

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

"TÉCNICA DE GRADE DE  
FOTOPORTADORES EM  
ESTADO ESTACIONÁRIO"

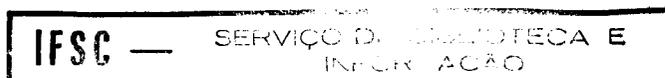
Lino Misoguti



Dissertação apresentada ao Instituto de  
Física de São Carlos, para obtenção do  
Título de Mestre em Física Aplicada.

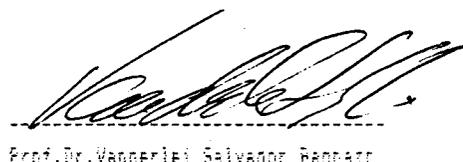
Orientador: Prof. Dr. Vanderlei Salvador Bagnato

Departamento de Física e Ciência dos Materiais  
São Carlos - 1994

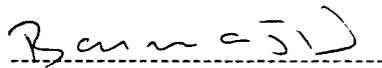


MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LINO MISOGUTI APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 17/06/1994

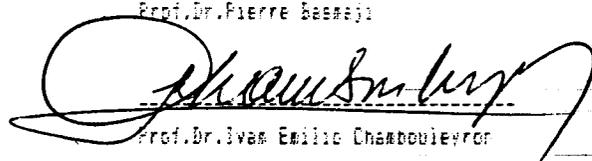
COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Vancerial Salvador Beonaco



Prof. Dr. Pierre Beonaco



Prof. Dr. Ivan Emilio Chardoueyron

120

Aos meus pais e irmãos.

Agradeço,

ao Vanderlei pela orientação, amizade, confiança e pelo convívio nestes últimos seis anos e meio;

ao Fragalli pela amizade e companheirismo em todos os momentos;

aos orientadores estrangeiros que aqui passaram, Howard, Vytas e Jonas, pelo enriquecimento científico;

aos Profs. Zílio, Máximo e Jarbas, pelo exemplo científico;

ao pessoal da oficina mecânica, da oficina de ótica e da biblioteca pelo apoio técnico;

ao Gilberto, Romão, Sílvio, Rui também pelo apoio técnico;

aos membros da banca, Prof. Pierre e Prof. Ivan, pelas sugestões e incentivos;

ao Marcassa pela amizade e convívio por todos estes últimos anos;

aos amigos da equipe Norio e Luís;

aos amigos do grupo, Aparecida, Carla, Celia, Débora, Edivar, Flemming, Lígia, Liliane, Luimar, Marcel, Mônica, Sérgio e Tereza

ao CNPq pelo suporte financeiro;

e a todas as pessoas que direta ou indiretamente me ajudaram nesta Dissertação, que por ventura esqueci de mencionar.

# ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
<b>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO II - CONSIDERAÇÕES GERAIS</b>	<b>4</b>
II.1. Introdução	4
II.2. Teoria de Banda dos Semicondutores	4
II.3. Massa efetiva dos portadores nos semicondutores	8
II.4. Semicondutores intrínsecos e extrínsecos	9
II.5. Densidade de portadores	10
II.6. Nível de Fermi num semicondutor	14
II.7. Movimento dos portadores	16
II.7.1. Portadores minoritários e majoritários	16
II.7.2. Dinâmica dos portadores	17
II.8. Absorção de fótons e fotocondutividade em semicondutores	21
II.9. Equação da Continuidade	26
II.9.1. Efeito da carga espacial	27
II.9.2. Comprimento de difusão dos portadores minoritários	29
<b>CAPÍTULO III - SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO</b>	<b>32</b>
III.1. Introdução	32

III.2. Estrutura eletrônica do silício amorfo hidrogenado	34
III.3. Propriedade ótica e eletrônicas do silício amorfo hidrogenado	37
III.3.1. Fotocondutividade	37
III.4. Produção de filmes de silício amorfo hidrogenado pela técnica de descarga luminescente	40
III.4.1. Sistema de deposição de filmes finos por descarga luminescente usando baixa frequência (60 Hz)	44
III.4.2. Sistema experimental de deposição de filmes finos	45
III.4.3. Condições experimentais de deposição	49
III.5. Métodos de caracterização	49

<b>CAPÍTULO IV - TÉCNICA DE GRADE DE FOTOPORTADORES EM ESTADO ESTACIONÁRIO</b>	<b>53</b>
IV.1. Introdução	53
IV.2. Técnicas gerais de medida do comprimento de difusão dos portadores	55
IV.3. Técnica de fotovoltagem superficial	57
IV.4. Técnica de grade de fotoportadores para medida do comprimento de difusão	59
IV.4.1. Equação de transporte ambipolar	61
IV.4.2. Princípio físico da grade de portadores	64
IV.4.3. Princípio da técnica de medida	67
IV.4.4. Transporte ambipolar no regime de relaxação	73
IV.4.5. Efeito da condutividade no escuro na medida do comprimento de difusão	75
IV.4.6. Efeito da espessura da amostra e da recombinação superficial	76
IV.5. Influência do campo elétrico na formação da grade de portadores	79
IV.5.1. Medida dos produtos mobilidade-tempo de vida	85

IV.5.2. Demarcação de regime de baixos e altos campos elétricos	87
<b>CAPÍTULO V - SISTEMA E RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA TÉCNICA DE GRADE DE FOTOPORTADORES EM ESTADO ESTACIONÁRIO</b>	89
V.1. Introdução	89
V.2. Sistema experimental	89
V.3. Resultados experimentais no regime de baixos campos elétricos	94
V.4. Resultados experimentais no regime de altos campos elétricos	101
<b>CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES</b>	105
<b>APÊNDICE I</b>	107
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	108

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1.** Esquema do diagrama de bandas, onde vemos a banda de valência BV, a banda de condução BC e o *gap* de energia  $E_g$  6
- Figura 2.2.** Estrutura de banda de energia do silício no espaço- $k$ . As bandas  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  e  $V_4$  contêm os oito elétrons de valência. O máximo da banda de valência ocorre em  $k=0$  e o mínimo da banda de condução ocorre num ponto deslocado da zona, portanto temos um *gap* indireto de 1.12 eV na temperatura ambiente (300 K). Os símbolos  $\Gamma$ , X, K e L são pontos especiais da zona de Brillouin. 7
- Figura 2.3.** Diagrama de banda de um semiconductor tipo- $n$  (a) e tipo- $p$  (b). As impurezas doadoras localizam-se próximos à banda de condução e as impurezas aceitadoras localizam-se próximos à banda de valência. 10
- Figura 2.4.** Diagrama esquemático da densidade de estados permitidos (a) e concentração de portadores num semiconductor intrínseco (b). 13
- Figura 2.5.** Diagrama esquemático da densidade de estados (a) do Nível de Fermi (b) e da concentração de portadores (c) para os semicondutores extrínseco. 15
- Figura 2.6.** Ilustração do movimento dos elétrons, sem campo (a) e com campo elétrico (b). 17
- Figura 2.7.** (a) Absorção de um fóton de energia  $E_g=h\nu$  por um semiconductor de *gap* direto. (b) Absorção de um fóton por um semiconductor com *gap* indireto. A absorção de um fóton produz um elétron livre ( $\bullet$ ) na BC e um

buraco livre (o) na BV. A energia do elétron  $E(k)$  é graficado em função do vetor de onda  $k$ . A BV cheia é mostrada hachurada. 22

**Figura 2.8.** Diagrama de banda de um semiconductor tipo- $n$  e tipo- $p$  mostrando; (a) o elétron e o buraco ligado as impurezas a 0 K; (b) o elétron e o buraco excitado da impureza para a BC e para a BV, respectivamente.  $E_d$  é a energia de ionização do doador e  $E_a$  é a energia de ionização do aceitador. A área hachurada representa estados cheios de elétrons e as energias de ionizações estão exageradas para melhor visualização. 23

