rede tridimensional seriamente distorcida. Como consequência disto, vazios se formam dentro do sólido. Ocorrem daí, distorções consideráveis nos ângulos de ligação [8], com em torno de 1% dos átomos permanecendo apenas triplamente coordenados. As ligações insaturadas resultantes influenciam fortemente as propriedades elétricas, como será visto no decorrer deste trabalho.

O principal método experimental usado na determinação da estrutura do a-Si é o Raio-X ou a difração de eletrons. A partir da análise da distribuição angular da intensidade espalhada, uma função de distribuição angular (RDF) pode ser obtida, a qual pode ser comparada com aquelas determinadas a partir de modelos estruturais. Para o a-Si este procedimento levou a uma descrição detalhada da ordem de curto alcance (SRO) presente nos filmes amorfos. Na Figura 2.3. temos resultados experimentais para a RDF obtida por Moss e Graczyk [9] com difração de eletrons, os quais são comparados com resultados de

fases cristalinas para o silício. Esta RDF obtida mostra que, para o a-Si o arranjo tetraédrico básico da estrutura cúbica do diamante é preservado, existindo quatro vizinhos mais próximos separados por uma distância muito próxima da do comprimento de ligação cristalina, e vinte vizinhos próximos de segunda ordem a uma distância média de $\sqrt{8/3}$ vezes aquele comprimento. A largura do segundo pico indica distorções nos ângulos de ligação em torno de mais ou menos 10° em relação aos 109.28° esperados.

Fig. 2.3. Função de Distribuição Radial (RDF) para o Silício Amorfo e Silício Cristalino.

Contudo, é a dramática perda do pico correspondente a terceiros vizinhos, o qual está presente na RDF cristalina, que marca o primeiro principal desvio notável da estrutura do diamante.

Foram propostos vários modelos para a estrutura do a-Si, sendo que aquele que alcançou notoriedade foi o proposto por Polk [8]. Tal modelo contém 440 átomos, e parece capaz de ser estendido infinitamente. A descrição detalhada deste e de quaisquer outros modelos estruturais foge ao escopo deste trabalho. Maiores detalhes a respeito destes modelos podem ser encontrados no livro de Mott e Davis [10], Capítulo 7.

Os modelos que procuram descrever a estrutura do a-Si simulam a sua estrutura ideal, isto é, livre de vazios, impurezas e outros defeitos, e em muitos casos, não contém qualquer ligação insaturada. Considera-se normalmente por hipótese que existe uma fase meta-estável bem definida para a qual os filmes reais se aproximam por recozimento. Enquanto é claro que impurezas, deficiências grosseiras na densidade, inclusões cristalinas e outras podem ser tratadas como defeitos que podem ser evitados, não é óbvio que a presença de uma certa proporção de ligações insaturadas ou mesmo pequenos vazios poderiam não liberar alguma energia de distorção de uma estrutura completamente diferente, alcançando portanto um estado amorfo mais estável.

Muitas propriedades físicas do a-Si são alteradas pelo recozimento e parece que na maioria dos casos, vazios e contaminação associada desempenham um papel fundamental na determinação destas propriedades.

Um estudo detalhado da incorporação de hidrogênio em

filmes obtidos por sputtering foram feitas por Lewis et al [11], Connell e Pawlik [12], Lewis [13] e Mustakas e Paul [14]. Os efeitos da hidrogenação sobre a linha de absorção óptica, índice de refração, condutividade elétrica, poder termo-elétrico e densidade de spins são de muitas formas equivalentes àquelas que se originam da temperatura do substrato ou do recozimento. Contudo, a RDF não é muito alterada pela hidrogenação quanto o é pelo recozimento. Parece que o hidrogênio é incorporado tanto nas superfícies vazias quanto no volume, mas sob nenhuma condição isto causa rearranjos estruturais na matriz amorfa.

2.4. Estrutura Eletrônica do a-Si:H

A presença de ordem de longo alcance (LRO) em sólidos cristalinos dá origem à periodicidade e simetria, conceitos que têm sido largamente utilizados para simplificar os cálculos de propriedades ópticas e eletrônicas. Estas características não aparecem nos materiais amorfos e suas propriedades devem ser compreendidas em termos da natureza das ligações químicas que ocorrem neste sistema particular.

O átomo de silício possui quatro eletrons em sua camada mais externa, os quais em um átomo isolado são acomodados com spins pareados em estados s e p. A medida que os átomos se aproximam uns dos outros sob condições apropriadas, o sistema se torna energeticamente favorável para que ocorra a ligação química. Esta se processa por meio da hibridação de um estado s com um estado p, gerando quatro orbitais sp^3 tetraédricos. Quando um par de orbitais de átomos adjacentes interagem, dois novos

orbitais são formados, os quais denominam-se orbital ligante e orbital anti-ligante. Ao longo de cada ligação ambos os orbitais podem acomodar dois elétrons de spins opostos, mas como o orbital ligante é o de mais baixa energia, apenas ele é preenchido pelos elétrons com que cada átomo contribui. A medida que mais átomos entram para a ligação, interações entre ligações alargam os níveis ligante e anti-ligante num contínuo, o que vagamente corresponde às bandas de valência e condução em semicondutores cristalinos, que são previstas pela teoria do potencial periódico. Em semicondutores amorfos, distorções no comprimento e no ângulo das ligações ocorrem numa extensão pequena ou grande, resultando na formação de uma cauda nas extremidades das bandas, gerando um pseudo-gap que contém uma densidade finita de estados permitidos.

Uma compreensão da formação desta cauda e dos estados do gap no a-Si:H é crucial numa perspectiva tecnológica para compreender e controlar as propriedades ópticas e de transporte.

E de concordância geral que o a-Si produzido por sputtering ou evaporação sem hidrogênio, contém um grande número de ligações insaturadas (da ordem de 10^{20} cm^{-3}), como já foi verificado em experimentos de ressonância de spin eletrônico (ESR). Estados de gap associados com estas ligações insaturadas podem explicar a insensibilidade do a-Si a dopantes. Quando o átomo de hidrogênio é adicionado à matriz amorfa, ocorre um grande número de mudanças importantes. O sinal de ESR se reduz para menos de $6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, aparentemente como consequência da ligação do átomo de hidrogênio a estas ligações insaturadas e da

remoção dos estados ocupados por um elétron no gap. Já foi tipicamente observado que pelo menos uma ordem de grandeza a mais de átomos de hidrogênio em relação ao número de spins deve ser adicionado para diminuir o sinal de spin [12], [15], [16], [17], [18]. Isto pode ser explicado por um argumento proposto por Phillips [19], que investigando a deformação associada com a coordenação tetraédrica encontrou que isto também é função da ocorrência de ligações quebradas nos arranjos. A estrutura eletrônica dos arranjos de ligações quebradas no a-Si pode ser compreendida em termos de uma reconstrução atômica que pode parear elétrons e eliminar muitos dos spins livres. Pandey [20] propôs um novo modelo de reconstrução pelo qual a reconstrução da superfície coloca as ligações insaturadas como vizinhos mais próximos, permitindo que tais ligações interajam fortemente. Dessa forma, os elétrons são pareados em estados ligantes e o sinal do spin é removido. Além disso, o átomo de hidrogênio adicionado ao a-Si pode ser absorvido quimicamente sobre a superfície dos vazios onde a reconstrução atômica permite formalmente apenas um spin por vazio [21]. A medida que hidrogênio é adicionado, o gap óptico aumenta, partindo de 1.5 eV para o a-Si, chegando a 2.0 eV com 30 at% [22]. Experimentos de fotoemissão mostram que o gap é aparentemente alargado pela remoção de estados do topo da banda de valência [23]. Esta observação sugere um mecanismo para a existência de estados localizados na extremidade da banda de valência como consequência das flutuações na concentração de hidrogênio.

Em experimentos de ESR com luz induzida (LESR) nos

espectros de a-Si:H existe uma ressonância característica, correspondente a estados de ligações insaturadas cuja concentração pode variar de 10^{20} a 10^{15} cm^{-3} , dependendo das condições de preparação. Este sinal decresce e eventualmente até desaparece com dopagem do tipo-n ou do tipo-p, à medida que os estados de ligações insaturadas se tornam preenchidas ou vazias, respectivamente. Os sinais de LESR destes três tipos de filmes são como segue:

a) filmes não dopados mostram ambas as ressonâncias, para os eletrons e para os buracos.

b) filmes dopados com impurezas do tipo-n mostram apenas a ressonância das ligações insaturadas.

c) filmes dopados com impurezas do tipo-p mostram a ressonância das ligações insaturadas, bem como uma ressonância do eletron [24].

Estes resultados são convenientemente explicados em termos do modelo de formação da cauda [25]. Em filmes não dopados no equilíbrio, os centros paramagnéticos são estados de ligações insaturadas semipreenchidos. Sob iluminação, podem ocorrer transições a partir do estado de ligação insaturada próximo do meio do gap a um estado na banda de condução (armadilhamento de um eletron), ou transições a partir da banda de valência para o estado de ligação insaturada (formando uma ligação insaturada duplamente ocupada e armadilhando um buraco na banda de valência). A descrição dos processos em materiais dopados fogem ao escopo deste trabalho, visto que nosso estudo se limitou ao a-Si:H sem dopagem.

Se a coordenação tetraédrica pudesse ser atingida por todos os átomos do a-Si, a densidade de estados no centro do gap seria bastante baixa, porque o decaimento dos estados do cauda é bastante acentuado. Contudo, em amostras obtidas por evaporação ou por sputtering, uma grande densidade de estados é encontrada. Isto ocorre primariamente porque os orbitais não ligantes associados com as ligações insaturadas dão origem a níveis de energia localizados dentro do gap. Os spins dos eletrons desemparelhados que se alojam nestes estados podem ser detetados usando a técnica de ESR, como já foi comentado acima.

A elevada densidade de defeitos do a-Si puro proíbe o seu uso como material para dispositivos eletrônicos. Contudo, em contraste a isso, filmes preparados pela decomposição de silano com o uso de rádio-frequência e posterior deposição sobre um substrato aquecido têm uma sensível redução na densidade de estados no gap.

Apesar de que o número de ligações insaturadas ser grandemente reduzido pelo processo descrito acima, elas ainda são o maior centro de defeitos nestes materiais. A ligação insaturada neutra D^0 pode acomodar um outro eletron para gerar um estado com spin pareado carregado D^- , que age como um acceptor. Para transferir um eletron do estado D^- para a banda de condução é necessário uma energia E_1 , segundo a seguinte reação:

O segundo eletron pode ser transferido do centro D^0 para a banda

de condução pelo ganho de uma energia E_2 , segundo a seguinte reação:

Neste caso, o centro neutro D° age como um doador. Acredita-se que E_2 exceda a E_1 por cerca de 0.3 eV no a-Si:H, e assim a energia de correlação $U = E_2 - E_1$ é positiva.

A redução na densidade de estados no gap provocada pela hidrogenação permite o uso de certas técnicas experimentais destinadas a medir diretamente a densidade $N(E)$ no gap; estas técnicas não podem ser usadas com o a-Si puro porque a elevada densidade de estados no gap inibe qualquer resposta mensurável. Medidas típicas de efeito de campo [26], [27], [28], por exemplo, encontram picos de $N(E)$ a 0.4 eV e 1.2 eV abaixo da extremidade da banda de condução, com o pico de menor energia sendo uma ordem de grandeza maior. Medidas de espectroscopia transiente de níveis profundos (DLTS) [29], [30], [31], indicam uma superposição muito menor no gap, sugerindo que as medidas de efeito de campo possam ser obstruídas por estados superficiais. Um trabalho recente [29] encontrou um mínimo de $N(E)$ entre 0.3 e 0.6 eV a partir da extremidade da banda de condução e um largo ressalto de estados estendendo-se da extremidade da banda de valência até o meio do gap, com diferenças explicáveis entre amostras produzidas sob condições diferentes. Resultados de fotoemissão [32], [33], [34], bem como uma correlação da condutividade, fotocondutividade e fotoluminescência, são também consistentes com uma grande

população de estados que servem de armadilhas para buracos na metade inferior do gap. A descoberta da fonte destes estados é especificamente importante, porque a sua eliminação melhoraria grandemente o desempenho de dispositivos.

Uma outra característica importante do a-Si:H é que a mobilidade de arraste dos portadores de carga, isto é, a velocidade com que eles se movem na presença de um campo elétrico se altera, marcadamente na cauda da densidade de estados. Os estados que se estendem na direção do fundo da cauda vinculam o movimento dos portadores para menos do que uma distância atômica, sendo por isso chamados de estados localizados. A temperatura zero, os portadores não podem se mover através do material, mas à medida que se aumenta a temperatura, eles podem sofrer um processo térmico de saltos (hopping) de um sítio a outro. A mobilidade do portador aumenta várias ordens de magnitude no começo dos estados estendidos. Esta transição ocorre numa faixa de energia estreita e marca um dos extremos de mobilidade para o a-Si:H.

2.5.0 Efeito Staebler-Wronski (SWE)

Em adição às ligações insaturadas e outros defeitos permanentes, defeitos meta-estáveis podem ser induzidos no a-Si:H por iluminação. Em especial, um efeito foto-eletrônico meta-estável reversível foi descoberto por Staebler e Wronski [35], [36]. A exposição à luz por um período de várias horas diminui a fotocondutividade e a condutividade no escuro, esta última por quase quatro ordens de magnitude, enquanto um recozimento acima

de 150 °C reverte o processo. Uma vez que um aumento na densidade de spins é associado com estados meta-estáveis fotoinduzidos, o SWE tem sido convencionalmente interpretado como fotocriação de ligações insaturadas.

Fenomenologicamente, o efeito da exposição óptica é aumentar a densidade de estados no gap. A introdução de novos estados no gap pode resultar em tempos de vida menores para o elétron, produzindo o decréscimo observado na fotocondutividade. Além disso, eles podem mover o Nível de Fermi para longe da linha de mobilidade dos elétrons, conduzindo a um abaixamento na condutividade no escuro, além de uma energia de ativação superior.

Antes de descrevermos o mecanismo pelo qual a luz pode introduzir estados no gap é necessário desprezar a idéia de que isto pode ser provocado por qualquer mudança estrutural ou fotoquímica grosseira no material, uma vez que se isso fosse verdade era de se esperar uma alteração correspondente nas propriedades ópticas, e isto não é observado.

Baseado em resultados experimentais, muitos processos microscópicos têm sido propostos para explicar o SWE. Um deles envolve a separação de ligações fracas Si-Si em uma ou duas ligações insaturadas, pelo qual este modelo é conhecido como modelo da ligação quebrada [37]. Uma visão diferente do SWE envolve mudanças reversíveis na carga ou estado de hibridação de ligações insaturadas já existentes [38]. Também existiu alguma evidência experimental de que a magnitude do SWE aumenta com a concentração de impurezas, como oxigênio, nitrogênio e carbono no

a-Si:H, mas ligado à presença de impurezas em configurações microscópicas especiais [39]; porém, resultados obtidos por Stutzmann e co-autores [40] mostraram que o SWE não está associado com impurezas presentes no a-Si:H.

Descreveremos a seguir um mecanismo proposto por Stutzmann e co-autores [40] baseado na criação de defeitos meta-estáveis. Neste caso, o objetivo final é identificar um ou mais processos microscópicos possíveis no a-Si:H envolvendo apenas átomos de hidrogênio na matriz amorfa de silício. Neste modelo, a criação de defeitos em amostras de a-Si:H sob iluminação permanente ocorre por recombinação não-radiativa entre elétrons (n) e buracos (p) opticamente excitados. Portanto é imperativo para a compreensão do SWE desenvolver uma descrição da distribuição do excesso de portadores nestas condições. Em regimes de $T > 200$ K os detalhes desta distribuição deixam de ter importância, uma vez que o tempo de vida dos portadores é suficientemente pequeno (< 1 ms), de forma que a energia térmica é comparável com a constante de decaimento $E_0 = 50$ meV da cauda exponencial, de forma que o equilíbrio térmico entre os estados da cauda e os estados extendidos é alcançado. No a-Si:H um grande número de experimentos mostrou de maneira conclusiva que o principal e possivelmente único centro de recombinação é dado por três diferentes estados de carga da ligação insaturada, como já descrito anteriormente. A densidade de centros de recombinação pode ser descrita como:

$$N_R = N^+ + N^0 + N^- \quad , (2.1.)$$

onde N^+ e N^- são as densidades de configurações carregadas de uma ligação insaturada ocupada por dois buracos (N^+) ou dois eletrons (N^-). O sinal de ESR observado origina-se a partir da configuração neutra e ocupada por apenas um portador N^0 ; assim $N_s = N^0$, onde N_s é a densidade de spins. Dado que é conhecido que a densidade de spins aumenta durante a iluminação, o SWE influenciará as concentrações integrais n e p via uma densidade variável de centros de recombinação $N_R = N_R(t_{il})$, onde t_{il} é o tempo de iluminação.

As relações entre a densidade de eletrons n , a densidade de buracos p , e a população de centros de recombinação N_R sob iluminação permanente é governada pelo balanço detalhado entre as transições mostradas na Figura 2.4..

Fig. 2.4. Diagrama Esquemático para a Geração e Recombinação de Excesso de Eletrons e Buracos no a-Si:H.

Na Figura 2.4., A_n^0 , A_n^+ , A_p^0 , A_p^- , A_t são respectivamente a taxa de transição de um eletron para um defeito neutro, a taxa de transição de um eletron para um defeito positivamente carregado, a taxa de transição de um buraco para um defeito neutro, a taxa

de transição de um buraco para um defeito negativamente carregado e a taxa de transição direta entre excesso de eletrons e buracos. Excesso de eletrons e buracos são criados com taxa de geração constante G ; após a excitação eles termalizam rapidamente para estados rasos de cauda e contribuem para a fotocondutividade via um mecanismo de armadilhas múltiplas durante o tempo de vida τ . Este tempo de vida é limitado pela recombinação do excesso de portadores. Neste modelo, uma recombinação é qualquer evento que remove um eletron ou buraco das populações n e p , as quais são dadas por:

$$n = \int_{CB} f_n(E, T, G, N_R, p) \rho(E) dE \quad (2.2.a.)$$

e

$$p = \int_{VB} f_p(E, T, G, N_R, n) \rho(E) dE \quad (2.2.b.)$$

onde CB e VB denotam a banda de condução e a banda de valência, respectivamente, $\rho(E)$ é a densidade de estados eletrônicos, f_n e f_p são as funções de ocupação para eletrons e buracos, respectivamente. A recombinação é possível por um armadilhamento profundo sequencial de um buraco por uma ligação insaturada carregada negativamente (D^-) ou por uma neutra (D^0), e de um eletron por uma ligação insaturada positivamente (D^+) ou por uma neutra (D^0). Além disso, transições entre excesso de eletrons e buracos são também possíveis. A princípio todas as transições de recombinação mostradas na Figura 2.4. podem ocorrer radiativamente, isto é, por emissão de um foton (luminescência), ou não-radiativamente, isto é, por um processo de multi-fonons. A

razão entre estes dois possíveis canais depende criticamente do acoplamento eletrôn-fonon dos estados iniciais. A temperatura ambiente ou acima desta as transições são predominantemente não-radiativas.

A situação dinâmica no modelo descrito na Figura 2.4. é caracterizado completamente pelas seguintes equações:

$$\frac{dn}{dt} = G - n (A_n^{\circ} N^{\circ} + A_n^{+} N^{+} + A_t p) \quad , (2.3.a.)$$

$$\frac{dN^{-}}{dt} = n A_n^{\circ} N^{\circ} - p A_n^{-} N^{-} \quad , (2.3.b.)$$

$$\frac{dN^{\circ}}{dt} = n (A_n^{+} N^{+} - A_n^{\circ} N^{\circ}) + p (A_p^{-} N^{-} - A_p^{\circ} N^{\circ}) \quad , (2.3.c.)$$

$$\frac{dN^{+}}{dt} = p A_p^{\circ} N^{\circ} - n A_n^{+} N^{+} \quad , (2.3.d.)$$

e

$$\frac{dp}{dt} = G - p (A_p^{\circ} N^{\circ} + A_p^{-} N^{-} + A_t n) \quad , (2.3.e.)$$

Dentro de certos limites, a distinção entre os diferentes estados de ligação insaturada D^{+} , D^{-} , D° pode ser omitida, levando a:

$$\frac{dn}{dt} = G - n (A_n N_R + A_t p) \quad , (2.4.a.)$$

$$\frac{dN_R}{dt} = 0 \quad (2.4.b.)$$

e

$$\frac{dp}{dt} = G - p (A_p N_R + A_t n) \quad , (2.4.c.)$$

onde agora:

$$A_n N_R = A_n^0 N^0 + A_n^+ N^+ \quad (2.5.a.)$$

e

$$A_p N_R = A_p^0 N^0 + A_p^- N^- \quad (2.5.b.)$$

são taxas de transição efetivas para excessos de eletrons e buracos, sendo armadilhados por ligações insaturadas de todos os tipos. A simplificação que leva a (2.4.) só é possível se as razões $n^+ = N^+/N_R$, $n^- = N^-/N_R$ e $n^0 = N^0/N_R$ não dependem dos parâmetros externos G e t_{il} . Nas condições de $T > 200$ K, onde o modelo é discutido, uma aproximação quase estacionária para (2.4.) é possível, de sorte que:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = 0 \quad (2.6.)$$

Assim, obtém-se um par de equações acopladas:

$$n = \frac{G}{A_n N_R + A_t p} \quad (2.7.a.)$$

e

$$p = \frac{G}{A_p N_R + A_t n} \quad (2.7.b.)$$

as quais podem ser resolvidas por substituição, chegando a:

$$n = \frac{G}{\left\{ \left(\frac{A_n N_R}{2} \right) + \left[\left(\frac{A_n N_R}{2} \right)^2 + \frac{A_t \cdot A_n \cdot G}{A_p} \right]^{1/2} \right\}} \quad (2.8.a.)$$

e

$$p = \frac{G}{\left\{ \left(\frac{A_p N_R}{2} \right) + \left[\left(\frac{A_p N_R}{2} \right)^2 + \frac{A_t \cdot A_p \cdot G}{A_n} \right]^{1/2} \right\}} \quad (2.8.b.)$$

De posse destas expressões, é possível chegar ao resultado do comportamento cinético da criação de defeitos meta-estáveis. O modelo proposto por Stutzmann e co-autores [40] é baseado na hipótese de que novas ligações insaturadas meta-estáveis são criadas por uma fração de energia oriunda das transições não-radiativas. Este fato é sugerido pelo comportamento dominante da recombinação no mecanismo de criação de defeitos, e pelo fato de que transições não-radiativas podem prover, na forma de fonons locais, a energia necessária para superar a barreira de potencial de cerca de 1 eV que separa o estado fundamental do estado de defeito meta-estável. Portanto, se é aceitável que novas ligações insaturadas são criadas por transições cauda-cauda, chega-se à seguinte condição:

$$\frac{dN_R}{dt_{il}} = c_{sw} A_t n_p \quad (2.9.)$$

onde $A_t n_p$ é o número de transições por unidade de tempo e volume, e c_{sw} é uma constante que descreve a eficiência média destas transições para a criação de novas ligações insaturadas. Usando (2.8.) em (2.9.), e resolvendo a equação diferencial que resulta

daí, chega-se a:

$$\begin{aligned}
 & \left[N_R^3(t_{il}) - N_R^3(0) \right] + \left(\frac{2}{A_n} \right)^3 \cdot \left\{ \left[\frac{A_n^2 \cdot N_R^2(t_{il})}{4} + \left(\frac{G \cdot A_t \cdot A_n}{A_p} \right) \right]^{3/2} + \right. \\
 & \left. - \left[\frac{A_n^2 \cdot N_R^2(0)}{4} + \left(\frac{G \cdot A_t \cdot A_n}{A_p} \right) \right]^{3/2} \right\} + \frac{6 \cdot G \cdot A_t}{A_n \cdot A_p} \left[N_R(t_{il}) - N_R(0) \right] = \\
 & = \frac{6 \cdot c_{sw} \cdot A_t \cdot G^2}{A_n \cdot A_p} \cdot t_{il} \quad .(2.10.)
 \end{aligned}$$

A expressão (2.10.) é exata, porém, como ela é bastante complexa, ela esconde atrás de si o comportamento cinético exibido pelo SWE. Considere-se a expressão (2.10.) para uma situação menos geral, porém mais simples, onde a intensidade de iluminação é baixa; neste caso, o processo de recombinação tem um comportamento puramente monomolecular, e então:

$$n = \frac{G}{A_n \cdot N_R} \quad (2.11.a.)$$

e

$$p = \frac{G}{A_p \cdot N_R} \quad .(2.11.b.)$$

Dessa forma, chega-se a uma expressão para $N_R(t_{il})$ da forma:

$$N_R^3(t_{il}) - N_R^3(0) = \frac{3 \cdot c_{sw} \cdot A_t \cdot G^2}{A_n \cdot A_p} \cdot t_{il} \quad .(2.12.)$$

O interessante deste resultado é que ele revela que a taxa de

criação de novas ligações insaturadas dN_R/dt diminui com o quadrado da densidade de ligações já existentes. A razão física para isto é que as transições cauda-cauda, que levam à criação de ligações insaturadas meta-estáveis são efetivamente desviadas pelos eventos de recombinação principais; neste sentido, o SWE é auto-limitante, uma vez que a criação de novas ligações insaturadas é inibida pelas ligações já existentes.

Estes resultados podem ser usados no cálculo da fotocondutividade do a-Si:H sujeito à iluminação permanente. Uma expressão geral para a fotocondutividade é:

$$\sigma_{ph} = e(\mu_n n + \mu_p p) \quad , (2.13.)$$

onde μ_n e μ_p são mobilidades de arraste médias para eletrons e buracos, respectivamente, dadas por:

$$\mu_n = \frac{1}{n} \int_{CB} \mu_n(E) f_n(E, T, G, N_R, p) \rho(E) dE \quad (2.14.a.)$$

e

$$\mu_p = \frac{1}{p} \int_{VB} \mu_p(E) f_p(E, T, G, N_R, n) \rho(E) dE \quad . (2.14.b.)$$

No caso do a-Si, admite-se que as mobilidades são bem caracterizadas em E_c (para eletrons) e E_v (para buracos), isto é:

$$\mu_n(E) = \begin{cases} 0 & \text{se } E_v \leq E \leq E_c \\ \mu_{n0} & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (2.15.a.)$$

e

$$\mu_p(E) = \begin{cases} 0 & \text{se } E_v \leq E \leq E_c \\ \mu_{p0} & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (2.15.b.)$$

Assim, (2.13.) se reduz a:

$$\sigma_{ph} = e(\mu_{n0}n_0 + \mu_{p0}p_0) \quad (2.16.)$$

onde n_0 e p_0 são densidades de portadores nos estados extendidos. Além disso, no regime de alta temperatura, n_0 e p_0 são simplesmente proporcionais às densidades n e p dos eletrons e buracos opticamente excitados. Assim:

$$= e(\mu_{n0}(\beta_n n + \mu_{p0}(\beta_p p) \quad (2.17.)$$

A equação (2.17.) permite relacionar as alterações na fotocondutividade às alterações meta-estáveis da densidade de ligações insaturadas N_R . Considerando-se a aproximação monomolecular, chega-se a:

$$G_{ph} = \frac{B \cdot G}{N_R} \quad , (2.18.)$$

onde

$$B = e \cdot \left(\frac{\mu_{no} \cdot \beta_n}{A_n} + \frac{\mu_{no} \cdot \beta_p}{A_p} \right) \quad . (2.19.)$$

Como, por (2.12.) $N_R \propto t_{il}^{1/3}$, tem-se que $G_{ph} \propto t_{il}^{-1/3}$, considerando-se que o processo de recombinação é monomolecular.

A comparação destas expressões com resultados experimentais mostra que este modelo fornece uma descrição quantitativa e consistente das alterações meta-estáveis da fotocondutividade e da densidade de ligações insaturadas no a-Si:H.

Nos estudos experimentais sobre o SWE publicados, pouca importância tem sido dada ao recozimento das ligações insaturadas meta-estáveis. Contudo, a cinética e a dependência com a temperatura das etapas de recozimento são esperadas serem de importância similar para uma compreensão detalhada do SWE enquanto criação de defeitos meta-estáveis. Os resultados quantitativos mais conhecidos hoje, mostram que o recozimento do SWE ocorre com uma energia de ativação típica entre 0.8 eV e 1.5 eV [41].

A quantidade a ser examinada no estudo do recozimento é a densidade de spins induzidos $N_{ind} = N_s(t) - N_s(0)$, uma vez que as ligações insaturadas estáveis não serão afetadas pelo recozimento. Dois modelos são usados para descrever os resultados experimentais:

a) admite-se que a taxa de recozimento dN_{ind}/dt seja proporcional ao número de estados existentes N_{ind} ; este mecanismo de recozimento monomolecular tem um decaimento exponencial, tal que:

$$N_{ind}(t) = N_{ind}(0)\exp(-\lambda t) \quad , (2.20.)$$

onde λ é a constante de decaimento. Tal processo pode ser esperado no contexto do modelo de ligação quebrada para o SWE.

b) um decaimento bimolecular, descrito por:

$$\frac{dN_{ind}}{dt} = -N_{ind}^2 \quad , (2.21.)$$

que fornece como resultado:

$$[N_{ind}(t)]^{-1} - [N_{ind}(0)]^{-1} = \lambda t \quad . (2.22.)$$

Para explicar a aceleração do processo de recozimento com o aumento da temperatura T , admite-se tanto para o processo monomolecular quanto para o bimolecular, um decaimento termicamente ativado constante

$$\lambda = \lambda_0 \exp(-E_A/kT) \quad , (2.23.)$$

onde E_A é a energia de ativação, que é a energia que separa o estado meta-estável do estado fundamental.

Resultados experimentais obtidos por Stutzmann e co-

autores [40] usando os modelos monomolecular e bimolecular indicam que não é uma quantidade bem definida. Utiliza-se então uma distribuição de energia de ativação $P(E_A)$; por causa desta distribuição não é possível decidir se o processo de recozimento é mono ou bimolecular. Porém, como os resultados experimentais não dependem da densidade inicial $N_{ind}(0)$, o que não é característico do processo bimolecular, admite-se que o processo de recozimento seja monomolecular, e os possíveis desvios desta linearidade obtidas dos resultados experimentais são informações sobre a distribuição $P(E_A)$. Resultados experimentais mostram que a faixa de energia de ativação é de 0.8 eV a 1.3 eV para o recozimento de estados meta-estáveis.

Outros parâmetros externos influenciam na criação de defeitos meta-estáveis induzidos por luz. Dentre estes podemos situar a energia do foton e a temperatura de iluminação. Por fugir do escopo deste trabalho, não dedicaremos atenção especial neste tópico.

Até agora foi dada uma descrição do SWE em termos macroscópicos e fenomenológicos. Queremos agora dedicar atenção na descrição de possíveis mecanismos microscópicos responsáveis pela criação de defeitos reversíveis no a-Si:H. Contudo, o conhecimento atual a respeito da estrutura microscópica do silício amorfo é ainda muito limitada para o entendimento de alterações estruturais no material. Algumas conclusões podem ser alcançadas, isto em função do extenso trabalho experimental desenvolvido nesta área.

O SWE em a-Si:H puro é causado pela criação auto-

limitada de estados de defeitos do tipo de ligação insaturada, resultante da quebra de ligações intrínsecas à matriz amorfa. Esta afirmação contém quatro pontos que necessitam de um melhor esclarecimento:

1) a conclusão de que o SWE é intrínseco à matriz amorfa, oposto à idéia de origem do efeito em impurezas, é baseado em resultados experimentais onde se demonstrou [40] que a magnitude do SWE é constante em 2 ou 3 ordens de grandeza de concentração de impurezas.

2) a característica auto-limitante do SWE é causada pelo fato de que a recombinação não-radiativa, que é o estágio de indução de defeitos, é apagada pelos defeitos meta-estáveis previamente induzidos.

3) o defeito meta-estável principal é a ligação insaturada do átomo de silício.

4) o último ponto a ser comentado é se uma iluminação prolongada conduz à criação de novas ligações insaturadas por quebra de ligação, ou se a existência de centros U negativos ($D^+ + D^-$) são transformadas em ligações insaturadas neutras pela captura preferencial do excesso de eletrons e buracos. Ambas as hipóteses explicariam o aumento na densidade de ligações insaturadas neutras, que é um fato experimental conhecido. Contudo, o modelo de ligação quebrada é capaz de explicar uma variedade de resultados experimentais que são inconsistentes ou difíceis de serem compreendidos no contexto do modelo U negativo [41].