**Figura 2.9.** Arranjo experimental para observação da fotocondutividade. Numa amostra com seção de área transversal  $A$  é aplicado um campo elétrico  $V/d$  24

**Figura 2.10.** Semiconductor tipo- $p$  sujeito a uma injeção de elétrons em estado estacionário na direção  $x$ . Temos o perfil de densidades  $\Delta n$  no caso de dois comprimentos de difusão  $L_1$  e  $L_2$ . 31

**Figura 3.1.** Diagrama de densidade de estados em função da energia para o  $c$ -Si (a) e para o  $\alpha$ -Si:H (b). Para o caso do  $\alpha$ -Si:H temos densidade na cauda da banda e densidade no meio do  $gap$  ótico  $E_g$ . 36

**Figura 3.2.** Vista esquemática do sistema experimental de deposição de filmes finos de  $\alpha$ -Si:H. 46

**Figura 3.3.** Vista geral do sistema de deposição de filmes finos de  $\alpha$ -Si:H. 48

**Figura 4.1.** (a) Representação esquemática da técnica de varredura de feixe. Temos uma fonte de luz (*laser*) que varre a amostra na direção  $x$ . Um

amperímetro monitora a corrente em função da posição  $x$  do feixe. (b) O valor de  $L$  pode ser obtido da inclinação do gráfico do logaritmo da corrente vs. distância do contato de coleta  $x$ . 56

**Figura 4.2.** Estrutura da amostra para ser usada na técnica de EBIC. A incidência do feixe é feita na região dopada tipo- $p$ , e a coleta dos portadores minoritário (elétrons) é feita na junção  $p-n$ . Assim uma corrente é lida como função da distância  $x$ . 57

**Figura 4.3.** Gráfico típico de medida do comprimento de difusão em semicondutores convencionais pela técnica de SPV. 59

**Figura 4.4.** Iluminação com perfil de onda quadrada num semiconductor. A região hachurada representa o meio período onde a condutividade é maior que a condutividade média. 65

**Figura 4.5.** Uma seção transversal (plano  $xy$ ) do excesso de intensidade de luz modulado  $\Delta I$  no fotocondutor, ao longo do espaço entre os dois contatos planares. Este excesso de intensidade de luz pode ser obtida pela interferência de luz monocromático como é mostrado na figura. 68

**Figura 4.6.** Uma ilustração da distribuição de elétrons e buracos em estado estacionário na técnica de SSPG. A amplitude da grade de cada portador é menor que a amplitude da grade de fotoportadores geradas comuns aos dois portadores. Temos também a indicação de região com carga positiva e negativa. No caso ambipolar  $A_e = A_b$  e a neutralidade de cargas prevalece em toda região. 81

**Figura 4.7.** Uma ilustração física da distribuição dos buracos e dos elétrons na condição de estado estacionário na experiência da grade de portadores, quando um campo elétrico  $E_0$  é aplicado. Temos também as regiões com excesso de carga positiva e negativa.

81

**Figura 5.1.** Sistema experimental para medida de SSPG. O feixe do *laser* de He-Ne é dividido em dois feixes pelo divisor de feixe (DF),  $I_1$  e  $I_2$  que são feitos coincidirem na amostra pelos espelhos  $M_1$  e  $M_2$ . O feixe 2 é atenuado por um filtro neutro (FN) e "chopeado". O plano de polarização do feixe 1 pode ser rodado de  $\pi/2$  usando uma lâmina  $\lambda/2$  (2 Rombo de Fresnel) O *lock-in* mede pequenas mudanças na fotocorrente devido à modulação do feixe 2, para o caso de interferência ( $\lambda/2$  na posição neutra), e para o caso de não interferência ( $\lambda/2$  na posição ativa). O ângulo  $\delta$  pode ser mudado variando-se a posição dos espelhos  $M_1$  e  $M_2$ , temos como exemplo duas posições,  $\delta$  e  $\delta'$ .

91

**Figura 5.2.** Vista esquemática da alimentação elétrica (fonte DC) e leitura via *lock-in*. O *chopper* fornece a referência ao *lock-in*, ao mesmo tempo que modula o feixe  $I_2$ . Temos também o ponto de incidência dos dois feixes de *laser*, onde eventualmente se interferem, criando uma grade de período  $\Lambda$ , perpendicular à direção  $x$ . Os dois contatos de alumínio tem em média 10 mm de altura por 3 mm de largura. A separação entre estes contatos varia em média de 0.2 a 1.0 mm.

93

**Figura 5.3.** Vista esquemática da seção transversal do trilho ótico e dos suportes padrões para os espelhos usado no sistema experimental da técnica SSPG.

94

**Figura 5.4.** Dependência experimental do valor de  $\beta$  em relação ao período da grade  $\Lambda$  dado pela Eq. (4.41), como descrito pelo procedimento experimental

apresentado no texto. Temos, (•) para contatos de alumínio e (+) para contatos de tinta prata, ambos com mesma separação de 0.75 mm e mesmo campo aplicado de  $E_0=133$  V/cm.

99

**Figura 5.5.** Dependência experimental do valor de  $\gamma_{\text{eff}}$  em relação a  $1/E_0$ , como sugerido pelo procedimento experimental apresentado no texto.

102

## LISTA DE TABELAS

- Tabela V.I.** Resultados experimentais típicos de uma medida para a determinação do comprimento de difusão usando como contato elétrico tinta prata. O erro médio estimado de cada variável é em média de 5 %. 97
- Tabela V.II.** Resultados experimentais típicos de uma medida para a determinação do comprimento de difusão usando como contato elétrico alumínio. O erro médio de cada variável é de 5 %. 98
- Tabela V.III.** Resultados experimentais do comportamento do filme de  $\alpha$ -Si:H GD-RF de 1  $\mu\text{m}$  de espessura, com relação ao campo elétrico. 98
- Tabela V.IV.** Resultados experimentais do comportamento do filme de  $\alpha$ -Si:H GD-RF de 1  $\mu\text{m}$  de espessura com relação a razão  $I_1/I_2$ . O campo aplicado foi de  $E_0=133$  V/cm. 100
- Tabela V.V.** Resultados experimentais mostrando a dependência do comprimento de difusão com a intensidade da luz. 101
- Tabela V.VI.** Resultados experimentais mostrando a dependência do comprimento de difusão  $L$  e os produtos mobilidade-tempo de vida dos portadores minoritários ( $\mu_p\tau_p^R$ ) e majoritários ( $\mu_n\tau_n^R$ ) com relação a intensidade de *laser* incidente. 103

## RESUMO

Apresentamos neste trabalho uma técnica nova e simples para medida de propriedades de transporte e de cinética de portadores em semicondutores isolantes fotocondutivos. Determinamos propriedades importantes como comprimento de difusão e produto mobilidade-tempo de vida dos portadores no silício amorfo hidrogenado ( $\alpha$ -Si:H).

Esta técnica baseia-se no efeito de uma grade de concentração de fotoportadores em estado estacionário, criado pela luz de um *laser*, na condutância de um semicondutor. Assim é possível determinar indiretamente as propriedades de transporte ou de cinética pela simples medida da fotocondutividade na presença de grade de fotoportadores em diferentes condições.

O  $\alpha$ -Si:H é um semicondutor relativamente novo que merece destaque devido a sua potencialidade para aplicação. Ele é um excelente material fotocondutor produzido na forma de filmes finos. É atualmente largamente utilizado em células solares, fotosensores de grande área e transistores de filme finos.

A sua obtenção, apesar de ser simples, envolve processos complexos e empíricos no processo de formação dos filmes. Portanto é vital o conhecimento das propriedades de transporte e cinética deste material como uma referência da qualidade do material produzido.

## ABSTRACT

In this work we present a new and simple technique to measure transport and kinetic properties in photoconductive insulator semiconductors. Important properties as diffusion length and mobility-lifetime product of hydrogenated amorphous silicon ( $\alpha$ -Si:H) was determined.