A questão referente à origem microscópica do SWE é

então reduzida a se encontrar configurações atômicas que permitam a formação meta-estável de ligações insaturadas, de acordo com os resultados experimentais existentes. Dado que o efeito parece ser intrínseco ao a-Si:H puro, ele pode envolver apenas a quebra de ligações Si-H ou Si-Si. A primeira alternativa parece improvável, porque a quebra desta ligação requer uma energia considerável, da ordem de 3.5 eV, podendo ocorrer quando o a-Si:H é irradiado com partículas energéticas, ou quando o material sofre recozimento a temperaturas acima de 400 °C. No primeiro caso, energia suficiente está disponível para criar ligações insaturadas e hidrogênio atômico intersticial; contudo, um processo similar é pouco provável de ser causado pela iluminação com ftons de baixa energia. No caso da ligação Si-H se quebrar por recozimento, o processo se faz possível pela melhora na mobilidade do hidrogênio atômico no a-Si em altas temperaturas; então a energia necessária para quebrar uma ligação Si-H pode ser recuperada pela formação de moléculas de hidrogênio; contudo, para uma explicação do SWE, um mecanismo similar não é possível, uma vez que ele conduziria a alterações irreversíveis no material.

Dessa forma, a explicação microscópica mais provável para o SWE é o da quebra da ligação Si-Si. Uma questão ainda a ser respondida é se os rearranjos locais dos átomos de hidrogênio são necessários para explicar a meta-estabilidade dos defeitos, ou se a relaxação estrutural dos átomos de silício são suficientes.

Para responder a esta pergunta, Stutzmann e co-autores [40] deram um exemplo de um possível mecanismo do SWE. A

Figura 2.5. mostra uma configuração atômica que deve ser razoavelmente comum no a-Si:H. No estado recozido A, o arranjo atômico é o de uma ligação fraca Si-Si com um átomo de hidrogênio ligado a pelo menos uma das três ligações remanescentes de um dos átomos de silício que formam a ligação fraca. Uma vez que a concentração de hidrogênio no a-Si:H é tipicamente da ordem de 10 at%, estatisticamente, qualquer quinta ligação fraca existiria nesta configuração. Portanto, no a-Si:H puro, em torno de 10^{18} cm^{-3} agregados atômicos como mostrado na Figura 2.5. devem estar presentes.

Sob iluminação permanente, buracos são armadilhados preferencialmente pelos estados de ligação fraca Si-Si. O armadilhamento de um buraco enfraquecerá ainda mais a ligação Si-Si, dado que um elétron foi excitado para fora de um orbital de ligação. Dependendo das condições iniciais da ligação Si-Si, esta pode se quebrar após o armadilhamento do buraco em função das forças atrativas exercidas pelas demais ligações do átomo. O armadilhamento do buraco originaria assim uma reconstrução da forma:

isto é, a formação de uma ligação insaturada sem o envolvimento direto do átomo de hidrogênio no processo.

A situação descrita acima pode ser possível para um pequeno mas suficiente número de ligações fracas. Contudo, experimentos mostram que para a maioria das ligações fracas

Si-Si, o armadilhamento de um buraco opticamente excitado não

Fig. 2.5. Um possível Processo Microscópico envolvendo a Criação de Ligações Insaturadas Meta-estáveis.

leva à quebra da ligação [42]. Para estas ligações a energia vibracional adicional liberada pela recombinação não-radiativa direta eletrôn-buraco é necessária para quebrar a ligação fraca. Esta energia adicional estará disponível na forma de modos de fonons locais Si-Si e Si-H, dependendo do acoplamento eletrôn-fonon específico do agregado da Figura 2.5.a.. Uma vez que esta energia vibracional local tenha se dissipado, a ligação fraca pode se reformar e nenhuma formação de ligações insaturadas meta-estáveis resultaria daí. Esta reformação da ligação pode ser

prevenida pela presença de um rearranjo atômico adicional, que age como um processo de estabilização. Este, por exemplo, poderia envolver o chaveamento do átomo de hidrogênio para a ligação fraca quebrada, como mostrado na Figura 2.5.b., o qual seria favorecido pelo fato de que a energia vibracional Si-H é cerca de quatro vezes maior do que a da Si-Si, de forma que apenas um pequeno número de seis fonons tem que ser emitido. Além disso, o encadeamento da ligação Si-H requer muito menos energia do que 3 eV, porque esta ligação nunca foi realmente quebrada. Como mostrado na Figura 2.5.b., este processo resultaria na formação de ligações insaturadas no silício, ou uma ligação insaturada mais um estado híbrido Si-H-Si. Para ambos os processos a reversibilidade por recozimento é evidente, uma vez que apenas reconfigurações locais são exigidas.

3.OBTENÇÃO DE AMOSTRAS DE a-Si:H PELA TÉCNICA DE DESCARGA LUMINESCENTE (GLOW DISCHARGE)

Várias são as técnicas possíveis para a obtenção de amostras de silício amorfo; o modo de preparação e obtenção deste material tem grande influência sobre as suas propriedades elétricas e ópticas. Neste capítulo daremos uma visão geral sobre alguns métodos de obtenção, focalizando com muita atenção a técnica de descarga luminescente que foi a que usamos na obtenção das amostras utilizadas em nossos experimentos.

3.1.Alguns Processos de Obtenção de a-Si

Os métodos de preparação mais importantes são descritos abaixo:

a) Evaporação à Vácuo [43]: esta técnica pode produzir filmes de até 20 μm de espessura, mas a tendência destes filmes é se quebrarem por causa das tensões internas; as condições ideais de vácuo são da ordem de 10^{-9} torr, o que torna o processo bastante complexo; além disso, o material de partida deve ser puro, a distância entre a fonte e o substrato deve ser suficientemente grande (para conseguir uma incidência quase que normal), uma taxa de evaporação bastante lenta, substratos planos bem limpos e uma alta temperatura do substrato (250 a 300 °C).

b) Sputtering [44]: o material de partida é normalmente silício policristalino pré-fabricado ou um pó comprimido, que funciona como alvo, onde átomos de Argônio são

feitos colidirem. A taxa de deposição deste processo é baixa.

c) Deposição Eletrolítica [45]: filmes espessos (aproximadamente $30\ \mu\text{m}$) podem ser obtidos pela deposição sobre um cátodo de cobre imerso numa solução eletrolítica de SiCl_4 em $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$; tais filmes contêm pequenas porcentagens de cobre e oxigênio como impurezas e podem ser obtidas pela dissolução do substrato de cobre em ácido sulfúrico crômico.

d) Descarga Luminescente: este método de produção de silício amorfo emprega uma descarga de rádio-frequência em gás silano (SiH_4), produzindo filmes que são várias ordens de grandeza mais resistentes que filmes produzidos por outros métodos; a concentração de defeitos é menor e o gap de energia é maior.

Passamos agora a descrever a técnica de descarga luminescente, em particular o sistema no qual nossas amostras foram obtidas.

3.2.0 Reator de Descarga Luminescente

Descrevemos a seguir o sistema de descarga luminescente utilizado para obtenção de amostras com as quais este trabalho foi feito. Este reator foi construído e está instalado no Laboratório de Micro-Eletrônica do Departamento de Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Com este reator é possível de serem obtidos vários tipos de compostos amorfos diferentes, tais como silício amorfo hidrogenado puro (a-Si:H), carbeto de silício amorfo hidrogenado ($\text{a-SiC}_x\text{H}$), silício amorfo hidrogenado dopado com impureza do

tipo-n ($a\text{-Si:H n}$) e silício amorfo hidrogenado dopado com impureza do tipo-p ($a\text{-Si:H p}$).

Um diagrama esquemático deste reator está mostrado na Figura 3.1.. O reator possui um sistema de fluxo de gases que permite a utilização de seis compostos diferentes: silano (SiH_4), metano (CH_4), fosfina (PH_3), diborana (B_2H_6), hidrogênio (H_2) e argônio (Ar). O silano, o metano, a fosfina e a diborana são os gases que sofrem a decomposição através da descarga de rádio-frequência na câmara de deposição. O silano é o constituinte principal da mistura, pois é dele que vem os átomos que formam a matriz amorfa. Os demais compostos (CH_4 , PH_3 e B_2H_6) fornecem os átomos que atuam como dopantes nos materiais obtidos. O CH_4 fornece o átomo de carbono para o carbeto de silício amorfo, a PH_3 fornece o átomo de fósforo como dopante do tipo-n, e a B_2H_6 fornece o átomo de boro como dopante do tipo-p. O H_2 e o Ar são os gases usados para realização das purgas, feitas antes de cada deposição ao longo de todo o sistema. Esta limpeza é necessária a fim de que tenhamos a garantia de que ele esteja livre de elementos contaminantes, que são altamente prejudiciais às propriedades elétricas e ópticas dos materiais obtidos. Uma outra função do H_2 (e também dos átomos de hidrogênio presentes nos demais compostos) é o fornecimento de hidrogênio suficiente para que este seja incorporado à matriz amorfa, e o número de ligações insaturadas inerente ao material seja diminuída. O H_2 participa também do plasma que sofre a descarga de rádio-frequência. Observamos ainda que na linha de H_2 existe um sistema purificador deste gás, o que garante mais uma vez que dentro da câmara de

deposição não existam elementos contaminantes.

Em todas as linhas de gases, existem dois tipos de controladores de fluxo, a saber:

Fig. 3.1. Diagrama Esquemático do Reator de Descarga Luminescente. O Sentido das Setas indica o Fluxo dos Gases.

a) um controlador mais grosseiro, chamado rotâmetro, que nada mais é do que uma válvula, através da qual o fluxo de gás é controlado olhando-se o movimento de uma esfera vertical, que é impulsionada pelo fluxo de gás.

b) a seguir, na linha, temos um controlador mais fino,

chamado "mass flow meter", que como o próprio nome diz, é um sistema de controle de fluxo de gás através da medida do seu fluxo de massa.

Após passarem por este controlador, os gases envolvidos em cada deposição vão para a câmara de mistura, onde eles são misturados antes de irem para a câmara de deposição. E na câmara de deposição que estão localizados a placa onde ficam os substratos e os guias de onda de rádio-frequência.

A placa onde ficam os substratos é aquecida por um conjunto de resistências blindadas do tipo cartucho, e sua temperatura mantida por um controlador de temperatura. A medida da temperatura é feita através de um sistema termo-par corriqueiro. Esta placa é submetida ainda a um fluxo de N_2 líquido através de serpentinas em sua parte inferior. O objetivo deste fluxo é estabelecer um gradiente de temperatura entre a placa e as amostras, pois sabe-se que a corrente de convecção que se estabelece através deste gradiente de temperatura no plasma, favorece a decomposição.

O sistema deste reator forma um plasma do tipo capacitivo, no qual a rádio-frequência é aplicada diretamente nas placas existentes na câmara de deposição, como mostra o esquema da Figura 3.2.a.. Na Figura 3.2.b. vemos o esquema do outro tipo de plasma que pode ser obtido, que por utilizar uma bobina de indução, é chamado de plasma indutivo.

Todo este conjunto, tanto no caso capacitivo, como no indutivo, pode ser tratado como um circuito equivalente mostrado na Figura 3.3., onde C_p , R_p e L_p são as capacitância, resistência

e indutância do plasma, respectivamente, que dependem das condições nas quais são feitas as deposições.

Fig.3.2. ESquema dos Tipos de Plasma formados no Processo de Descarga Luminescente: a) plasma capacitivo.
 b) plasma indutivo.

Fig. 3.3. Circuito Equivalente aos da Fig. 3.2.:
 a) plasma capacitivo; b) plasma indutivo.

O plasma obtido com a deposição dos gases é constituído basicamente por partículas neutras, com o grau de ionização sendo cerca de 10^{-4} [46]. A decomposição é conseguida através da quebra de algumas ligações, com a temperatura atuando como fonte detonadora deste processo. A rádio-frequência apenas

ativa o processo, mantendo um fenômeno do tipo efeito cascata; ela faz com que os constituintes provenientes da decomposição térmica se choquem com as moléculas gasosas, e a transferência de energia ocasionada por este choque é responsável pela quebra de mais ligações, e assim sucessivamente.

As ondas de rádio-frequência são geradas por um gerador que trabalha a uma frequência de 13.56 MHz. Não existe qualquer razão especial para a escolha deste valor para a frequência; sucede que esta é a frequência concedida pelas autoridades de comunicações internacionais, na qual é possível transferir determinada quantidade de energia sem que ocorra interferência com as redes de comunicação. A respeito da potência emitida pelo gerador, para cada tipo de plasma existe um valor no qual o processo é maximizado.

A transferência da potência máxima do gerador para o plasma é obtida quando a impedância de carga é exatamente o valor da impedância de saída do gerador. Como vemos na Figura 3.3.a., o plasma capacitivo funciona como uma carga, e a sua impedância é que deve ser igual impedância de saída do gerador. Dessa forma, um casador de impedâncias (do tipo "matching box") deve ser colocado entre o gerador e as placas do guia de rádio frequência, dentro da câmara de deposição, de forma a ajustar as impedâncias de cada sistema e maximizar a transferência de potência. O esquema do casador de impedâncias está mostrado na Figura 3.4., e como pode ser apreendido daí, as impedâncias são ajustadas mediante o ajuste de capacitores variáveis C_1 e C_2 .

Fig. 3.4. Esquema do Casador de Impedâncias (A ---> C) usado no Reator.

O sistema de vácuo deste reator é composto por um esquema de válvulas, uma bomba difusora e duas bombas mecânicas. A câmara de deposição é bombeada por dois sistemas de vácuo, como mostrado na Figura 3.1.:

a) um sistema de alto vácuo usado para a purga, composto pela bomba difusora mais uma das bombas mecânicas.

b) um sistema de trabalho usado durante a deposição, o qual utiliza a outra bomba mecânica.

Acoplados em série às bombas mecânicas, existem "traps" colocados entre a bomba difusora e a bomba mecânica; estes "traps" servem basicamente para filtrar o fluxo de SiH_4 , e seus constituintes são várias telas de aço colocadas umas sobre as outras ao estilo de um filtro, e de alumina granulada em seu piso. Os complexos particulados formados a partir dos fluxos dos gases são retidos pela tela de aço.

Como mecanismos auxiliares à deposição, temos dois sistemas de confinamento dos gases entre as placas na câmara de deposição:

a) uma diferença de potencial aplicada entre a placa

superior do guia de rádio-frequência e a placa onde estão colocados os substratos. Existem indícios de que esta ddp melhora as propriedades finais dos materiais amorfos obtidos.

b) uma corrente elétrica, de forma a criar um campo magnético, que confina o plasma na região das placas do guia de rádio-frequência.

Em relação aos substratos, estes devem ser mantidos limpos numa estufa antes de serem colocados na câmara de deposição. O tipo de substrato que usamos neste experimento foram os de silício cristalino com a superfície onde se faz a deposição completamente polida, e substratos de vidro comum.

Como vimos através desta breve descrição do reator de descarga luminescente, muitos são os parâmetros envolvidos neste processo. O controle destes parâmetros é de importância fundamental para que sejam obtidas amostras com boas propriedades ópticas e elétricas. Dentre estes parâmetros, os mais importantes são o fluxo de gases, a pressão na câmara de deposição durante o processo, a temperatura do substrato e a potência das ondas de rádio-frequência.

3.3.A Descarga Luminescente como Processo de Deposição de Filmes Finos

Na deposição por descarga luminescente, bem como em qualquer outro processo de deposição sob vácuo, o material atinge o substrato principalmente em sua forma atômica ou molecular. O átomo se difunde em torno do substrato com um movimento determinado por sua energia de ligação ao substrato, e é

influenciado pela natureza e temperatura deste. Energeticamente, a superfície do substrato é análoga a uma caixa de ovos, com cada uma das depressões constituindo um ponto de descanso temporário ou sítio de adsorção para os átomos que se difundem e se depositam. A cada salto, o átomo, ou saltará uma barreira para o sítio adjacente, ou saltará para fora do substrato, isto é, ele se re-evaporará. Após um certo tempo, ou ele evaporará da superfície, ou se juntará a um outro átomo que está se difundindo para formar um dubleto, que tem mobilidade menor, mas é mais estável do que o átomo isolado.

A probabilidade de formação do par atômico dependerá da densidade de átomos isolados e da taxa de deposição destes átomos. Os dubletos se juntam a outros átomos isolados, formando tripletos, quadrupletos, e assim por diante. Este é o estágio de nucleação do crescimento do filme fino, que leva à formação de ilhas quase-estáveis, cada uma contendo de 10 a 100 átomos, com densidade típica da ordem de 10^{10} átomos/cm². Durante o próximo estágio, o do crescimento da ilha, as ilhas crescem mais em tamanho do que em número. Eventualmente elas crescem de forma a se tocarem; este é o estágio da aglomeração ou coalescência. A partir de observações de microscopia eletrônica de transmissão, parece que as ilhas frequentemente mostram um comportamento de fase líquida durante a coalescência, e ocorrem frequentemente re-orientações cristalográficas como resultado da competição entre as estruturas das ilhas em coalescimento. A coalescência se processa até que o filme atinja a continuidade, mas isto pode não ocorrer em alguns casos, até que o filme tenha vários angstroms

de espessura média. Durante a coalescência portanto, o filme consiste tipicamente de vales e elevações.