This technique is based on the effect of a steady-state photocarrier grating concentration in the semiconductor conductance created by laser light. It is possible to determine indirectly the transport and kinetic properties simply by measuring photoconductive in the presence of photocarrier grating under diferents condition.

The  $\alpha$ -Si:H is a relative new semiconductor with an outstanding potenciality for applications. It is an excellent photoconductor material produced in thin-film forms. Nowadays it has been used in large scale in solar cells, big area photosensor and thin-film transistor.

Although its production is simple, the formation process of the thin-films is complex and empirical. Therefore the value of the transport and kinetic properties of this material is essential as a reference of quality of the produced material.

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

É inegável que uma parte da revolução científica e tecnológica que presenciamos na segunda metade deste século deve-se ao desenvolvimento de uma nova classe de materiais possíveis de serem sintetizados pelo homem. No rol destes materiais junta-se com certeza os semicondutores, responsáveis pelo advento de dispositivos eletrônicos, que substituindo em quase todas as aplicações as válvulas, tornaram realidade o que algumas décadas atrás não passava de sonhos de um autor de ficção científica. Nos dias de hoje não é possível imaginar quase nada que não tenha alguma contribuição destes fatásticos materiais. Talvez o exemplo mais bem acabado da aplicação de dispositivos baseados em semicondutores seja o computador, cuja adaptação ao homem moderno muda a cada dia o comportamento de toda uma geração.

No entanto, não são apenas os computadores as principais aplicações dos semicondutores. Existe uma gama bastante ampla de materiais semicondutores com características próprias e variadas. Dependendo das propriedades e da relação "Custo-Benefício", estes materiais tem vocações próprias, permitindo que uma grande variedade diferente de semicondutores tenham aplicações. Sem contar que novos materiais estão surgindo a todo instante. Há situações, por exemplo, onde não são necessárias incríveis propriedades de mobilidade, como são os casos dos computadores, outras vezes são necessários grandes áreas ativas, como são os casos das células solares. As células solares, não necessitam que os semicondutores apresentem uma *performance* similar àqueles usados nos computadores. E no entanto, no mundo moderno de hoje, ansioso por uma solução para o grave problema energético que ao mesmo tempo não provoque danos ao meio ambiente, a solução via energia solar parece vir ao encontro das nossas necessidades.

Dentre os inúmeros materiais usados na fabricação de dispositivos fotovoltaicos, um em particular merece destaque pelo baixo custo de fabricação e possibilidade de ser obtido em grandes áreas. Trata-se do silício amorfo hidrogenado

( $\alpha$ -Si:H), a partir do qual já são fabricados hoje em dia uma série de dispositivos produzidos comercialmente. Mesmo apresentando propriedades de transporte não comparáveis ao seu similar cristalino, o conhecimento de tais propriedades é de fundamental importância para a fabricação de dispositivos baseados em tal material. Na relação das propriedades de transporte e cinética dos portadores, o comprimento de difusão ambipolar e o produto mobilidade-tempo de vida destacam-se sem dúvida dentre as propriedades cuja determinação precisa é útil tanto para caracterização do material quanto no projeto de dispositivos.

Assim, o objetivo desta Dissertação é contribuir para o entendimento de uma técnica recente de determinação de tais propriedades de transporte para o  $\alpha$ -Si:H. Como veremos, recentemente, Ritter e co-autores desenvolveram uma técnica em estado estacionário a partir da qual tornou-se possível determinar o comprimento de difusão ambipolar dos excessos de portadores no  $\alpha$ -Si:H. Esta técnica ficou conhecida como SSPG, ou *Steady State Photocarrier Grating*, e como o próprio nome sugere, a formação de uma grade de fotoportadores em estado estacionário. Análises mais profundas feitas a esta técnica tornaram possível medir também o produto mobilidade-tempo de vida para os portadores em excesso presentes no  $\alpha$ -Si:H.

Temos o Cap. II dedicado a uma revisão geral sobre propriedades de semicondutores, o enunciado das relações de transporte fundamentais dos semicondutores cristalinos auxilia para uma boa compreensão do assunto.

No Cap. III olhamos com atenção para o  $\alpha$ -Si:H, o semicondutor objeto de nosso estudo. Neste capítulo discutimos as propriedades mais importantes e rapidamente descrevemos os métodos de preparação mais usados e suas influências sobre as propriedades finais dos filmes.

As técnicas de determinação do comprimento de difusão para o  $\alpha$ -Si:H são descritas no Cap. IV, fazemos um retrospecto de várias técnicas existentes e em particular dissecamos a técnica conhecida como SSPG.

No Cap. V apresentamos os resultados por nós obtidos no sistema experimental montado em nosso laboratório. Nele também fazemos uma discussão profunda dos

parâmetros envolvidos na determinação precisa das propriedades de transporte do  $\alpha$ -Si:H.

Por fim, no Cap. VI apresentamos nossas conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

O Apêndice I destaca outras atividades desenvolvidas paralelamente ao desenvolvimento da técnica SSPG, para caracterização tanto do  $\alpha$ -Si:H quanto outros materiais semicondutores como o silício poroso por exemplo. Neste apêndice também temos as participações em conferência e os artigos publicados.

Acreditamos que esta Dissertação seja uma boa contribuição aos laboratórios nacionais que estejam interessados em determinar propriedades de transporte de materiais isolantes fotocondutivos, que são o objetivo maior da técnica SSPG.

## CAPÍTULO II

### CONSIDERAÇÕES GERAIS

#### II.1. Introdução

Neste capítulo faremos uma revisão básica dos principais conceitos envolvidos no estudo dos semicondutores. Particularmente enfatizamos os conceitos relacionados aos mecanismos de transporte, que é o assunto central desta dissertação. Apesar de ser uma teoria desenvolvida essencialmente para semicondutores cristalino, ela é muito útil para familiarização dos conceitos envolvidos.

Na Seq. II.2. fazemos um breve resumo sobre a Teoria de Bandas em semicondutores, na qual está assentada toda a base dos semicondutores cristalinos. Na Seq. II.3. discutimos rapidamente o conceito de massa efetiva e sua importância em semicondutores. Na Seq. II.4. diferenciamos os semicondutores intrínsecos dos extrínsecos. Baseado na Teoria de Bandas, na Seq. II.5. escrevemos a densidade de portadores para todos os tipos de semicondutores. A seguir, na Seq. II.6. indicamos como é efetuado o cálculo do Nível de Fermi em um semicondutor. A Seq. II.7. é dedicada ao estudo da dinâmica do transporte de portadores no semicondutor. Na Seq. II.8. discutimos o efeito da absorção luminosa em um semicondutor e as origens da fotocondutividade. Finalmente, a Seq. II.9. é dedicada ao estudo da Equação da Continuidade aplicada aos semicondutores, e aí definimos o conceito de comprimento de difusão.