Durante o estágio de formação das ilhas, cada ilha geralmente é um monocristal ou contém uns poucos cristais. Sobre um substrato policristalino, a orientação de cada ilha será aleatória, de forma que o filme resultante é policristalino. Sobre um substrato monocristalino as orientações das ilhas podem ser determinadas pela estrutura do substrato de forma que o crescimento e a coalescência conduzem a um filme monocristalino. Este fenômeno é conhecido como epitaxia.

Se os átomos da superfície têm mobilidade, eles têm maior probabilidade de encontrar posições de baixa energia, consistentes com o crescimento cristalino. A mobilidade é melhorada pelo aumento da temperatura do substrato. Mas, uma vez que também toma tempo encontrar uma posição na rede energeticamente favorável, o crescimento cristalino é também favorecido por taxas de deposição baixas. Então, em substratos cristalinos, para cada taxa de deposição existirá uma temperatura acima da qual filmes monocristalinos podem ser crescidos. Em contrapartida, baixas temperaturas do substrato e elevadas taxas de deposição favorecem a obtenção de materiais amorfos.

A descrição de todo o processo de deposição de filmes finos está mostrada na Figura 3.5..

A deposição por descarga luminescente é a técnica mais complicada usada na obtenção de a-Si:H [47]. Contudo, ela é também o método que produz células solares mais eficientes. A

Fig. 3.5. Processo de Deposição de Filmes Finos.

Fig. 3.6. Diagrama de Causa/Efeito no Processo de Deposição de Filmes Finos.

relação entre os parâmetros de deposição e as propriedades do filme produzido é indireta, como mostra o diagrama da Figura 3.6.

Os eletrons presentes na descarga são acelerados pelo campo elétrico aplicado pela rádio-frequência, e sofrem colisões elásticas e inelásticas com os átomos e moléculas presentes no plasma. A distribuição de energia dos eletrons é, portanto, determinada pelo tipo de átomos e moléculas presentes na descarga, suas concentrações, e da magnitude e frequência do campo elétrico. Colisões inelásticas com átomos e moléculas podem ionizá-los, bem como fazer com que os componentes do plasma passem para os estados excitados instáveis. Em descargas com silana, radicais livres SiH , SiH_2 , SiH_3 e H atômico são produzidos, bem como ions. Um aumento no campo elétrico implica no aumento no número e na energia média dos eletrons.

As espécies SiH , SiH_2 e SiH_3 polimerizam-se sobre o substrato para produzir o filme de a-Si:H . A eliminação rápida do hidrogênio atômico ocorre a partir das espécies ativadas produzidas pela reação destes radicais com a superfície do filme. Uma eliminação termicamente ativada mais lenta do hidrogênio pode também ocorrer se a temperatura do substrato for suficientemente alta. O hidrogênio atômico pode quebrar e hidrogenar ligações Si-Si , bem como remover o hidrogênio superficial do filme.

Uma colisão inelástica entre um eletron e uma molécula pode levar a molécula a um estado eletrônico rotacional ou vibracional de energia mais alta. Estados eletrônicos excitados de moléculas são frequentemente instáveis, porque um eletron é removido de um orbital ligante e transferido para um orbital

eliminação rápida de H_2 , porque os filmes crescidos por descarga luminescente têm teor de hidrogênio menor do que a molécula de SiH_4 . Kampas [50] propôs que o H_2 fosse eliminado imediatamente, de acordo com a reação:

Esta reação compete com a de-ativação do complexo excitado:

O átomo de silício divalente formado como resultado da eliminação do H_2 em (3.III.) agora ataca uma ligação Si-H adjacente:

A sequência completa de reações deste modelo está mostrada na Figura 3.7..

Fig. 3.7. Mecanismo proposto da Reação do SiH_2 com o Filme de $a-Si:H$ em Crescimento, e subsequente Eliminação de H_2 .

Scott et al [51] propuseram um esquema similar no qual o H_2 ou o SiH_4 podem ser eliminados em reações superficiais rápidas como mostrado na Figura 3.8.. Estas reações em conjunto envolvem átomos ligados a dois átomos de silício diferentes.

No caso das espécies SiH_3 , elas têm um spin desemparelhado e devem reagir com spins desemparelhados sobre o filme em crescimento (ligações insaturadas):

onde o duplo asterístico mostra que o complexo tem aproximadamente 3 eV de energia interna. A eliminação de H_2 e as reações de de-ativação para o complexo no segundo membro de (3.VI.) são similares a (3.III.) e (3.IV.).

As reações dos complexos Si ou SiH com a superfície do filme em crescimento são muito mais matéria de especulação do que no caso das espécies SiH_2 e SiH_3 , cuja química de fase gasosa é melhor compreendida. Contudo, parece que grupos ativados sobre a superfície podem levar à eliminação de H_2 . Tanto quanto a deposição por descarga luminescente é conhecida, as espécies Si e SiH provavelmente reagem antes de alcançar o substrato sob muitas condições de deposição.

Existe uma evidência considerável de que o hidrogênio atômico no plasma reage com a superfície do filme em crescimento. A reação do hidrogênio atômico com a silana pode servir de guia para a compreensão das reações que ocorrem na superfície do filme:

Espera-se que o hidrogênio atômico remova o H_2 , deixando uma ligação insaturada, como mostra a Figura 3.9.; quebre uma ligação Si-Si, deixando uma ligação insaturada, como mostra a Figura 3.10.; ou passive uma ligação insaturada como mostra a Figura 3.11.. É interessante notar que o hidrogênio atômico pode criar e passivar ligações insaturadas.

Fig. 3.8. Mecanismo proposto por Scott et al [51] para o Crescimento de a-Si:H a partir de SiH_2 .

Fig. 3.9. Reação do Hidrogênio Atômico com o Filme removendo um H para produzir uma Ligação Insaturada.

Fig. 3.10. Reação do Hidrogênio Atômico com o a-Si:H quebrando uma Ligação Si-Si.

Fig. 3.11. Passivação de uma Ligação Insaturada por Hidrogênio Atômico.

3.4. Parâmetros Usados na Obtenção de Amostras Usadas em Nossos Experimentos

Os experimentos que realizamos com as amostras de a-Si:H depositadas no sistema descrito acima constam de medidas de fotocondutividade, de transmitância e de espectroscopia no infra-vermelho. Para cada experimento nós usamos amostras depositadas em substratos de tipos diferentes:

a) a fotocondutividade e a transmitância foram medidos em a-Si:H depositados sobre vidro.

b) a espectroscopia no infra-vermelho foi feita em a-Si:H e a-SiCx:H depositados sobre silício cristalino.

Abaixo, na Tabela 3.1. listamos as condições nas quais foram obtidas as amostras para os experimentos.

Condições Amostras	Substrato	Pressão de Deposição (torr)	Temperatura do Substrato (°C)	Potência de RF (W)	Tempo de Deposição (h)	Espessura do Filme (μm)
I01	c-Si	1.0	272	40	1.0	1.0
I02	vidro	1.0	228	40	1.0	0.5
IC20	c-Si	2.0	218	22	1.0	0.8

Tab. 3.1. Parâmetros Usados em Nossas Amostras.

4. ESTUDO DE DEFEITOS META-ESTAVEIS PRODUZIDOS POR RAIOS-X EM a-Si:H ATRAVES DE MEDIDAS DE FOTOCONDUTIVIDADE E ABSORÇÃO OPTICA

4.1. Introdução

O silício amorfo hidrogenado tem sido objeto de pesquisa exaustiva devido principalmente à sua grande perspectiva em aplicações como material eletrônico; isto ocorre por causa do baixo custo de obtenção deste material, se comparado com o silício cristalino. Espera-se que o leque de aplicações do a-Si:H como material eletrônico aumente à medida que estas pesquisas se desenvolvam, podendo inclusive ser utilizado em dispositivos que estejam expostos à radiação eletromagnética de alta energia, como por exemplo em células solares dos satélites artificiais. É portanto importante conhecer o efeito deste tipo de radiação sobre o a-Si:H, em particular dos Raios-X.

Esta é a motivação inicial porque queremos estudar a ação dos Raios-X sobre o a-Si:H. A nossa expectativa inicial é que os Raios-X provoquem o aumento no número de ligações insaturadas, de forma que as propriedades elétricas do material deterioresem à medida que o expomos mais e mais aos Raios-X. O raciocínio que nos leva a esta conclusão é bastante simples: é muito conhecido que o hidrogênio, sendo essencialmente um proton tem uma elevada secção de choque de absorção para energias típicas dos Raios-X. Sob a ação dos Raios-X o hidrogênio é capaz de se desprender das ligações Si-H; é também bastante conhecido

que o hidrogênio é responsável pela passivação das ligações insaturadas presentes no a-Si:H; logo, é fácil de se concluir que a ação dos Raios-X sobre o a-Si:H pode fazer com que o número de ligações insaturadas do material seja aumentada.

A influência do aumento no número de ligações insaturadas se faz sentir em todas as propriedades do a-Si:H, porém, certamente uma das mais marcantes e mais fortemente afetadas é a fotocondutividade. Este fato nos sugeriu que uma das formas de conhecer a influência da exposição à Raios-X em amostras de a-Si:H seria o estudo de sua fotocondutividade. Medidas adicionais, tais como a determinação do gap óptico e medidas de espectroscopia no infra-vermelho completam o trabalho experimental deste estudo.

A fotocondutividade é uma mudança na condutividade elétrica quando o material é exposto à radiação eletromagnética. Um excesso de condutividade $\Delta\sigma$ aparece se, sob a ação de luz absorvida, as densidades dos portadores de carga n e p aumentam, comparado com seus valores no equilíbrio térmico, de forma que:

$$\Delta\sigma = e(\Delta n \cdot \mu_n + \Delta p \cdot \mu_p) \quad .(4.1.)$$

No estado estacionário, as densidades em excesso são dadas por:

$$\Delta n = G \cdot \tau_n \quad (4.2.a.)$$

e

$$\Delta p = G \cdot \tau_p \quad ,(4.2.b.)$$

onde G é a taxa de geração de portadores, isto é, o número de portadores gerados por unidade de tempo por unidade de volume, e τ é o seu tempo de vida. A taxa de geração G é governada pelo rendimento quântico η , que é o número de pares elétron-buraco gerados pela absorção de um foton.

Os portadores de carga em não-equilíbrio sobrevivem até que eles desapareçam pela recombinação, que pode ocorrer, em geral por três processos:

a) recombinação direta de um elétron livre com um buraco livre.

b) captura de um elétron por um centro no qual o buraco está localizado.

c) captura de um buraco por um centro no qual existe um elétron ligado.

No estado estacionário, a taxa de geração de portadores é igual à velocidade de recombinação.

Consideremos agora um modelo simples de um semicondutor que tenha apenas um tipo de centro de recombinação. Se um excesso na densidade de elétrons Δn se estabelece por excitação luminosa, então, admitindo que o material seja intrínseco, isto é, $n_0 = p_0$, e que a neutralidade de carga seja mantida, isto é, $\Delta n = \Delta p$, temos que [52]:

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = G - [C_n N_R (n_0 + \Delta n) - C_n n_0^2] \quad , (4.3.)$$

onde n_0 é a densidade normal de portadores disponíveis para se recombinarem com o excesso de portadores de carga oposta, C_n é o

coeficiente de captura, isto é, o produto da secção de choque de captura de portadores livres em cada recombinação vezes a velocidade térmica média dos portadores, e N_R é a concentração dos centros de recombinação. No estado estacionário, temos que $d(\Delta n)/dt = 0$, e sob as condições mencionadas acima, $N_R = n + \Delta n$, de forma que:

$$G = C_n(\Delta n^2 + 2n_0\Delta n) \quad .(4.4.)$$

A expressão (4.4.) fornece uma relação direta da dependência de Δn com a taxa de geração, e consequentemente com a intensidade de luz, que é proporcional à G . A partir de (4.4.), temos que:

$$\Delta n = \begin{cases} \frac{G}{2 \cdot C_n \cdot n_0} , n_0 \gg \Delta n \text{ (monomolecular)} & (4.5.a.) \\ \left(\frac{G}{C_n} \right)^{1/2} , n_0 \ll \Delta n \text{ (bimolecular)} & .(4.5.b.) \end{cases}$$

Assim, vemos que no caso monomolecular Δn é proporcional à intensidade de luz, enquanto que no caso bimolecular ela é proporcional à sua raiz quadrada.

O objetivo deste trabalho é o de estudar o efeito da incidência de Raios-X sobre a fotocondutividade em amostras de a-Si:H obtidas pelo processo de descarga luminescente nas condições descritas na Secção 3.4..

4.2. Descrição do Sistema de Medida

As medidas de fotocondutividade (curvas $I \times V$) foram feitas à temperatura ambiente, em um dispositivo simples projetado por nós mesmos. A característica marcante que possui o nosso sistema de medidas é a sua versatilidade; ele foi assim projetado devido aos tipos de medidas que realizamos. Sobre uma placa de acrílico de 16 cm por 20 cm foram fixadas três pequenas torres de alumínio, na extremidade das quais se encontram eletrodos de latão banhados a ouro. Estes eletrodos são passíveis de sofrerem movimento angular azimutal, de forma que possam estabelecer contato elétrico com o filme de a-Si:H que se encontra sobre a placa. A fim de melhorar este contato, estes eletrodos são pressionados sobre a amostra mediante o uso de elásticos. Um desenho do dispositivo descrito acima está mostrado na Figura 4.1..

Fig. 4.1. Dispositivo usado para Medidas de Fotocondutividade.

As amostras têm 2.5 cm por 2.5 cm de dimensão, e são colocadas no centro da base de acrílico. Sobre o filme de a-Si:H são depositados contatos de alumínio através de procedimento corriqueiro de evaporação.

O circuito elétrico que serve de base para nossas medidas, bem como um esquema estilizado deste circuito está mostrado na Figura 4.2..

Fig. 4.2. a) Esquema do Circuito Elétrico usado para Obtenção de Curvas $I \times V$.

b) Esquema estilizado do Circuito Elétrico.

A região hachurada corresponde aos contatos de alumínio; as dimensões L_1 , L_2 , d_1 , d_2 , além da espessura e do filme são grandezas geométricas importantes na determinação da fotocondutividade. Devido aos baixos valores de corrente elétrica medidas neste experimento, todos os fios usados no circuito são do tipo coaxial, de forma que os possíveis ruídos sejam minimizados. Ainda devido às baixas correntes a serem medidas, utilizamos como amperímetro um eletrômetro KEITHLEY ELECTROMETER 610 C. Como fonte de tensão variável utilizamos uma FONTE ESTABILIZADA MODELO TCA 120-05. Por fim, para medir a tensão desta fonte, usamos um voltímetro digital comum.

Como podemos observar pela Figura 4.2.a., os lados esquerdo (de dimensões L_1 , d_1 , e) e direito (de dimensões L_2 , d_2 , e) formam no conjunto como um todo, duas resistências associadas em paralelo, tal que o circuito pode ser esquematizado na forma da Figura 4.2.b., onde:

$$R_1 = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{L_1}{e \cdot d_1} \quad (4.6.a.)$$

e

$$R_2 = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{L_2}{e d_2} \quad (4.6.b.)$$

Dessa forma, a resistência equivalente àquelas mostradas na Figura 4.2.b., a partir da expressão (4.6.) vale:

$$R_{eq} = \frac{1}{\sigma \cdot e} \frac{L_1 \cdot L_2}{(L_1 d_2 + L_2 d_1)} \quad (4.7.)$$

A resistência equivalente pode ser medida utilizando-

se da relação:

$$V = R_{eq} \cdot I \quad , (4.8.)$$

onde as medidas V e I são obtidas do voltímetro e do eletrômetro, respectivamente.

Temos, então, a partir das expressões (4.7.) e (4.8.) que a condutividade σ é dada por:

$$\sigma = \frac{1}{e} \cdot \left(\frac{L_1 L_2}{L_1 d_2 + L_2 d_1} \right) \cdot \frac{I}{V} \quad . (4.9.)$$

Da expressão (4.9.), temos que medindo a razão I/V, e conhecendo-se os valores das grandezas geométricas envolvidas, podemos determinar o valor da condutividade. Para que tivéssemos maior precisão nos resultados, a razão I/V foi obtida através da tangente da reta proporcionada pela curva IxV, como veremos a seguir.