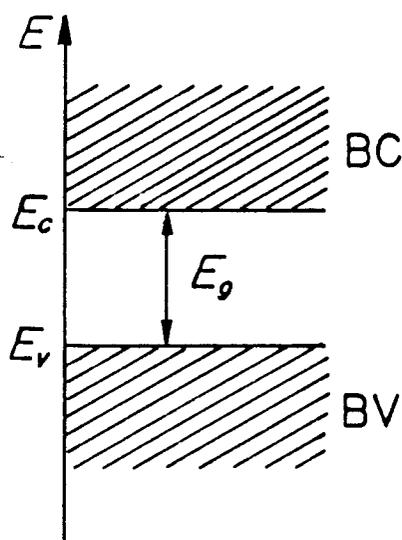
#### II.2. Teoria de Banda dos Semicondutores

Apesar do sucesso do modelo de elétrons livres principalmente devido à sua simplicidade, ele apresenta várias limitações por não incluir a natureza periódica de uma rede cristalina, característica básica de um semicondutor cristalino. Levando-se

em conta a interação elétron-rede, surgiu a Teoria de Banda para sólidos [1]-[6]. As bandas de energia são formadas quando os átomos livres condensam para formar o sólido cristalino, rearranjando-se regularmente numa estrutura tridimensional. A Teoria de Bloch da Mecânica Quântica mostra a formação das bandas de energia a partir dos níveis atômicos  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , etc, dos átomos livres [1]. Na presença de centros da rede, a energia dos elétrons adquire a forma  $E(k)$ , onde  $k$  é número de onda no espaço de *momentum*. Os elétrons vão ocupando os estados mais baixos de energia, seguindo o Princípio de Exclusão de Pauli, até o Nível de Fermi. O Nível de Fermi é a posição mais elevada de ocupação dos elétrons a 0 Kelvin. Como apenas os elétrons na borda do Nível de Fermi serão mais afetados por excitações externas, estes elétrons são os que participam efetivamente no processo de condução. Assim o estudo de propriedades eletrônicas ou óticas restringem-se apenas à última banda preenchida de elétrons (que no semicondutores caracterizam-se por estarem completamente preenchidas a 0 K, por isto os elétrons desta banda não participam da condução) e à primeira banda não preenchida de elétrons (que por ter estados livres, permite a condução). Estas bandas são chamadas respectivamente de BANDA DE VALÊNCIA (BV) e BANDA DE CONDUÇÃO (BC). As ocupações destes níveis são governadas pela localização do Nível de Fermi e pela função estatística de Fermi-Dirac. Entre estas duas bandas há uma região de ocupação proibida, que denominamos *gap*, e a diferença de energia que separa estas duas bandas denominamos *gap* de energia,  $E_g$ . Esquemáticamente, é possível desenhar a estrutura de bandas em um semicondutor como mostrado na Fig. 2.1..

Os semicondutores caracterizam-se principalmente por apresentarem *gap* de energia não muito elevado, geralmente em torno de alguns elétron-volts [1], e quatro ligações covalentes (que em princípio caracterizam os isolantes), do tipo hibridização  $sp^3$ . Esta análise simples leva aos grupos de semicondutores que podem existir, como o grupo formado pelos elementos da coluna IV da tabela periódica (silício e germânio), o grupo formado pelos elementos das colunas III e V (semicondutores III-V; arseneto de gálio - GaAs, e antimoneto de índio - InSb) e mais raramente o grupo formado pelos elementos da coluna II e VI, onde as ligações começam a apresentar características de

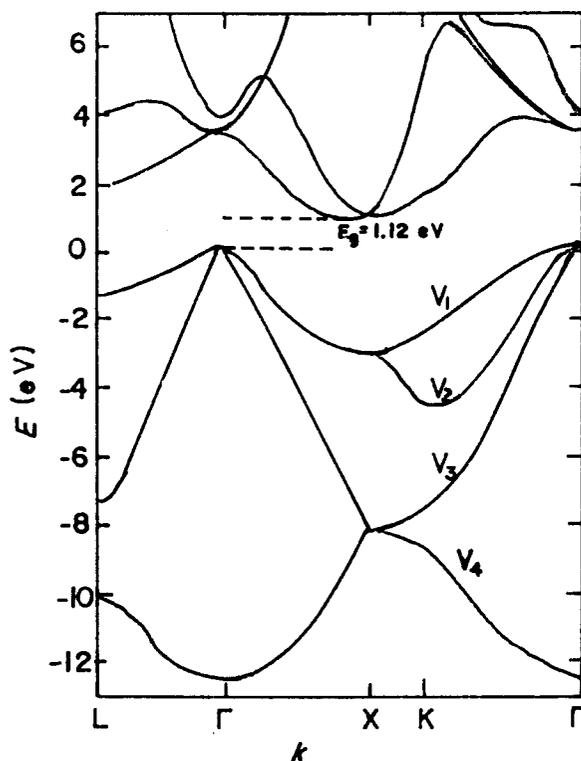
ligações iônicas (semicondutores II-VI; telureto de cádmio - CdTe, e sulfeto de cádmio - CdS) [4].



**Figura 2.1.** Esquema do diagrama de bandas, onde vemos a banda de valência BV, a banda de condução BC e o *gap* de energia  $E_g$ .

No silício cristalino, por exemplo, a estrutura de bandas no espaço  $\mathbf{k}$  é dada pela Fig. 2.2. na forma de zona reduzida [1]. As quatro bandas de menor energia estão totalmente preenchidas pelos elétrons de valência proveniente dos átomos de silício. São dois átomos de silício por célula unitária ou Primeira Zona de Brillouin, fornecendo um total de oito elétrons de ligação provenientes de um orbital  $2s$  e de três orbitais  $2p$ , que hibridizam para formar quatro orbitais simétricos tetraédricos  $sp^3$  que efetivamente fazem as ligações dos átomos de silício no cristal. Estes oito elétrons preenchem as quatro bandas inferiores, dois elétrons por banda, correspondentes aos dois *spins* dos elétrons. Há também mais bandas superiores vazias, que eventualmente podem receber elétrons. A menor diferença em energia entre a última banda preenchida (BV) e a primeira banda não preenchida (BC) é  $E_g = 1.12$  eV (a  $T = 300$  K) [4]. Observe que o mínimo da BV e o máximo da BC, ocorrem em posições diferentes da zona. Por isto o silício é dito ter *gap* indireto. O mesmo ocorre com o germânio que tem *gap* indireto com  $E_g = 0.67$  eV. No caso em que o mínimo da BC

ocorre na mesma posição da zona do máximo da BV, o semiconductor é dito ser de *gap* direto, como é o caso do GaAs com  $E_g = 1.4$  eV, InSb com  $E_g = 0.16$  eV e sulfeto de chumbo (PbS) com  $E_g = 0.37$  eV.



**Figura 2.2.** Estrutura de banda de energia do silício no espaço-k. As bandas  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  e  $V_4$  contêm oito elétrons de valência. O máximo da banda de valência ocorre em  $k = 0$  e o mínimo da banda de condução ocorre num ponto deslocado da zona, portanto temos um *gap* indireto de 1.12 eV na temperatura ambiente (300 K). Os símbolos  $\Gamma$ , X, K e L são pontos especiais da zona de Brillouin [4][7].

A Teoria de Bandas também é muito importante, para o estudo dos mecanismos de condução, por introduzir o conceito de portadores com cargas negativas (elétrons) e cargas positivas (buracos). Ambos os portadores podem participar efetivamente na condução elétrica.

### II.3. Massa efetiva dos portadores nos semicondutores

Considerando um elétron numa rede de potencial periódico, quando um campo elétrico ou magnético é aplicado, ele é acelerado como se tivesse uma massa efetiva  $m_e^*$  diferente da massa do elétron livre  $m_0$ . Isto é consequência do processo de interação elétron-rede. Suponha um elétron sujeito a uma banda parabólica cuja relação de energia como função do vetor de onda é  $E = E(k)$  é dado por

$$E(k) = E_0 + \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m_e^*} \quad (2.1)$$

onde  $h$  é a constante de Plank ( $4.136 \times 10^{-15}$  eV-s),  $E_0$  é energia do fundo da banda de condução,  $k$  é o vetor de onda ( $k = \pi n / Na$ , onde  $N$  é o número de átomos ao longo da direção  $\mathbf{k}$ ,  $a$  é a constante de rede ou distância entre os átomos do cristal, e  $n = 1, 2, \dots$ ,  $N$ , é um número inteiro). A massa efetiva do elétron pode ser obtida comparando esta energia com a relação a energia  $E(k)$  determinada pela cinética da velocidade de grupo de um pacote de onda do elétron

$$E(k) = E_0 + \frac{1}{2} \frac{d^2 E}{dk^2} k^2 + \text{termos de ordem superior} \quad (2.2)$$

assim obtemos

$$m_e^* = \frac{h^2}{4\pi^2 d^2 E / dk^2} \quad (2.3)$$

A massa efetiva está relacionada com a curvatura da banda. Quanto maior a concavidade da banda, maior é  $d^2 E / dk^2$ , e menor é a massa efetiva  $m_e^*$ . Considerando que  $E(k)$  é proporcional somente a  $k^2$  (banda parabólica) então a massa efetiva independe de  $k$  e é uma constante sobre toda a banda em questão. As massas efetivas dos elétrons num semicondutor valem normalmente uma fração da massa de um

elétron livre. O mesmo tratamento pode ser dado para obter as massas efetivas dos buracos).

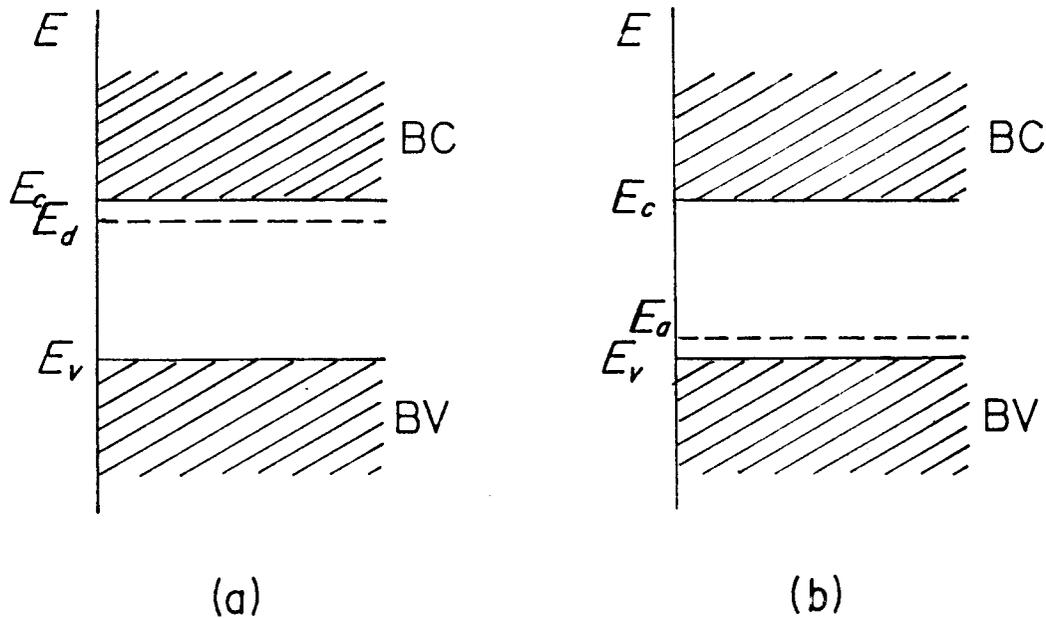
#### II.4. Semicondutores intrínsecos e extrínsecos

Um SEMICONDUTOR INTRÍNSECO tem a BV totalmente cheia e a BC totalmente vazia a temperatura de zero absoluto. Porém, dado que o *gap* de energia é da ordem de alguns elétron-volts, nas temperaturas ambiente ( $k_B T \approx 0.025$  eV) a função estatística de Fermi indica um pequeno número de portadores termicamente ativados, que cresce muito rapidamente com o aumento da temperatura. Só para ter uma idéia, no silício o número de elétrons excitado aumenta por um fator de um bilhão quando a temperatura dobra de 300 K para 600 K [1].

Uma forma de aumentar a condutividade dos semicondutores é pela adição de impurezas no mesmo, dando origem aos SEMICONDUTORES EXTRÍNSECOS. Os semicondutores extrínsecos caracterizam-se basicamente por possuírem concentrações de elétrons e/ou de buracos deliberadamente controlados pela adição dessas impurezas. Por exemplo, se introduzirmos substitucionalmente (que não destroi a estrutura cristalina) o fósforo (elemento da coluna V da tabela periódica, cinco elétrons que podem fazer ligações) na rede cristalina do silício (elemento da coluna IV), haverá um elétron em excesso, na rede cristalina tetraédrica do semicondutor. Esse elétron estará fracamente ligado ao átomo de fósforo devido a efeitos de blindagem, ou seja, o elétron pode ser facilmente promovido para a banda de condução por uma simples excitação térmica (semelhante a um átomo de hidrogênio com raio de Bohr muito grande, ou energia de Rydberg muito pequeno)[4]. O fosforo é chamado de doador, e o semicondutor é dito dopado TIPO-N.

Da mesma forma, com a introdução de boro (elemento da coluna III) substitucionalmente na rede cristalina do silício, temos uma impureza que facilmente pode receber um elétron, ou seja, haverá por excitação térmica a promoção de um buraco na banda de valência. O boro é chamado de aceitador, e o semicondutor é dito dopado TIPO-P.

Agora é fácil entender porque que pela Teoria de Bandas, os elétrons das impurezas doadoras tem uma energia  $E_d$ , logo abaixo da energia da banda de condução (BC), e da mesma maneira, os buracos das impurezas aceitadoras estão num nível de energia  $E_a$ , logo acima da banda de valência (BV).



**Figura 2.3.** Diagrama de banda de um semicondutor tipo- $n$  (a) e tipo- $p$  (b). As impurezas doadoras localizam-se próximos à banda de condução e as impurezas aceitadoras localizam-se próximos à banda de valência.

Um outro tipo de semicondutor que pode ser produzido, é o compensado. Um SEMICONDUTOR COMPENSADO é um tipo de semicondutor extrínseco obtido pela superposição de uma dopagem anteriormente presente. Por exemplo, um semicondutor tipo- $p$  pode ser dopado fortemente com impurezas doadoras até que sua concentração supere a concentração das impurezas aceitadoras, ou seja, o semicondutor que era inicialmente tipo- $p$  agora tornou-se tipo- $n$ .

## II.5. Densidade de portadores

Os processos de condução nos semicondutores intrínsecos ocorrem devido aos portadores livres, ou seja, elétrons na banda de condução, e/ou buracos na banda de valência. Tendo isto em mente, calcula-se as densidades de portadores em suas respectivas bandas.

O número de elétrons que ocupa a banda de valência em temperaturas acima de 0 K, é dada por [1]-[6]

$$n = N_c f(E_c) \quad (2.4)$$

aqui  $N_c$  é a densidade de estados na banda de condução, dada por

$$N_c = 2 \left[ \frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} \quad (2.5)$$

e  $f(E_c)$  é a função de ocupação de Fermi-Dirac deste nível de energia, dada por

$$f(E_c) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E_c - E_f}{k_B T}\right]} \quad (2.6)$$

onde  $m_e^*$  é a massa efetiva do elétron na banda de condução,  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $8.6171 \times 10^{-5}$  eV/atom-K),  $T$  é a temperatura (K),  $h$  é a constante de Planck e  $E_f$  é a energia de Fermi (a energia em que a probabilidade de ocupação é 1/2 a 0 K).

Se um elétron é excitado da banda de valência, sua partida deixa um vazio nesta banda. O vazio tem carga oposta ao elétron, e é denominado buraco. A concentração de buracos na banda de valência é dado por

$$p = N_v [1 - f(E_v)] \quad (2.7)$$

aqui  $N_v$  é a densidade de estados na banda de valência, dada por

$$N_v = 2 \left[ \frac{2\pi m_b^* k_B T}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} \quad (2.8)$$

e  $f(E_v)$  é a função de ocupação de Fermi-Dirac para a banda de valência, dada por

$$f(E_v) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E_f - E_v}{k_B T}\right]} \quad (2.9)$$

onde  $m_b^*$  é a massa efetiva do buraco na banda de valência. Essas massas dependem do tipo de estrutura de banda do semiconductor particular.