4.3. Medida das Curvas IxV

As curvas IxV foram obtidas variando-se a tensão na fonte de 5 em 5 Volt, iniciando-se a 0 Volt e encerrando-se a 120 Volt, e medindo-se a corrente elétrica correspondente. Para cada valor de tensão foram feitas três medidas de corrente elétrica, tomando-se como valor considerado a média dentre estes resultados. Foram feitas tanto medidas com tensão direta (ddp positiva), como com tensão reversa (ddp negativa). Além disso, foram variadas também as condições da amostra com relação à

exposição a Raios-X, como veremos a seguir.

Inicialmente obtivemos uma curva $I \times V$ com a amostra de a-Si:H submetida à completa ausência de luz, o que se convencionou chamar de "dark current". Este resultado é importante para nós a fim de que possamos comparar a condutividade intrínseca do material com os valores da condutividade ativada pelos quanta de luz absorvidos por ele. Tivemos muita dificuldade para a obtenção de curvas $I \times V$ com amostras nesta condição, principalmente com a tensão reversa aplicada. A dificuldade se verificava com o surgimento de uma corrente induzida positiva que mascarava os resultados obtidos: com a tensão direta aplicada, os resultados corriam o risco de serem superiores aos valores reais, enquanto que com tensão reversa tais resultados seriam inferiores aos valores reais de corrente. Ainda com relação a esta corrente induzida, observamos que ela diminuía à medida que o tempo passava, de sorte que, para minimizar o erro nas medidas tínhamos que esperar pelo relaxamento desta corrente induzida antes de realizarmos a medida seguinte. Outra observação em relação a esta corrente induzida é que ela se mostrou presente em todas as medidas, mesmo naquelas feitas com a amostra sob iluminação; o fato de que ela tenha se tornado relevante nas medidas feitas no escuro se deve a que, nestas condições, a ordem de grandeza das correntes medidas é a mesma da corrente induzida (alguns nA), principalmente em baixas valores de tensão.

Como sequência do experimento, obtivemos uma curva $I \times V$ com a amostra de a-Si:H continuamente exposta à ação de luz proveniente de um Laser He/Ne (Energia = 1.95 eV), com 5 mW de

potência. A escolha desta fonte de luz se baseou nos resultados de resposta espectral da fotocondutividade que serão mostrados no decorrer deste trabalho; variando-se o comprimento de onda da luz incidente, verificamos que o máximo valor da corrente detetada corresponde a fotons de energia $E \approx 1.99$ eV, bastante próxima do valor correspondente ao Laser He/Ne.

Feitas estas duas medidas, passamos ao objetivo central de nosso experimento, que é o de avaliar o efeito da exposição a Raios-X sobre a fotocondutividade em amostras de a-Si:H. Para tal, submetemos uma amostra de a-Si:H à ação de Raios-X com energia na faixa de 5.2 keV a 41.3 keV, com 800 W de potência. Esta potência faz com que tenhamos, numa estimativa grosseira, uma intensidade de cerca de 1 W/cm^2 de radiação incidente sobre a amostra. As características destes Raios-X são de que o tubo onde ele é produzido é de cobre, e não há filtro entre a fonte produtora e a amostra. O equipamento é um Modelo PHILLIPS TIPO 12046/3. O espectro de Raios-X utilizado está

Fig. 4.3. Espectro dos Raios-X Incidentes sobre o a-Si:H.

mostrado na Figura 4.3..

Para a realização do experimento, inicialmente a amostra foi exposta durante cerca de 30 minutos aos Raios-X, findos os quais voltamos a medir uma curva IxV. Partindo da hipótese de que o efeito dos Raios-X é acumulativo sobre as propriedades do filme de a-Si:H, voltamos a expor a mesma amostra por mais 30 minutos aos Raios-X nas mesmas condições anteriores, depois da qual voltamos a medir outra curva IxV. Repetimos por mais duas vezes este procedimento, de forma que ao final tínhamos em mãos seis curvas IxV, a saber:

- a) uma curva IxV obtida com a amostra no escuro.
- b) uma curva IxV obtida com a amostra exposta ao Laser, sem ser exposta aos Raios-X.
- c) uma curva IxV feita com a amostra exposta ao Laser, após 30 minutos de exposição aos Raios-X.
- d) uma curva IxV feita com a amostra exposta ao Laser, após 60 minutos de exposição aos Raios-X.
- e) uma curva IxV feita com a amostra exposta ao Laser, após 90 minutos de exposição aos Raios-X.
- f) e finalmente, uma curva IxV feita com a amostra exposta ao Laser, após 120 minutos de exposição aos Raios-X.

O resultado destas medidas está registrado nas Figura 4.4. e Figura 4.5.. Na Figura 4.4. temos as seis curvas IxV medidas com tensão direta, enquanto que na Figura 4.5. temos outras seis curvas IxV medidas com tensão reversa.

4.4. Medidas da Fotocondutividade em a-Si:H

A primeira conclusão que podemos tirar dos resultados mostrados na Figura 4.4. e Figura 4.5. se refere ao caráter ôhmico dos filmes de a-Si:H. Como vemos pelas Figura 4.4. e Figura 4.5., a linearidade é mais acentuada à medida que o tempo de exposição aumenta. Isto significa que o material aumenta seu caráter ôhmico à medida que mais defeitos são introduzidos pela ação dos Raios-X. Este caráter ôhmico nos permite afirmar que a fotocondutividade de nossos filmes de a-Si:H assume valores constantes, o qual são determinados usando-se a equação (4.9.). Os resultados que obtivemos para as correntes no escuro foram bastante elevadas, se compararmos com resultados da literatura [53]; esta discrepância pode ser atribuída às flutuações no eletrômetro, que não consegue responder com precisão à medida de correntes muito baixas. Para nosso estudo, as medidas de corrente no escuro não são relevantes, uma vez que estamos interessados apenas na fotocondutividade do a-Si:H e sua dependência com o tempo de exposição aos Raios-X.

Observamos ainda que, a baixos valores de tensão as curvas $I \times V$ sofrem um ligeiro desvio em sua linearidade. Isto ocorre provavelmente devido a efeitos de contato entre o alumínio e o a-Si:H; nesta região de ddp a condutividade do contato metálico começa a ser relevante, e seu valor deve ser levado em conta.

As distâncias L , L , d , d foram mantidas constantes ao longo de todo o experimento, através da fixação das hastes de latão, correspondendo a valores:

Fig. 4.4. Curvas IxV medidas com Tensão Direta.

Fig. 4.5. Curvas IxV medidas com Tensão Reversa.

$$L_1 = 9.5 \cdot 10^{-3} \text{ m} \quad , (4.10.a.)$$

$$L_2 = 11.0 \cdot 10^{-3} \text{ m} \quad , (4.10.b.)$$

$$d_1 = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ m} \quad , (4.10.c.)$$

$$d_2 = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ m} \quad , (4.10.d.)$$

e a espessura do filme de a-Si:H é:

$$e = 0.5 \cdot 10^{-6} \text{ m} \quad , (4.10.e.)$$

A razão I/V nada mais é do que a tangente das retas das curvas IxV em cada caso. Esta razão foi determinada através do método dos mínimos quadrados. Com o seu valor, mais aqueles dados em (4.10.) obtemos os seguintes resultados para a fotocondutividade de nossas amostras de a-Si:H:

	ESCURO	SEM EXPOSIÇÃO	30 MINUTOS EXPOSIÇÃO	60 MINUTOS EXPOSIÇÃO	90 MINUTOS EXPOSIÇÃO	120 MINUTOS EXPOSIÇÃO
G_D ($10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	0.078 ± 0.004	3.82 ± 0.07	2.3 ± 0.2	1.12 ± 0.07	0.60 ± 0.07	0.18 ± 0.01
G_R ($10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	0.045 ± 0.003	3.75 ± 0.07	2.2 ± 0.1	1.09 ± 0.09	0.58 ± 0.02	0.145 ± 0.007

Tab. 4.1. Valores Obtidos para a Fotocondutividade em a-Si:H.

Estes resultados nos permitem chegar às seguintes conclusões:

1) os valores obtidos para a fotocondutividade com tensão direta e com tensão reversa, G_D , G_R , respectivamente, praticamente coincidem, com as diferenças se colocando dentro do erro experimental; a única discrepância desse comportamento se dá na medida de G no escuro, à qual atribuímos à dificuldade em se medir a corrente real devido ao surgimento de uma corrente

induzida, como já foi comentado antes.

2) a simples incidência de luz Laser sobre a amostra aumenta a sua condutividade em cerca de 50 vezes. Isto mostra uma dependência marcante da fotocondutividade elétrica do a-Si:H com a incidência de luz, revelando o caráter fotocondutor destas amostras.

3) a radiação de Raios-X afeta de maneira drástica a condução elétrica dos filmes de a-Si:H. Após 30 minutos de exposição a fotocondutividade cai a cerca de 60% do seu valor inicial, após 60 minutos cai a cerca de 30% desse valor, após 90 minutos cai a cerca de 15% desse valor, e a 120 minutos de exposição cai a apenas 5% de seu valor inicial. Já se conheciam os efeitos da radiação luminosa da baixa energia (luz comum) sobre a fotocondutividade de a-Si:H, conhecido como Efeito Staebler-Wronski (SWE), pelo qual a fotocondutividade cai à medida que a amostra é exposta à luz. A descrição do SWE e possíveis modelos que explicam este comportamento está mostrada na Secção 2.5.. Posteriormente, através do estudo dos possíveis mecanismos pelos quais os Raios-X afetam a fotocondutividade de filmes de a-Si:H voltaremos a abordar este efeito.

4) o erro experimental relativo a cada medida está na faixa de 2% a 10%; o valor elevado deste erro (alguns superiores a 5%) é atribuído aos baixos valores de corrente medidas, que tornam difíceis a estabilização das medidas do eletrômetro.

A condutividade elétrica de um material está associada ao número de portadores capazes de transportar a carga elétrica. Surge daí o conceito de densidade de portadores, que é o número

de portadores (eletrons e/ou buracos) por unidade de volume que estão livres para executar este transporte de carga.

Existem alguns modelos para descrever o mecanismo de transporte de carga em um sólido. O mais simples deles, útil na descrição de sistemas ôhmicos, é o Modelo de Drude, pelo qual a condutividade e a densidade de portadores n estão relacionadas através de:

$$\sigma = \frac{n \cdot e^2 \cdot \tau}{m} \quad , (4.11.)$$

onde e é a carga do portador, m a sua massa e τ é o tempo de relaxação destes portadores.

A exceção de τ , todas as demais grandezas em (4.11.) são conhecidas. Segundo Davis [54], o tempo de relaxação dos portadores gerados por incidência de ftons em sólidos amorfos é da ordem de 10^{-15} s. Porém, o tempo de relaxação é muito sensível às condições de deposição do material. Além disso, ele também depende da taxa de irradiação de Raios-X. Se τ não varia muito, então é possível estimar a densidade de portadores usando a equação (4.11.). Neste caso, como a densidade é proporcional à fotocondutividade, temos que a exposição de amostras de a-Si:H aos Raios-X provoca a aniquilação de uma parcela dos portadores de carga responsáveis pela fotocorrente.

A descrição de um possível mecanismo através do qual os Raios-X aniquilam os portadores de carga é vista a seguir.

4.5. Mecanismo de Aniquilação de Portadores de Carga em Amostras de a-Si:H Submetidas à Exposição de Raios-X

Para entendermos como funciona o mecanismo de aniquilação de portadores de carga no a-Si:H exposto aos Raios-X, é necessário que se conheça como vai decrescendo a condutividade segundo a segundo. Para tanto, tomamos uma outra amostra depositada nas mesmas condições que aquela usada no primeiro experimento (proveniente do mesmo lote I-02, inclusive), e submetemos esta amostra a um ataque de Raios-X contínuo ao longo de duas horas, medindo paralelamente a corrente elétrica, mantendo uma tensão fixa na fonte. O dispositivo experimental usado aqui é o mesmo usado anteriormente. As medidas foram tomadas junto ao equipamento de Raios-X, o que exigiu um certo cuidado, pois a câmara permaneceu aberta ao longo de todo o experimento. As condições do Raio-X permaneceram inalteradas em relação ao primeiro experimento. A única diferença é que, por motivos de ajuste no suporte da amostra, esta ficou cerca de 2 cm distante da janela por onde saem os Raios-X; no primeiro experimento praticamente não havia distância entre a janela e a amostra.

Dos resultados do primeiro experimento chegamos à conclusão de que nossas amostras de a-Si:H respondem de maneira linear à aplicação de uma tensão elétrica. Dessa forma, qualquer escolha de ddp seria irrelevante para os resultados. Escolhemos, no entanto, uma ddp elevada, pois assim o sinal de corrente elétrica também seria elevado; a tensão elétrica usada neste

experimento foi de 90 Volt.

A exposição de luz também foi equivalente àquela utilizada no primeiro experimento.

Como a queda na corrente elétrica é rápida no início da exposição, e bastante lenta em seu final, as medidas de corrente foram anotadas inicialmente de minuto a minuto (até cerca de 15 minutos de exposição), passando depois a serem anotadas num espaço de 2.5 minutos, e no final num período de 5 minutos.

Estas medidas de corrente elétrica foram convertidas em condutividade elétrica coma a ajuda de (4.9.).

Os resultados deste experimento se encontram mostrados na Figura 4.6.. Observam-se deste resultado três regiões distintas, características do processo de destruição de portadores no a-Si:H pela ação dos Raios-X. Chamaremos estas regiões de A, B e C, respectivamente:

a) a região A corresponde à aniquilação de portadores que ocorre a uma taxa mais rápida, que se dá no tempo de 0 a 35 minutos.

b) a região B corresponde à aniquilação de portadores que ocorre a uma taxa mais baixa, que se dá de 35 a 75 minutos.

c) a região C corresponde a uma saturação, que se dá a partir de 75 minutos.

Um modelo que fita todo este comportamento deve ser elaborado levando-se em conta todas as possibilidades de transformações que ocorrem no material. Devido à complicação do sistema, vamos admitir um decaimento exponencial simples da

fotocondutividade para cada região, isto é:

$$\sigma_A = \sigma_{0A} \exp(-t/\tau_A) \quad , (4.12.a.)$$

$$\sigma_B = \sigma_{0B} \exp(-t/\tau_B) \quad , (4.12.b.)$$

e

$$\sigma_C = \sigma_{0C} \exp(-t/\tau_C) \quad . (4.12.c.)$$

Fig. 4.6. Variação da Fotocondutividade em Função do Tempo de Exposição à Raios-X.

Usando o método dos mínimos quadrados, podemos calcular os tempos característicos dos processos A, B e C, tomando a melhor reta dos pontos de cada região correspondente. Encontramos como resultado os valores:

$$\tau_A = (23.3 \pm 0.5) \text{ minutos} \quad , (4.13.a.)$$

$$\tau_B = (56 \pm 1) \text{ minutos} \quad , (4.13.b.)$$

e

$$\tau_C = (470 \pm 10) \text{ minutos} \quad . (4.13.c.)$$

O elevado valor do tempo característico τ_C evidencia o caráter de saturação da região C.

A diferença na ordem de grandeza da condutividade entre estas três regiões é de apenas uma unidade, o que torna difícil a distinção entre elas. Porém, admitindo que as regiões A e B sejam originárias de fenômenos distintos, podemos pensar num possível processo de aniquilação de portadores pela ação dos Raios-X.

Inicialmente, recordemos como se dá o mecanismo de condução no a-Si:H. Sabemos que a condutividade do a-Si puro é devido principalmente ao processo de saltos (hopping) dos portadores de carga através dos inúmeros estados eletrônicos presentes no gap. A característica fundamental deste processo é a baixa mobilidade dos portadores, o que torna o a-Si puro um material de nenhuma aplicação eletrônica. Com a presença de hidrogênio no material, que é característica do processo de

descarga luminescente, este faz com que o número de estados no gap diminua, a sua mobilidade aumente, e então ele pode ser usado como material eletrônico. A conclusão deste fato é que o hidrogênio desempenha um papel fundamental no mecanismo de condução, inibindo a presença de estados no gap, que são basicamente devido às ligações insaturadas.

A energia dos Raios-X fornecida ao a-Si:H é suficiente para quebrar quaisquer ligações presentes nesta estrutura, dado que $E_{L, Si-Si} = 1.8 \text{ eV}$ e $E_{L, Si-H} = 3.5 \text{ eV}$. Associado a isto, sabemos também que é grande a seção de choque de absorção do hidrogênio para partículas com energia da ordem daquela do Raio-X, isto é, os átomos de hidrogênio gostam de absorver Raios-X.

Baseados nestas asserções, uma possível hipótese para o mecanismo de aniquilação de portadores na região A está associado à quebra da ligação Si-Si com a criação de ligações insaturadas. Um possível esquema para este mecanismo é mostrado através da reação:

O radical SiH possui baixa mobilidade na matriz amorfa, o que pode dificultar a sua recombinação ($k_2 \ll k_1$). Além disso, a quebra e a não recombinação da ligação Si-Si também é possível, uma vez que as tensões mecânicas no a-Si:H tornam estas ligações bastante deformadas, de forma que a aplicação de Raios-X pode quebrar esta ligação sem que ela possa se recombinar após a quebra. Estes fatos se refletem no tempo característico do

processo, já que a reação (4.I.) com $k_1 \gg k_2$ indica que mais ligações insaturadas são criadas do que ligações Si-Si são recombinadas; logo, o tempo característico do processo deve ser baixo, já que a fotocondutividade deve cair mais rapidamente devido ao rápido aumento no número de ligações insaturadas.

Já uma hipótese para o decréscimo na condutividade da região B, seria a quebra de ligações Si-H, com a criação de mais ligações insaturadas. Um possível esquema para este mecanismo é mostrado através da reação:

O hidrogênio atômico possui uma elevada mobilidade e portanto sua recombinação com outra ligação insaturada na matriz amorfa deve acontecer rapidamente ($k_3 \gg k_4$). Este fato se reflete no tempo característico do processo, uma vez que a reação (4.II.) com $k_3 \gg k_4$ indica que ligações insaturadas são criadas a uma taxa levemente maior do que ligações Si-H são recombinadas.

Aceitando este mecanismo como responsável pela queda na fotocondutividade, queremos salientar que se trata de um mecanismo bastante distinto do convencional Efeito Staebler-Wronski (SWE), já discutido anteriormente. No SWE uma luz intensa provoca a formação de pares elétron-buraco, cuja recombinação relaxa energia suficiente para quebrar a ligação Si-Si, produzindo os defeitos meta-estáveis responsáveis pela queda na fotocondutividade. No presente caso, a radiação eletromagnética dos Raios-X é responsável direta da quebra das ligações químicas

Si-Si e Si-H.

4.6.Recozimento em a-Si:H Exposto à Raios-X

Nosso objetivo seguinte é o de estudar o caráter dos defeitos criados no a-Si:H pela sua exposição aos Raios-X. Para tanto, submetemos a mesma amostra usada no experimento anterior a um tratamento térmico de recozimento. A atmosfera usada no recozimento foi a ambiente.

Neste experimento variamos tanto o tempo de recozimento como a sua temperatura. Fizemos o recozimento em três temperaturas diferentes, a saber:

- a) abaixo de 150 °C.
- b) em torno de 150 °C.
- c) acima de 150 °C.

Os resultados deste experimento estão mostrados na Figura 4.7.. Destes dados, a primeira conclusão a que chegamos é que, acima de uma dada temperatura crítica os defeitos criados pela ação dos Raios-X em nossas amostras são reversíveis, dado que o recozimento nestas temperaturas após um certo tempo recupera totalmente a fotocondutividade da amostra. Isto caracteriza os defeitos criados como sendo meta-estáveis, pois a ação da temperatura devolve as propriedades iniciais do a-Si:H.

Não pode ser descartada, embora não tenhamos elementos para um melhor julgamento, a ação de impurezas como nitrogênio e oxigênio, que certamente se encontram presentes na atmosfera de recozimento, e assim poderiam ser incorporados ao a-Si:H.

Uma outra conclusão que podemos tirar é a respeito da

influência da temperatura de recozimento no tempo de recuperação da fotocondutividade. Como vemos na Figura 4.7., os tempos de recuperação são diferentes para cada temperatura de recozimento.

Fig. 4.7. Efeito do Recozimento sobre a Fotocondutividade em a-Si:H

Para $T = 300^\circ C$, o tempo de recuperação é de cerca de 1 hora, para $T = 150^\circ C$, este tempo passa a ser de 9 horas, ao passo que para $T < 150^\circ C$ a amostra praticamente não recuperou a fotocondutividade. Admitindo um processo termicamente ativado do

recozimento, isto é, governado pela expressão:

$$\frac{\nu}{\nu_0} = \exp(-E_A/kT) \quad , (4.14.)$$

podemos estimar a energia de ativação do processo como sendo da ordem de 0.04 eV ($T = 150^\circ\text{C}$).

Uma outra observação interessante diz respeito a que, para o recozimento a $T = 150^\circ\text{C}$, a um tempo bastante longo, a amostra chega mesmo a superar o seu valor inicial de fotocondutividade. A explicação para este fato é que quando formado, o material é sujeito a um ambiente bastante agressivo quanto à radiação visível e ultra-violeta, e portanto é intrínseco a ele alguns defeitos, os quais são aniquilados pelo recozimento.

4.7. Resposta Espectral na Medida da Fotocondutividade

Quando se estuda a fotocondutividade de qualquer material semiconductor, é muito interessante conhecer a dependência desta propriedade com a energia dos ftons com os quais o material é iluminado. Muitas informações a respeito da sua estrutura de bandas podem ser obtidas a partir deste experimento.

A elevada fotorresposta do a-Si:H obtido por descarga luminescente é usada como um método bastante sensível para medir coeficientes de absorção baixos ($\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$) nestes materiais. Considere-se uma fonte luminosa que emite um fluxo de ftons F sobre um filme de a-Si:H de espessura d , largura w e comprimento

L, como mostra a Figura 4.8..

Fig. 4.8. Dispositivo para Medidas de Fotocondutividade.

Sendo A a absorbância do material, o produto AF dos ftons serão absorvidos pelo a-Si:H, criando portadores de carga a uma taxa [54]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \eta AFLw \quad (4.15.)$$

na região entre os contatos, onde η é a eficiência na geração de portadores. Admitindo-se que estes portadores tenham um tempo de vida τ , haverá um excesso de portadores n , dado por:

$$\Delta n = \eta AFLw\tau \quad (4.16.)$$

que resultará numa fotocorrente:

$$i = \frac{e\Delta n}{t_{tr}} \quad (4.17.)$$

onde t_{tr} é o tempo de trânsito dos portadores. Este t_{tr} está

associado à mobilidade dos portadores através da relação:

$$t_{tr} = \frac{L}{\mu \cdot E} \quad , (4.18.)$$

onde E é o campo elétrico aplicado. Assim:

$$i = \frac{e \Delta n \mu E}{L} \quad . (4.19.)$$

Sabemos também que a densidade de fotocorrente j está relacionada com o campo elétrico aplicado através de:

$$j = \sigma E \quad (4.20.)$$

Como:

$$j = \frac{i}{w \cdot d} \quad , (4.21.)$$

obtemos:

$$\sigma = \frac{e A F \cdot \zeta \cdot \mu \cdot \eta}{d} \quad . (4.22.)$$

A utilidade da fotocondutividade para medir a absorbância A como expresso em (4.22.) depende da hipótese de que o produto $\zeta \mu \eta$ permaneça independente da energia do foton, o que só é verdade para baixos valores de α [55].

Assim, observamos que a fotocondutividade é bastante útil na medida da resposta espectral do material. Como vemos pela

expressão (4.22.), σ é proporcional à absorbância A , que por sua vez está relacionada com a parte imaginária do índice de refração. Dessa forma, podemos esperar que:

$$\sigma(\omega) = B \epsilon_2(\omega) \quad , (4.23.)$$

onde B é uma constante de proporcionalidade. Na Figura 4.9. vemos um espectro de a-Si para o $\epsilon_2(\omega)$, obtido por Stuke [56]. A comparação mostrada na expressão (4.23.) só é válida na primeira parte da curva de Stuke, onde a condição $\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$ é satisfeita. Nesta região temos certeza de que a luz está sendo utilizada para a produção de portadores de carga.

Fig. 4.9. Espectro da Componente Imaginária da Constante Dielétrica para o a-Si.

Contando com essa premissa, realizamos um experimento para conhecer a dependência espectral da fotocondutividade no a-Si:H. A faixa de comprimento de onda na qual é interessante estudar o a-Si:H corresponde à luz visível e ao infra-vermelho próximo (400 a 1000 nm), uma vez que o gap de energia deste

material está numa região correspondente a 1.4 eV a 2.0 eV.

O experimento em questão foi realizado num ESPECTROMETRO CARY 17, onde a amostra de a-Si:H substituiu o detetor do aparelho, e nela foi medida a fotocorrente a uma tensão fixa de 90 Volt. Foram realizadas medidas para três situações em relação à exposição de Raios-X:

- a) uma medida com a amostra não exposta aos Raios-X.
- b) uma medida com a amostra exposta a um tempo inferior a 30 minutos (aproximadamente 20 minutos).
- c) uma medida com a amostra exposta a um tempo superior a 30 minutos (aproximadamente 90 minutos).

Os resultados destas medidas se encontram mostrados na Figura 4.10.. Algumas conclusões podem ser tiradas destes resultados:

- a) a exposição da amostra a Raios-X praticamente não afeta a forma da dependência espectral da fotocondutividade.
- b) o valor máximo não se altera nos três casos, ficando em torno de 1.99 eV.
- c) o pico em todos os casos é bastante pronunciado, com uma largura da ordem de 0.3 eV.
- d) como podemos observar, a forma da curva por nós obtida é bastante semelhante à mostrada na Figura 4.9.. Este resultado justifica a afirmativa contida na expressão (4.23.).
- e) nossos resultados justificam o uso do Laser de He/Ne ($E = 1.95$ eV) como fonte de luz no estudo da fotocondutividade a-Si:H, visto que a energia dos ftons produzidos pelo Laser corresponde a quase o valor máximo de

fotocondutividade, correspondendo a cerca de 98% deste valor.

Fig. 4.10. Resposta Espectral da Fotocondutividade em a-Si:H.

f) em todos os espectros aparecem pequenas ondulações; este comportamento pode ser atribuído às possíveis interferências luminosas, já que o sistema filme/substrato se comporta como um interferômetro de Fabry-Perot.

g) o decréscimo da fotocondutividade para as energias do foton quando expomos a amostra aos Raios-X está de acordo com os dados obtidos anteriormente.

h) a região entre 1.2 eV e 1.5 eV corresponde a estados existentes dentro do gap. Houve uma tentativa de estudar estes estados via fotocondutividade, porém, nosso eletrômetro não tem sensibilidade suficiente para observar diferenças na fotocorrente. Dessa forma, não obtivemos sucesso neste tipo de medida. Porém, como podemos observar pela Figura 4.10., nesta região a fotocondutividade da amostra exposta aos Raios-X é levemente superior à fotocondutividade da amostra não exposta aos Raios-X. Este resultado é uma evidência de que a radiação cria estados de defeitos no gap, que são os responsáveis pelo aumento na fotocondutividade nessa região.

Os resultados por nós obtidos não deixa claro se houve alteração no gap de energia quando o material é exposto aos Raios-X. Não conseguimos detectar mudanças significativas na posição das curvas (deslocamento do pico) à medida que a amostra é exposta aos Raios-X. Porém fica a dúvida: será que o gap de energia muda quando radiação é absorvida pelo a-Si:H? Para responder a esta indagação, decidimos fazer medidas do espectro de transmitância no a-Si:H, as quais descreveremos a seguir.

4.8.Determinação do Gap Optico

Um dos parâmetros mais importantes nos materiais semicondutores é o gap de energia que separa as bandas de valência e condução. Sua determinação, portanto é de fundamental importância no conhecimento das propriedades dos semicondutores.

Para semicondutores amorfos, a definição do gap de energia E_g que envolve um melhor significado físico foi aquela introduzida por Tauc et al [57]. Neste cálculo, as seguintes hipóteses são admitidas:

a) admite-se que, se a ordem de curto alcance é a mesma no estado amorfo e cristalino para o a-Si:H, pode-se considerar o arranjo atômico no sólido amorfo como uma rede perturbada do cristal correspondente.

b) admite-se que um dado volume V contém o mesmo número de átomos no estado amorfo e cristalino; por simplicidade, despreza-se a diferença de densidades em ambos os estados.

c) é bem conhecido, tanto experimentalmente como em teoria, que as bandas de condução e de valência retêm o seu significado no estado amorfo; admite-se então que a perturbação que descreve a mudança do estado cristalino para o estado amorfo é tal que as funções de onda na banda de valência do estado amorfo são, em aproximação zero, combinações lineares das funções de onda na banda de valência do estado cristalino; uma afirmação análoga é mantida para a banda de condução.

O cálculo que conduz à determinação de E_g se inicia a partir da expressão geral para a componente imaginária da constante dielétrica para um eletrão $\epsilon_2(\omega)$, a qual diz que:

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{2\pi \cdot e}{m\omega} \right)^2 \cdot \frac{1}{V} \cdot \sum_{i,f} |\vec{P}_{if}|^2 \cdot \delta(\epsilon_f - \epsilon_i - \hbar\omega) \quad , (4.24.)$$

onde e e m são a carga e a massa do eletrón, respectivamente, a soma é feita sobre todos os estados iniciais e finais no volume V e $\vec{P}_{if}$ é o elemento de matriz do momentum entre as funções de onda dos estados inicial e final no sólido amorfo, isto é:

$$\vec{P}_{if} = \langle c, \vec{k}' | -i\hbar \vec{\nabla} | v, \vec{k} \rangle_a \quad , (4.25.)$$

onde $|c, \vec{k}' \rangle_a$ e $|v, \vec{k} \rangle_a$ correspondem aos estados final (banda de condução) e inicial (banda de valência), respectivamente.

A partir das hipóteses acima é possível escrever estas funções de onda como combinações lineares das funções de Bloch (estado cristalino) nas respectivas bandas; assim

$$\langle \vec{k}', c | = \sum_{\vec{k}} |c, \vec{k} \rangle \cdot \langle c, \vec{k}' | \vec{k}, c \rangle_a \quad (4.26.a.)$$

e

$$|v, \vec{k} \rangle_a = \sum_{\vec{k}'} \langle v, \vec{k}' | v, \vec{k} \rangle_a \cdot |v, \vec{k}' \rangle \quad (4.26.b.)$$

onde $|c, \vec{k} \rangle$ e $|v, \vec{k} \rangle$ correspondem às funções de onda no estado cristalino. A partir desta expansão obtém-se:

$$\vec{P}_{if} = \sum_{\vec{k}} \langle c, \vec{k}' | c, \vec{k} \rangle \langle v, \vec{k} | v, \vec{k} \rangle \vec{p}_{vc}(\vec{k}) \quad , (4.27.)$$

onde:

$$\vec{p}_{vc}(\vec{k}) = \langle c, \vec{k} | -i\hbar \vec{\nabla} | v, \vec{k} \rangle \quad (4.28.)$$

é o elemento de matriz do momentum calculado agora no estado cristalino (indicado pelo vetor $\vec{k}$). A soma é feita sobre todos os vetores $\vec{k}$ presentes na Primeira Zona de Brillouin. O resultado pode ser simplificado com o uso de uma hipótese geralmente usada na teoria de propriedades ópticas de cristais, de que $\vec{p}_{vc}(\vec{k})$ é constante. Com isto, chega-se a:

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{2\pi e}{m\omega} \right)^2 \cdot \frac{2}{V} \cdot |\vec{p}_{vc}|^2 \cdot \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \left| \sum_{\vec{k}} \langle c, \vec{k}' | c, \vec{k} \rangle \right.$$

$$\left. \cdot \langle v, \vec{k} | v, \vec{k}' \rangle \right|^2 \cdot \delta[\epsilon_c(\vec{k}) - \epsilon_v(\vec{k}) - \hbar\omega] \quad (4.29.)$$

onde o fator 2 aparece devido ao número de estados de spin que é conservado durante a transição. Definindo:

$$f(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{V}{\Omega} \cdot \left| \sum_{\vec{k}} \langle c, \vec{k}' | c, \vec{k} \rangle \cdot \langle v, \vec{k} | v, \vec{k}' \rangle \right|^2 \quad (4.30.)$$

onde Ω é o volume de cada célula unitária do cristal, chega-se a

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{2\pi e}{m\omega} \right)^2 \frac{2}{V^*} \cdot \frac{|\vec{p}_{vc}|^2}{(2\pi)^3} \cdot \int_{V^*} d^3\vec{k} d^3\vec{k}' \cdot f(\vec{k}, \vec{k}')$$

$$\cdot \delta(\epsilon_c - \epsilon_v - \hbar\omega) \quad (4.31.)$$

onde V^* é o volume da Primeira Zona de Brillouin, e a soma foi transformada em integral usando-se o procedimento usual.