Nos casos usuais em que o semiconductor encontra-se à temperatura ambiente,  $k_B T$  é de apenas alguns milielétron-volts, satisfazendo as seguintes condições

$$E_c - E_f \gg k_B T \quad (2.10-a)$$

$$E_f - E_v \gg k_B T \quad (2.10-b)$$

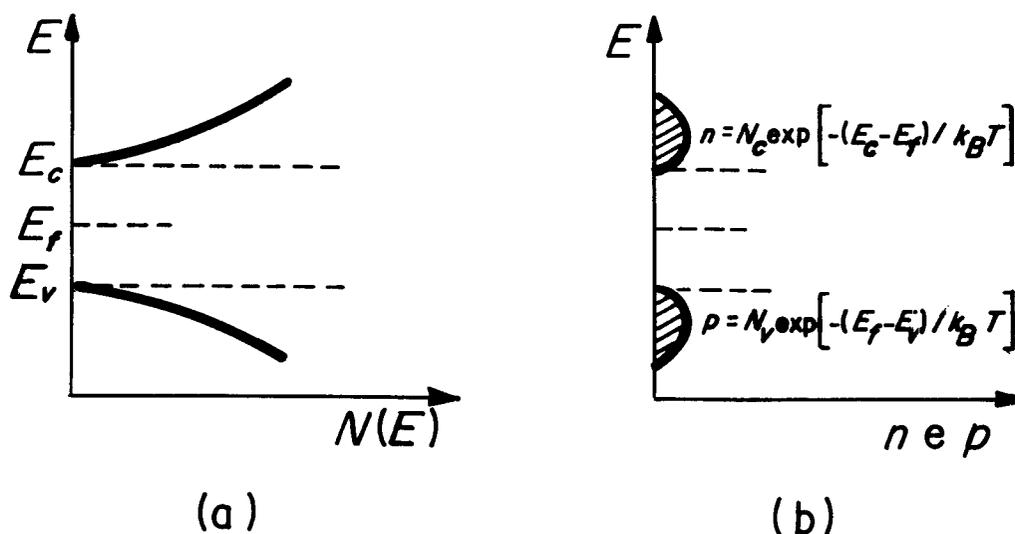
as expressões de Fermi-Dirac podem ser aproximadas pela expressões de Maxwell-Boltzmann, ou seja, as expressões de densidade dos portadores simplificam-se para

$$n = N_c \exp\left[-\frac{(E_c - E_f)}{k_B T}\right] \quad (2.11-a)$$

$$p = N_v \exp\left[-\frac{(E_f - E_v)}{k_B T}\right] \quad (2.11-b)$$

As concentrações em equilíbrio térmico, são governadas por uma relação geral conhecida como Lei de Ação das Massas. Obtemos esta relação multiplicando  $n$  por  $p$

$$np = N_c N_v \exp\left[-\frac{(E_c - E_v)}{k_B T}\right] = N_c N_v \exp\left[-\frac{E_g}{k_B T}\right] = n_i^2 \quad (2.12-b)$$



**Figura 2.4.** Diagrama esquemático da densidade de estados permitidos (a) e concentração de portadores num semiconductor intrínseco (b) [5].

aqui  $E_c - E_v$  é a separação entre a banda de condução e a banda de valência, e é justamente o *gap* de energia  $E_g$ . O produto  $np$  também é dado por uma constante  $n_i^2$  na situação de equilíbrio, que está relacionado com o semiconductor e sua temperatura;  $n_i$  é chamado de densidade intrínseca de portadores.

Para o caso dos semicondutores extrínsecos também é possível determinar as densidade dos portadores. Considere-se um semiconductor tipo- $n$  com concentração  $N_d$  de impurezas doadoras, e  $N_a = 0$  de impurezas aceitadoras. Devido à temperatura todas as impurezas doadoras estão ionizadas, ou seja, para preservar a neutralidade elétrica do material, o total de cargas negativas (elétrons termicamente ativados) devem ser iguais ao total de cargas positivas (buracos na BV e impurezas doadoras ionizadas positivamente  $N_d^+$ )

$$n_n = N_d^+ + p_n \quad (2.13)$$

onde o subíndice  $n$  indica o semiconductor tipo- $n$ . Levando-se em conta que o semiconductor se encontra em equilíbrio, ou seja,  $n_n p_n = n_i^2 = n_p p_p$ , e que as contribuições principais para as concentrações de elétrons na BC sejam devidas às impurezas, temos

$$n_n \cong N_d \quad (2.14-a)$$

$$p_n \cong \frac{n_i^2}{N_d} \ll n_n \quad (2.14-b)$$

Ocorre uma situação análoga para o caso de semicondutores tipo- $p$  com concentração  $N_a$  de impurezas aceitadoras. A solução final aproximada fica sendo

$$p_p \cong N_a \quad (2.15-a)$$

$$n_p \cong \frac{n_i^2}{N_a} \ll p_p \quad (2.15-b)$$

onde o subíndice  $p$  indica um semiconductor tipo- $p$ .

### II.3.1. Nível de Fermi num semiconductor

Num semiconductor intrínseco, que não contém nenhuma impureza elétrica ativa,  $n = p = n_i$ , o Nível de Fermi é então dado por [1]-[6][9]

$$E_f = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \left[ \frac{N_v}{N_c} \right] \quad (2.16)$$

O Nível de Fermi deve localizar-se no ponto médio da banda proibida, caso  $N_c = N_v$ .

As Eqs (2.11-a) e (2.11-b) também são válidas para os semicondutores extrínsecos; assim, para o caso de semicondutores tipo- $n$

$$N_n \cong N_d = N_c \exp\left[-\frac{(E_c - E_f)}{k_B T}\right] \quad (2.17)$$

e assim

$$E_f \cong E_c - k_B T \ln\left(\frac{N_c}{N_d}\right) \quad (2.18)$$

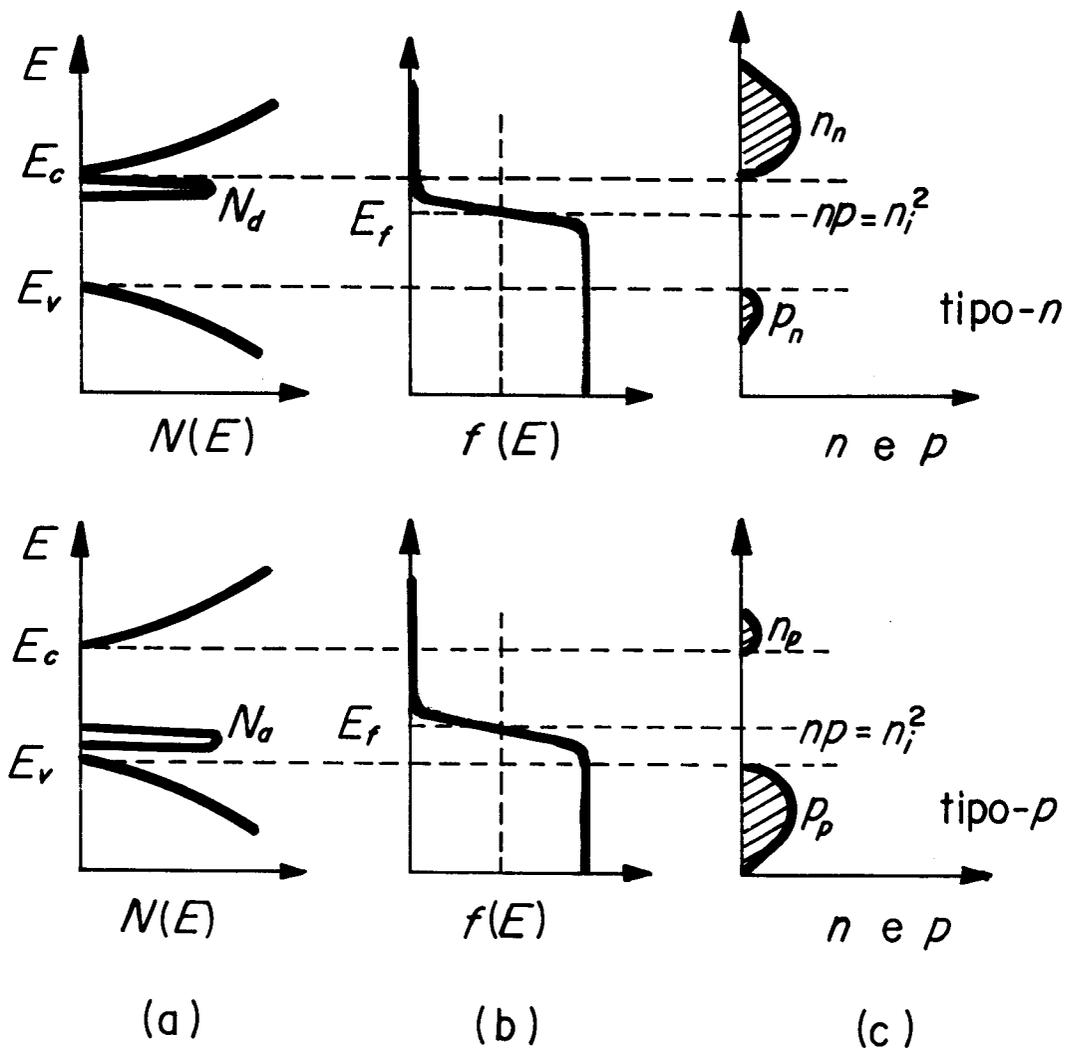


Figura 2.5. Diagrama esquemático da densidade de estados (a), do nível de Fermi (b) e da concentração de portadores (c) para os semicondutores extrínsecos [5]

Analogamente para o caso de um semicondutor tipo-*p*

$$E_f \cong E_v + k_B T \ln\left(\frac{N_v}{N_a}\right) \quad (2.19)$$

Por estes resultados é possível observar que, com o aumento das concentrações das impurezas  $N_a$  e  $N_d$ , o Nível de Fermi aproxima-se da banda de valência e da banda de condução, respectivamente.

## II.7. Movimento dos portadores

### II.7.1. Portadores minoritários e majoritários

Intuitivamente já mencionamos as definições de portadores majoritários e minoritários. Num semicondutor tipo-*n* os portadores majoritários são os elétrons cuja concentração é dada por  $n_n$  enquanto os portadores minoritários são os buracos cuja concentração é dada por  $p_n$ . Num semicondutor tipo-*p* os portadores majoritários são os buracos cuja concentração é dada por  $p_p$ , enquanto os portadores minoritários são os elétrons cuja concentração é dada por  $n_p$ .

A física dos portadores minoritários é muito importante para o estudo dos semicondutores. São os portadores minoritários que vão determinar as principais propriedades de transporte de um semicondutor [9].

### II.7.2. Dinâmica dos portadores

Elétrons e buracos movem em suas respectivas bandas como partículas livres. Num cristal semicondutor, os movimentos dos portadores caracterizam-se por poucos

fenômenos de espalhamento (colisões com defeitos, por exemplo), e baixos valores das massas efetivas dos portadores.

Pelo equilíbrio termodinâmico, a energia cinética dos elétrons é igual a energia térmica dos átomos ou íons que perfazem o cristal

$$\frac{1}{2} m_e^* \langle v \rangle^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.20)$$

aqui  $v$  é a velocidade térmica randômica dos elétrons,  $k_B$  é a constante de Boltzmann, e  $T$  é a temperatura absoluta. Esta equação fornece uma idéia dos altos valores que os elétrons chegam na temperatura ambiente ( $v \approx 10^7$  cm/s). Os elétrons viajam em linha reta até colidirem com um defeito. Os defeitos podem ser impurezas atômicas ou vibrações da rede (fônons). Devido à temperatura, os elétrons adquirem movimentos randômicos, e colidem sucessivamente em vários defeitos. Não haverá nenhum transporte efetivo de carga devido ao processo ser completamente randômico.

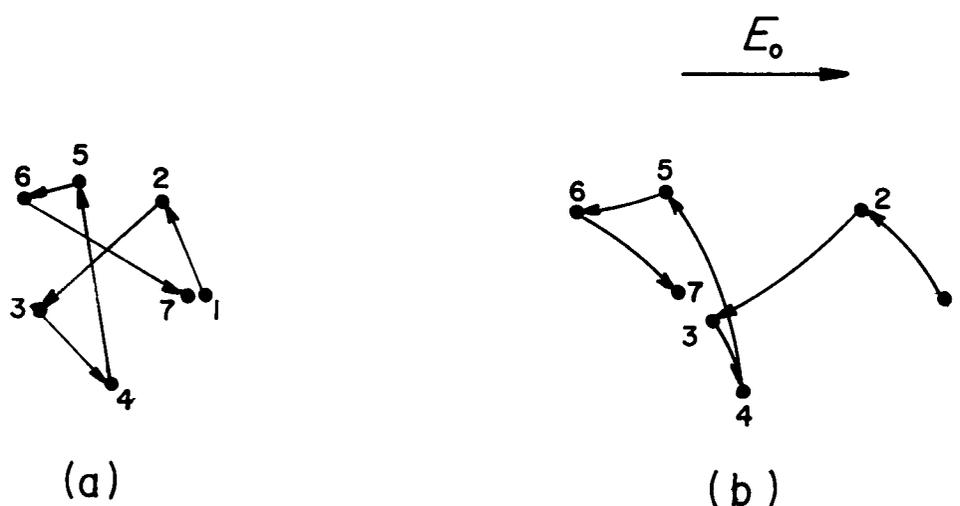
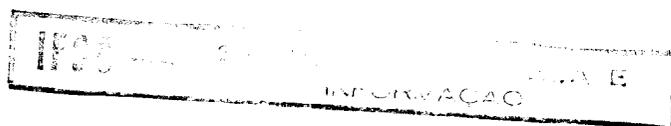


Figura 2.6. Ilustração do movimento dos elétrons, sem campo (a) e com campo elétrico (b) [3].

Se um campo elétrico for aplicado, haverá uma componente de ARRASTE ou DERIVA (*drift*) dos elétrons ao longo do campo aplicado, sobreposto ao movimento randômico. Da mesma forma ocorre colisão, mas agora o elétron adquire velocidade



oposta à direção do campo. A velocidade por unidade de campo elétrico é chamado de MOBILIDADE ( $\mu$ ).

Uma teoria simples mostra que a velocidade média de deriva nesta situação pode ser escrito como

$$\mathbf{v}_d = \frac{q\tau}{2m^*} \mathbf{E} = \mu \mathbf{E} \quad (2.21)$$

aqui  $\mathbf{v}_d$  é a velocidade de deriva,  $\tau$  é tempo médio entre as colisões,  $m_e^*$  é a massa efetiva do elétron, e  $\mu$  é definido como mobilidade ( $\text{cm}^2/\text{V-s}$ ).

O tempo médio de colisão  $\tau$  é usado para descrever o efeito de vários mecanismos de espalhamento [6]. Assim,  $1/\tau$  é a probabilidade por segundo de espalhamento ou de colisão, e no processo exemplificado acima tem-se

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{impureza}}} + \frac{1}{\tau_{\text{fônons}}} \quad (2.22)$$

Medidas experimentais indicam que, enquanto os espalhamento por impurezas determinam a mobilidade a baixa temperatura, o espalhamento por fônons determinam a mobilidade para altas temperaturas.