No cálculo da integral da equação (4.30.) faz-se uma outra simplificação que é admitir que próximo de $\vec{k} = \vec{k}' = 0$ o fator $f(\vec{k}, \vec{k}')$ seja constante e igual a f_0 , e que seja nulo fora dessa região. É possível mostrar ainda que:

$$f_0 = \frac{V^*}{V_0} \quad , (4.32.)$$

onde V_0^* é o volume dentro da Primeira Zona de Brillouin onde f_0 é não nulo. Assim, chega-se a:

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{2\pi e}{m\omega} \right)^2 \cdot \frac{2}{(2\pi)^3} \cdot \frac{|\vec{p}_{vc}|^2}{V_0^*} \cdot \int_{V_0^*} d^3\vec{k} d^3\vec{k}' \cdot \delta(\epsilon_c - \epsilon_v - \hbar\omega) \quad . (4.33.)$$

No cálculo da integral na equação (4.33.) reescreve-se d e d em termos das densidades de estados de banda de valência e condução, respectivamente. Logo:

$$d^3\vec{k} = \frac{1}{V} D_v(E_v) \cdot dE \quad (4.34.a.)$$

e

$$d^3\vec{k}' = \frac{1}{V} D_c(E_c) \cdot dE \quad , (4.34.b.)$$

e com isto chega-se a:

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{2\pi e}{m\omega} \right)^2 \cdot \frac{2}{(2\pi)^3} \cdot \frac{|\vec{p}_{vc}|^2}{V^2 \cdot V_0^*} \cdot \int dE \cdot D_c(E) \cdot D_v(\hbar\omega - E) \quad . (4.35.)$$

Admitindo que as densidades de estados $D_c(E)$ e $D_v(E)$

sejam correspondentes às do gás de eletrons livres, e medindo esta energia a partir do extremo da banda de condução, tem-se que:

$$D_c(E) = \begin{cases} 0 & \text{se } E < 0 \\ \frac{V}{(2\pi)^2} \cdot \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right) \cdot \sqrt{E_n} & \text{se } E > 0 \end{cases} \quad (4.36.a.)$$

e

$$D(E) = \begin{cases} 0 & \text{se } E < -E_g \\ \frac{V}{(2\pi)^2} \cdot \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2}\right) \cdot \sqrt{E_p + E_g} & \text{se } E > -E_g \end{cases} \quad (4.36.b.)$$

Admitindo ainda a conservação de energia na transição,

isto é:

$$E_n + E_p = \hbar\omega - E_g \quad (4.37.)$$

chega-se a:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^5} \cdot \frac{e^2}{\hbar^4 \cdot \omega^2} \cdot \frac{m_e^* \cdot m_h^*}{m^2} \cdot \frac{|\vec{p}_{vc}|^2}{V_0^*} \cdot (\hbar\omega - E_g) \quad (4.38.)$$

$\epsilon_2(\omega)$ está relacionado com o coeficiente de absorção a partir de:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{n(\omega) \cdot c}{2\pi \cdot \omega} \alpha(\omega) \quad (4.39.)$$

onde $n(\omega)$ é o índice de refração. Logo, tem-se que:

$$\left[\hbar\omega \cdot n(\omega) \cdot \alpha(\omega) \right]^{1/2} = \left(\frac{m_e^* m_h^*}{m^2} \cdot \frac{e^2}{\hbar^3 \cdot c} \cdot \frac{|\vec{p}_{vc}|^2}{(2\pi)^4 \cdot V_0^*} \right)^{1/2} (\hbar\omega - E_g) \quad .(4.40.)$$

A variação de $n(\omega)$ com a frequência na região do visível é pouco significativa, de sorte que podemos tomá-lo como sendo constante e igual a n_0 . Então:

$$\hbar\omega \alpha n(\omega) = A \cdot (\hbar\omega - E_g) \quad , (4.41.)$$

com:

$$A = \left[\frac{|\vec{p}_{vc}|^2}{(2\pi)^4 \cdot V_0^*} \cdot \frac{e^2}{\hbar^3 \cdot c \cdot n_0} \cdot \frac{m_e^* m_h^*}{m^2} \right]^{1/2} \quad .(4.42.)$$

Como podemos observar a partir de (4.40.), quando graficamos $\sqrt{\hbar\omega \cdot \alpha(\omega)}$ em função de $\hbar\omega$, a extrapolação da reta nos fornece diretamente o valor de E_g .

Experimentalmente, a determinação do coeficiente de absorção $\alpha(\omega)$ envolve a obtenção do espectro de transmissão do a-Si:H. Sabemos que E_g para o a-Si:H se localiza na região do visível. Obtivemos então, espectros de transmissão e de absorção para o a-Si:H nesta região. Estes espectros foram obtidos em um ESPECTROMETRO CARY 17 à temperatura ambiente. Nosso objetivo é o de estudar o efeito da exposição à Raios-X sobre as propriedades elétricas e ópticas do a-Si:H. Dessa forma, inicialmente obtivemos o espectro de transmissão em uma amostra não exposta à Raios-X; a seguir, expomos esta mesma amostra a 2 h de Raios-X e

após isso medimos novamente os espectros de transmissão e absorção . Repetimos estes mesmos passos para um tempo de exposição de 6 h, obtendo no final 3 espectros de transmissão que estão mostrados na Figura 4.11.. Para energias mais baixas ($\lambda > 600$ nm), o sistema filme/substrato atua como um interferômetro Fabry-Perot, de forma que o espectro de transmissão real revela esta característica. Com estes espectros, calculamos $\alpha(\omega)$ usando a expressão:

$$\alpha(\omega) = -\frac{1}{d} \ln[0.98 T(\omega)] \quad , (4.43.)$$

onde d é a espessura do filme, igual a $0.5 \mu\text{m}$, e T é a transmitância medida. O fator 0.98 é uma correção devido a presença do substrato de vidro [58]. A partir de (4.43.) foi possível levantar uma curva mono-log de $\alpha(\omega)$ para as três condições de exposição, conforme podemos ver pela Figura 4.12.. Por fim, levantamos a curva $[\hbar\omega \alpha(\omega)] \times \hbar\omega$, que está mostrada na Figura 4.13.; por ela temos que:

$$E_g^0 = (1.61 \pm 0.02) \text{ eV} \quad , (4.44.a.)$$

$$E_g^2 = (1.56 \pm 0.02) \text{ eV} \quad (4.44.b.)$$

e

$$E_g^6 = (1.51 \pm 0.02) \text{ eV} \quad , (4.44.c.)$$

onde E_g^0 , E_g^2 e E_g^6 são os valores para o gap de energia, com os índices se referindo aos tempos de exposição.

Fig. 4.11. Espectro de Transmissão em a-Si:H.

Analogamente, para a constante A, obtemos:

$$A^0 = (8.3 \pm 0.1) 10^2 \text{ (eV/cm)}^{-1/2} \quad , (4.45.a.)$$

$$A^2 = (7.6 \pm 0.1) 10^2 \text{ (eV/cm)}^{-1/2} \quad (4.45.b.)$$

$$A^4 = (7.4 \pm 0.1) 10^2 \text{ (eV/cm)}^{-1/2} \quad .(4.45.c.)$$

Fig. 4.12. Espectro do Coeficiente de Absorção para o a-Si:H.

Os dados revelam que após 2 horas de exposição a constante A caiu cerca de 10% de seu valor inicial, e que após 6 horas de exposição este decaimento foi inferior a 3%. Isto indica

Fig. 4.13. Espectro do Coeficiente de Absorção graficado na Forma sugerida por Tauc.

que os efeitos da exposição à Raios-X sobre o a-Si:H se fazem sentir primordialmente nas primeiras duas horas.

Analisemos inicialmente o efeito dos Raios-X sobre E_g . É bastante conhecido que a primeira fonte de variação em E_g no a-Si:H é o teor de hidrogênio das amostras: sabe-se que a banda de valência diminui com o aumento do teor de hidrogênio, ao passo que a banda de condução é relativamente inafetada por ele. Uma proposição [59] para a dependência de E com o teor de hidrogênio para amostras preparadas a temperaturas em torno de 200 °C (próximas das condições de preparação de nossas amostras) é:

$$E_g = 1.48 + 0.019c_H \quad , (4.46.)$$

onde E é medido em eV e c_H em at%. Comparando a equação (4.46.) com os nossos dados experimentais, temos que:

$$c_H^0 = (6.8 \pm 0.1) \text{ at\%} \quad , (4.47.a.)$$

$$c_H^2 = (4.2 \pm 0.1) \text{ at\%} \quad (4.47.b.)$$

e

$$c_H^6 = (1.6 \pm 0.1) \text{ at\%} \quad , (4.47.c.)$$

o que revela uma diminuição no teor de hidrogênio incorporado ao a-Si:H à medida que a amostra é exposta aos Raios-X. Este resultado vem confirmar os dados já obtidos pela medida da fotocondutividade do material.

Analisemos agora o efeito dos Raios-X sobre a

constante A. Seja A dada pela expressão (4.40.); nela, todos os termos podem ser considerados inafetados pela ação dos Raios-X, excepto o termo V_0^* , que é o volume da Primeira Zona de Brillouin onde f_0 não é nulo. Logo:

$$\frac{A^0}{A^2} = \left(\frac{V_0^{*2}}{V_0^{*0}} \right)^{1/2} \quad , (4.48.)$$

e daí, a partir de nossos dados experimentais:

$$V_0^{*2} \cong 1.2 V_0^{*0} \quad . (4.49.)$$

O volume no espaço real é proporcional ao inverso do volume no espaço recíproco, de onde podemos estimar a razão entre o volume no espaço real onde as funções de onda estejam localizadas:

$$V \cong 0.84 V_0^0 \quad . (4.50.)$$

Este resultado indica que os Raios-X fazem com que as funções de onda se localizem em uma fração de volume da Primeira Zona de Brillouin menor do que se eles não estivessem agindo. É possível também, a partir destes resultados inferir o que acontece com a desordem do sistema amorfo quando exposto aos Raios-X. A diminuição do gap indica que a desordem aumenta quando o material amorfo absorve radiação. Tal afirmação é possível de ser feita, pois o gap nada mais é do que o resultado da aplicação do Teorema de Bloch no cristal perfeito. Para materiais amorfos,

o gap é resultado da existência de orbitais ligantes e anti-ligantes no sólido. Quanto mais desordenado é o sólido amorfo, menor vai ficando a diferença entre os níveis ligante e anti-ligante. Os nossos dados indicam uma tendência para a diminuição de E_g , o que de acordo com o escrito acima, revelam um aumento na desordem do material amorfo.

5. ESPECTROSCOPIA DE a-Si:H NA REGIÃO DO INFRA-VERMELHO PARA POSSÍVEL ANÁLISE DE DEFEITOS

A espectroscopia na região do infra-vermelho é uma técnica muito utilizada na caracterização de qualquer material ativo à estas excitações. Para tal, basta que no composto a ser analisado existam dipolos que possam ser excitados. No caso do a-Si:H, as ligações Si-H formam um dipolo pela diferença na eletronegatividade dos átomos que constituem a ligação. Assim, modos vibracionais ativos no infra-vermelho são encontrados quando se faz a espectroscopia nesta região do espectro.

Esta técnica ganhou um interesse ainda maior no estudo do a-Si:H a partir da descoberta de Chabal e Patel [3], que a partir de estudos no infra-vermelho de a-Si:H, aventaram a possibilidade de existirem agregados de hidrogênio molecular (H_2) na forma de microbolhas sob alta pressão. É sobejamente conhecido que uma molécula isolada de H_2 é inativa no infra-vermelho, exatamente porque ela tem um centro de simetria no estado fundamental que impede a formação de dipolos elétricos. No entanto, surge no a-Si:H uma absorção no infra-vermelho originária de um momento de dipolo induzido pela distorção da distribuição eletrônica na molécula de H_2 , provocada por colisões desta com outros átomos ou moléculas. A análise dos espectros indica que o sinal na região do infra-vermelho é causado pela elevada pressão a que estão submetidas as moléculas de H_2 dentro dos agregados. Além disso, a comparação de espectros de infra-

vermelho feitos a várias temperaturas (de 4 K a 40 K) mostrou que as moléculas de H_2 dentro dos agregados se solidificam a 25 K, além de sofrerem uma transição de fase orientacional (orto-para) em torno de 15 K.

A espectroscopia no infra-vermelho também é importante em questões mais simples, como por exemplo, o estudo e a natureza das ligações Si-H em filmes de silício amorfo. Brodsky e co-autores [60] analisaram com detalhes estas ligações, comparando duas técnicas diferentes de obtenção, quais sejam, as técnicas de descarga luminescente e sputtering. Em cada um destes processos a formação de ligações Si-H e variações desta como complexos SiH_2 e SiH_3 podem ocorrer, de acordo com as condições em que foram feitas as deposições. Foram identificados três modos vibracionais correspondentes às vibrações das ligações Si-H dentro dos três complexos descritos acima. Estes modos são:

a) modo de stretching (tensionamento) da ligação Si-H, característico do complexo SiH.

b) modo de bending (encurvamento) das ligações Si-H, o qual só pode existir em complexos SiH_2 e SiH_3 .

c) modo de wagging (chacoalhamento) das ligações Si-H, que corresponde ao movimento da ligação Si-H com respeito à matriz amorfa.

Brodsky e co-autores [60] estudaram estes modos vibracionais comparando espectros de infra-vermelho de amostras de silício amorfo hidrogenado com amostras de silício amorfo deuterado. As frequências onde ocorrem as absorções em cada tipo de amostra foram comparadas a partir do uso de um

modelo simples massa-mola para as ligações Si-H e Si-D. Eles verificaram que para os modos de stretching e de bending, a razão entre as frequências de absorção destas ligações é inversamente proporcional à raiz quadrada da razão das massas reduzidas das ligações Si-H e Si-D, respectivamente, isto é:

$$\frac{\omega_{\text{Si-H}}}{\omega_{\text{Si-D}}} = \left(\frac{\mu_{\text{Si-D}}}{\mu_{\text{Si-H}}} \right)^{1/2} \quad .(5.1.)$$

O objetivo do nosso trabalho foi de, aproveitando a idéia mostrada acima, estudar os picos de absorção das ligações Si-H e Si-C, tentando estabelecer uma relação semelhante entre estas frequências, isto é, encontrar picos de absorção que satisfaçam:

$$\frac{\omega_{\text{Si-H}}}{\omega_{\text{C-H}}} = \left(\frac{\mu_{\text{C-H}}}{\mu_{\text{Si-H}}} \right)^{1/2} = 0.96 \quad .(5.2.)$$

Como trata-se de um estudo preliminar, escolhemos o modo de tensionamento das ligações para a nossa análise. Nossos espectros foram obtidos em um ESPECTROMETRO PERKIN-ELMER 180. Na Figura 5.1., mostramos o espectro de c-Si que foi colocado no canal de referência do espectrômetro; na Figura 5.2. temos o espectro de a-SiCx:H, e na Figura 5.3. temos o espectro de a-Si:H. Destes espectros, temos que:

$$\omega_{\text{Si-H}} \cong 2000 \text{ cm}^{-1} \quad (5.3.a.)$$

e

$$\omega_{\text{C-H}} \cong 2150 \text{ cm}^{-1} \quad ,(5.3.b.)$$

de forma que a razão entre elas é:

$$\frac{\omega_{\text{Si-H}}}{\omega_{\text{C-H}}} = 0.93 \quad .(5.4.)$$

Comparando este resultado com o da equação (5.2.), observamos que a regra obtida por Brodsky et al [60] é seguida. Estudos complementares devem ser feitos para confirmar este resultado.

Fig. 5.1. Espectro do c-Si, usado como Substrato.

Fig. 5.2. Espectro do a-SiCx:H.

Fig. 5.3. Espectro do a-Si:H.

Um outro estudo que podemos fazer com o infra-vermelho é analisar a variação da amplitude do pico do modo de tensionamento da ligação Si-H à medida que o material vai absorvendo radiação. E de se esperar que este pico diminua em amplitude à medida que o a-Si:H absorva mais Raios-X, dado que a área abaixo deste pico é proporcional ao número de ligações Si-H presentes no material [60]. Os nossos resultados desta análise estão mostrados na Figura 5.4..

Medindo a área sob cada curva, obtemos os seguintes resultados, onde os índices indicam o tempo de exposição:

$$A_0 = (14,5 \pm 0.1) \text{ u.a.} \quad , (5.5.a.)$$

$$A_1 = (12.5 \pm 0.1) \text{ u.a.} \quad , (5.5.b.)$$

$$A_3 = (9.6 \pm 0.1) \text{ u.a.} \quad (5.5.c.)$$

e

$$A_9 = (8.2 \pm 0.1) \text{ u.a.} \quad .(5.5.d.)$$

Destes resultados podemos concluir que existe uma tendência à diminuição no número de ligações Si-H. Os números mostram que, após 1 hora de exposição, cerca de 10% de ligações Si-H são destruídas, após 3 horas cerca de 30%, e após 9 horas cerca de 45%. A destruição destas ligações implica no aumento do número de ligações insaturadas, o que está de acordo com os resultados de fotocondutividade obtidos anteriormente.

Fig. 5.4. Espectro de a-Si:H centrado no Pico de Tensionamento.

Medimos também a largura de meia altura destes picos, encontrando como resultado os valores:

$$\Delta\omega_0 = \Delta\omega_1 = \Delta\omega_3 = (75 \pm 1) \text{ cm}^{-1} \quad (5.6.a.)$$

e

$$\Delta\omega_9 = (60 \pm 1) \text{ cm}^{-1} \quad .(5.6.b.)$$

Novamente, há uma possível evidência de que para tempos longos haja uma diminuição da largura de meia altura, indicando que deva estar ocorrendo diminuição do alargamento de linha inhomogêneo, que possivelmente pode ser resultado do fato que determinados sítios ocupados por átomos de Si ou H são menos afetados pela exposição aos Raios-X do que outros.

6. CONCLUSOES

O estudo que fizemos do a-Si:H é apenas uma etapa daquilo que pretendemos atingir em um futuro próximo.

Este estudo revelou a presença de defeitos meta-estáveis que aparecem no material devido à sua exposição aos Raios-X e seu posterior desaparecimento quando estas mesmas amostras são sujeitas a um recozimento a temperaturas acima de 150 °C.

Para explicar esta meta-estabilidade, propomos um possível mecanismo baseado na quebra das ligações Si-Si logo que o material sofre o bombardeamento de partículas de Raios-X, somando-se a isto a quebra de ligações Si-H em tempos de exposição mais longos, culminando com uma saturação do processo. Além disso, este estudo confirmou a elevada fotocondutividade do a-Si:H na região do visível, se comparada com as demais regiões do espectro.

Um resultado muito interessante deste nosso estudo foi aquele obtido para o gap de energia do a-Si:H. O aumento na desordem local do material amorfo à medida que ele vai absorvendo Raios-X é um resultado que pode ser explorado em estudos posteriores.

Este estudo foi para nós um primeiro contato com os materiais amorfos, em particular com o a-Si:H. A partir dele, abre-se para nós a perspectiva da realização de uma série de experimentos com este material e suas variações dopadas. Abaixo,

listamos algumas sugestões para a realização de futuras investigações nesta área:

1) nosso primeiro objetivo é a construção de um reator de descarga luminescente, afim de que tenhamos nossas próprias amostras; esperamos que até ainda este ano ele esteja em operação, produzindo amostras; acreditamos que dedicaremos ainda algum tempo otimizando suas condições de trabalho para os tipos de filmes que desejamos obter.

2) o assunto deste estudo não se esgotou com este trabalho. Muitas questões ainda permanecem no ar, e pretendemos melhorar a qualidade dos resultados, investigando com mais atenção os parâmetros envolvidos nos mecanismos de criação de defeitos meta-estáveis no a-Si:H.

3) a curva de dependência espectral fornece mais informações do que aquelas que extraímos do experimento. A comprimentos de onda da ordem de 1200 nm podemos estudar as transições que ocorrem na cauda da banda de valência para a banda de condução, e daí estudar os estados de ligação insaturada que se formam nesta região.

4) o estudo da desordem no material amorfo quando exposto à radiação eletromagnética é também um tópico que merece atenção especial em estudos posteriores.

5) a espectroscopia de infra-vermelho é um campo aberto para nossas investigações. É nosso desejo, tanto estudar os modos vibracionais das ligações envolvidas nos materiais que vamos obter em nosso reator, como estudar o comportamento estranho do hidrogênio molecular com a formação de agregados a

pressões elevadas. A espectroscopia Raman, como complemento das informações obtidas com a análise de infra-vermelho, também é uma das perspectivas de nossos estudos futuros.

O aparelho básico que pretendemos construir está esquematizado na Figura 6.1.. Detalhes técnicos sobre a construção de um reator de descarga luminescente para a produção de filmes amorfos podem ser encontrados na referência [61].

O equipamento a ser construído é composto de oito partes distintas:

a) Câmara de Deposição: é uma câmara metálica cilíndrica no interior da qual será montado o substrato sobre o qual depositaremos o a-Si:H; ela apresenta janelas e conectores para a realização de estudos durante o crescimento dos filmes.

b) Sistema de Vácuo: é constituído por uma bomba mecânica cuja função será a de manter a pressão quando a deposição estiver operando, e também servirá como parte do equipamento de alto vácuo usado na limpeza prévia do sistema e do substrato. A existência de quatro válvulas como mostra o diagrama da Figura 6.1. permitirá a realização de toda a operação através de sequências de abertura e fechamento. Estas válvulas de controles automáticos deverão ser controladas através de um computador que fará todo o controle do processo.

c) Gases e Linhas de Transferência: os gases estocados em cilindros padrões serão ligados ao sistema através de válvulas especiais de diafragma metálico, munidos de medidores de fluxo gasoso e transmitidos à câmara principal por meio de tubulações de aço inoxidável, cujas junções especiais deverão ser

construidas na oficina mecânica do DFCM.

Fig. 6.1. Esquema Básico do Sistema a ser construído.

d) Sistema de Exaustão de Gases: antes de saírem do sistema de bombeamento, os gases utilizados na produção do plasma serão misturados com nitrogênio para produzir uma diluição considerável, aquecidos a 600 °C (onde haverá reação completa dos gases), e finalmente liberados para a atmosfera. A exaustão e diluição dos gases serão totalmente controlados por "flow meters". No futuro teremos um controle de pressão parcial dos gases no sistema e, uma vez ultrapassados os limites pré-estabelecidos, as válvulas serão automaticamente fechadas. Para os cilindros dos gases deveremos construir uma saleta especial com exaustão própria que será constantemente monitorada. A saleta de armazenamento dos cilindros será externa ao recinto de trabalho. Todos os tubos de transmissão ficarão internos a tubos plásticos que apresentarão em seu interior um fluxo de ar constante para exaustão rápida em caso de vazamentos. A câmara e o sistema de vácuo ficarão permanentemente sob uma capela de revestimento em vidro blindado que apresentará também exaustão própria.

e) Sistema de Aquecimento e Suporte para o Substrato: o substrato deverá ser suportado através de um sistema mecânico que pretendemos desenvolver. Além do suporte do substrato, existirão os eletrodos que produzem o plasma, essenciais na deposição do silício amorfo hidrogenado a partir do SiH_4 . Um dos eletrodos será o próprio porta substrato, que será devidamente blindado, evitando que a produção do plasma se estenda para toda a câmara, mas sim que fique limitada à região de deposição. O substrato deverá ser aquecido a temperaturas da ordem de 200 a

300 °C, e isto deverá ser feito pela parte externa da câmara a fim de evitarmos a contaminação do sistema. Todo o sistema de aquecimento do substrato será isolado da câmara principal através de um dispositivo como mostrado na Figura 6.2., onde uma flange de vidro especial produzirá o isolamento elétrico do sistema.

Fig. 6.2. Sistema de Aquecimento do Substrato.

f) Sistema Elétrico para a Produção do Plasma: inicialmente utilizaremos uma fonte de 3 kV e 200 mA, a 60 Hz para a produção do plasma e consequente deposição do silício. Este sistema a tão baixas frequências nunca foi utilizado para tal experimento, mas não existe qualquer razão técnica para isto, como foi explicado no Capítulo 3. Talvez haja uma pequena perda em eficiência, porém será um sistema conveniente para o estudo da formação do filme. Posteriormente pretendemos montar o sistema com uma fonte de rádio-frequência operando em 13.56 MHz e 2 kW de potência, como é feito convencionalmente. Neste caso deveremos desenvolver um sistema para o casamento de impedâncias.

g) Componentes de Vácuo, Junções, etc: desenvolveremos tanto quanto possível todo o acessório de vácuo necessário para a construção deste equipamento. Com isto, além de adquirirmos maior flexibilidade de desenho do sistema, estaremos gerando tecnologia que poderá ser aproveitada em outros projetos.

h) Sistema para Caracterização dos Filmes Produzidos: devemos construir sistemas que permitam a caracterização dos filmes produzidos tanto "in situ", como exteriormente. Os dispositivos constituirão basicamente de medidas de fotocondutividade como função do comprimento de onda da luz, refractividade, reflectividade, espectroscopias Raman e IR, além da tradicional análise microscópica.

Como podemos perceber, o estudo de um material semiconductor de conhecimento recente como é o a-Si:H, se apresenta como um campo aberto na investigação de fenômenos atômicos e moleculares de interesse de física fundamental, bem como de propriedades que levam a aplicações tecnológicas cada vez mais surpreendentes.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. OVSHINSKY, S.R.. Phys.Rev.Lett., 21, 1450, (1968).
2. SPEAR, W.E. and Le COMBER, P.G.. Phil.Mag., 33, 935, (1976).
3. CHABAL, Y.J. and PATEL, K.N.. Rev.Mod.Phys., 59, 835, (1987).
4. DESSAUER, J.H. and CLARK, H.E.. "Xerographic and Related Process", London, The Focal Press, (1965).
5. CHITTICK, R.C.. J.Non-Cryst.Sollids, 3, 255, (1970).
6. PHILLIPS, J.C.. Comments on Solid State Phys, 9, 197, (1980).
7. BARNA, A.. Thin Solid Films, 48, 163, (1978).
8. POLK, D.E.. J.Non-Cryst.Sollids, 5, 365, (1971).
9. MOSS, S.C. and GRACZYK, J.F.. Proc. 10th Int. Conf. on the Phys. of Semic., Cambridge, p.658, (1970).
10. MOTT, N.F. and DAVIS, E.A.. "Eletronic Process in Non-Crystalline Materials", p.322, (1979).
11. LEWIS, A.J.; CONNEL, G.A.N.; PAUL, W.; PAWLIK, J.R. and TENKIN, R.J.. Yorktown Heights, p.27, (1974).
12. CONNEL, G.A.N. and PAWLIK, J.R.. Phys.Rev.B, 13, 787, (1976).
13. LEWIS, A.. Phys.Rev.Lett., 29, 1555, (1972).
14. MOUSTAKAS, T.D. and PAUL, W.. Phys.Rev.B, 16, 1564, (1977).
15. SPEAR, W.E.. Adv.Phys., 26, 811, (1976).
16. THOMAS, P.; BRODSKY, M.H.; KAPLAN, D. and LEPINE, D.. Phys.Rev.B, 18, 3059, (1978).
17. KAPLAN, D.; SOL, N.; VELASCO, G. and THOMAS, P.. App.Phys.Lett., 35, 440, (1978).

18. PANKOVE, J.J.; LAMPERT, M.A. and TARNG, M.L.. Appl.Phys.Lett., 32, 439, (1978).
19. PHILLIPS, J.C.. Phys.Rev.Lett., 23, 1151, (1979).
20. PANDEY, K.C.. Phys.Rev.Lett., 47, 1913, (1981).
21. MOTT, N.F.. J.Phys.C, 13, 5433, (1980).
22. PAUL, W. and ANDERSON, O.A.. Sol.Energy Mat., 5, 229, (1981).
23. von ROEDERN, B.; LEY, L. and CARDONA, M.. Phys.Rev.Lett., 39, 1576, (1977).
24. STREET, R.A. and BIELGENSEN, D.K.. J.Non-Cryst.Sollids, 36, 651, (1980).
25. BIELGENSEN, D.K.. Sol.Energy Mat., 2, 421, (1980).
26. MADAN, A.; Le COMBER, P.G. and SPEAR, W.E.. J.Non-Cryst.Sollids, 20, 239, (1976).
27. SPEAR, W.E.; Le COMBER, P.G. and SNELL, A.J.. Phil.Mag.B, 38, 303, (1978).
28. JAN, Z.; BUBE, R. and KNIGHTS, J.. J.Appl.Phys., 51, 3228, (1980).
29. LANG, D.V.; COHEN, J.D. and HARBISON, J.P.. Phys.Rev.B, 25, 5285, (1982).
30. COHEN, J.D.; LANG, D.V. and HARBISON, J.P.. AIP Conf. Proc., 73, 217, (1981).
31. COHEN, J.D.; LANG, D.V. and HARBISON, J.P.. Phys.Rev.Lett., 45, 197, (1980).
32. von ROEDERN, B.; LEY, L.; CARDONA, M. and SMITH, F.W.. Phil.Mag.B, 40, 433, (1988).
33. von ROEDERN, B. and MODDEL, G.. Sollid State Communic., 35, 467, (1980).

34. LEY,L.; CARDONA,M. and POLLAK,A.. "Photoemission in Solids II" - Topics Applyied Physics - Vol. 27, cap.2, (1978).
35. STAEBLER,D.L. and WRONSKI,C.R.. Appl.Phys.Lett., 31, 292, (1977).
36. STAEBLER,D.L. and WRONSKI,C.R.. J.Appl.Phys., 51, 3262, (1980).
37. ELLIOT,S.R.. Phil.Mag.B, 39, 349, (1979).
38. ADLER,D.. J.Phys.(PARIS), Colloq., 42, C4-3, (1981).
39. CRANDALL,R.S.. Phys.Rev.B, 24, 7457, (1981).
40. STUTZMANN,M.; JACKSON,W.B. and TSAI,C.C.. Phys.Rev.B, 32, 23, (1987).
41. DERSCH,H.; STUKE,J. and BEICHLER,J.. J.Appl.Lett., 38, 456, (1980).
42. STREET,R.A.; BIELGENSEN,D.K. and KNIGHTS,J.C.. Phys.Rev.B, 24, 969, (1981).
43. THEYE,M.L.. Opt.Comm., 2, 329, (1970).
44. HAUSER,J.J.. Phys.Rev.B, 8, 3817, (1973).
45. SZEKELY,G.. J.Eletrochem.Soc., 98, 318, (1951).
46. CHAPMAN,B.. "Glow Discharge Process", John Wiley & Sons Inc., (1980).
47. KAMPAS,F.J.. "Semiconductors and Semimetals", vol 21, Cap. 8.
48. ROBERTSON,R.; HILLS,D.; CHATAM,M. and GALLAGHER,A.. Appl.Phys.Lett., 43, 544, (1983).
49. TURBAN,G.; CATHERINE,Y. and GROLLEAU,B.. Thin Sollid Films, 67, 309, (1980).
50. KAMPAS,F.J.. J.Appl.Phys., 53, 6408, (1982).

51. SCOTT,B.A.; PLECENICK,R.M. and SIMONYI,E.E.. Appl.Phys.Lett.,
39, 73, (1981).
52. WEISER,K.; FISCHER,R. and BRODSKY,M.H.. Proc. 10th Int. Conf.
on the Phys. of Semic., p.667, (1970).
53. DAVIS,E.A.. "Electronic and Structural Properties of Amorphous
Semiconductors", p.425, (1972).
54. ROSE,A.. "Concepts in Photoconductivity and Allied Problems",
John Wiley & Sons Inc., (1963).
55. CHITTICK,R.C.; ALEXANDER,J.H. and STERLING,H.F..
J.Electrochem.Soc., 116, 77, (1969).
56. STUKE,J.. Proc. 10th Int. Conf. on the Phys. of Semic.,
Cambridge, (1970).
57. TAUC,J.; GRIGOROVICI,R. and VANCU,A.. Phys.Stat.Sol., 15,
627, (1966).
58. CODY,G.D.; ABELES,B.; WRONSKI,C.R.; STEPHENS,R.B. and
BROOKS,B.. Sol.Cells, 2, 227, (1980).
59. MATSUDA et al.. "Tetrahedrally Bonded Amorphous
Semiconductors", p.161.
60. BRODSKY,M.H.; CARDONA,M. and CUOMO,J.J.. Phys.Rev.B, 16,
3666, (1977).
61. ALVAREZ,F.. Rev.Bras.Fis., 12, 832, (1982).