A densidade de corrente produzida pela deriva de elétrons quando na presença de campo elétrico aplicado é dada por

$$\mathbf{J}_n = qn\mathbf{v}_d = qn\mu_n \mathbf{E} \quad (2.23)$$

aqui  $q$  é a carga do elétron,  $\mathbf{v}_d$  é a velocidade de deriva,  $n$  é a densidade de elétrons livres por centímetro cúbico, e  $\mu_n$  é a mobilidade do elétron na rede. A densidade de corrente de deriva dos buracos é determinado de maneira similar, e é dada por

$$\mathbf{J}_p = qp\mu_p\mathbf{E} \quad (2.24)$$

aqui  $p$  é a densidade de buracos livres por centímetro cúbico, e  $\mu_p$  é a mobilidade do buraco na rede. A densidade de corrente total devido a deriva é a soma das duas contribuições acima.

Se há um gradiente de concentração de portadores de um ponto a outro do espaço de um semiconductor, existe uma tendência natural de seus movimentos, de tal forma a igualar as concentrações. Um portador particular (elétron ou buraco) difundirá com uma rapidez que depende sobretudo de sua difusibilidade. Este fenômeno conhecido como difusão, advém exclusivamente das Leis de Probabilidade.

A corrente de difusão de elétrons e de buracos, pode ser obtida da Lei de Fick, e é expressa como

$$\mathbf{J}_n = qD_n\nabla n \quad (2.25-a)$$

$$\mathbf{J}_p = -qD_p\nabla p \quad (2.25-b)$$

onde o sinal negativo implícito indica um movimento contrário ao aumento de concentração. As constantes  $D_n$  e  $D_p$  são chamadas de coeficiente de difusão,  $n$  e  $p$  são as densidades de cargas do elétron e do buraco, respectivamente.

Considerando o caso em que os portadores obedecem a uma estatística não degenerada, a relação entre o coeficiente de difusão  $D$  e a mobilidade  $\mu$  é dado pela relação de Einstein

$$D_n = \frac{kT}{q}\mu_n \quad (2.26-a)$$

$$D_p = \frac{kT}{q}\mu_p \quad (2.26-b)$$

Quando portadores são gerados por fontes externas como excitação ótica, aquecimento térmico ou por meio de junções, temos INJEÇÃO ELETRÔNICA. Neste caso a condição de equilíbrio ( $pn=n_i^2$ ) dentro do cristal não é mais válida.

Caso a injeção de portadores não seja alta o suficiente para alterar a concentração inicial de portadores majoritários, temos uma injeção de baixo nível. Mesmo a injeção sendo de baixo nível, ela pode alterar consideravelmente a concentração dos portadores minoritários. Os portadores minoritários injetados são denominados de EXCESSO DE PORTADORES. O excesso significa portadores introduzidos a mais, no qual o valor da densidade destes portadores torna-se temporariamente diferente do valor no equilíbrio.

Ao mesmo tempo que ocorre injeção de portadores, a todo instante haverá também um processo de perda de portadores. A este processo de perda damos o nome de RECOMBINAÇÃO. No equilíbrio, a geração e a recombinação, mantém a concentração de portadores constante.

Existem dois mecanismos pelos quais os portadores recombina-se, recombinações radiativas e não radiativas; cada um destes processos possuem tempos de vida  $\tau$  (inverso da probabilidade de recombinação) característicos. O inverso do tempo de vida total é dado por [6]

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_r} \quad (2.27)$$

onde  $\tau_{nr}$  e  $\tau_r$  são respectivamente os tempos de vida do processo não radiativo e do processo radiativo.

O tempo de vida de um portador num dado semiconductor dependerá da cinética e dos modos de recombinação, seja ela recombinação direta (conhecida com processo de recombinação banda a banda) ou recombinação envolvendo estados intermediários ou armadilhas (*traps*); as armadilhas podem ser rasas (estados perto da BC ou BV), profundas (estado no meio do *gap*) ou superficiais (estados na superfície do material). Em semicondutores com *gap* de energia direto, a recombinação direta de um elétron

com um buraco com mesmo vetor de onda produzindo um fóton é um processo de alta probabilidade, e é frequentemente o processo dominante que determina o tempo de vida dos portadores. Em semicondutores com *gap* de energia indireto, a recombinação direta de um elétron com um buraco com vetores de onda diferentes deve envolver um fônon. Sendo este um processo de três corpos, a recombinação direta dos portadores, com emissão de um fóton e a participação de um fônon para conservar o vetor de onda, é um processo de baixa probabilidade de ocorrência. Por isto o processo dominante que determina o tempo de vida em semicondutores com *gap* indireto é dado pelo estado intermediário ou armadilha. A cinética do processo de recombinação por meio de armadilhas é muito complexo e exige uma série de suposições e aproximações. Existe uma série de diferentes modelos que tentam explicar os mecanismos de recombinação, especialmente no que diz respeito ao estados envolvidos no processo.

A conclusão importante desta discussão é que o tempo de vida dos portadores é maior em semicondutores com *gap* indireto, e a introdução de impurezas ou de níveis de energia permitidos no meio do *gap* nestes materiais (que atuam como centro de recombinação) diminuem significativamente o tempo de vida dos portadores [3].

A física de injeção dos portadores minoritários é muito importante por ser o tipo de injeção que ocorre na maioria dos dispositivos semicondutores. Os fenômenos de transporte são regidos basicamente pelo comportamento destes portadores.

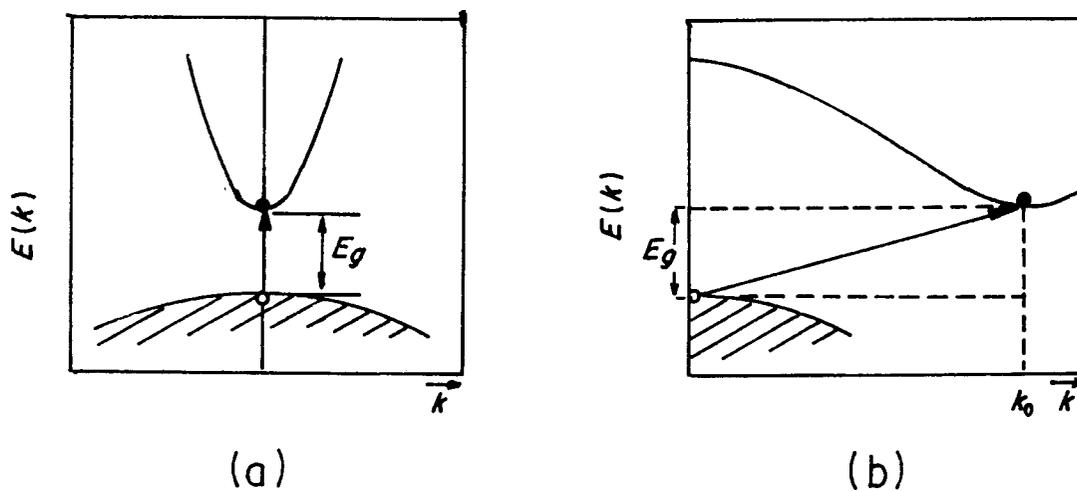
## **II.8. Absorção de fótons e fotocondutividade em semicondutores**

Um semicondutor a 0 K tem sua banda de condução (BC) completamente vazia e sua banda de valência (BV) completamente preenchida. No caso de um semicondutor com *gap* direto, quando um fóton de energia suficientemente maior que a energia do *gap*  $E_g$  é absorvido, há a excitação de um elétron da BV para a BC. Caso a energia do fóton seja menor que  $E_g$  não haverá excitação de um elétron. Este processo é chamado de ABSORÇÃO INTRÍNSECA. A absorção intrínseca produz um par elétron-buraco no semicondutor. Quando o semicondutor tem *gap* indireto, o processo de absorção de

um fóton é um pouco mais complicado, pois exige também a absorção de um ou mais fônons com um certo vetor de onda e uma certa energia.

Enquanto a transição direta é um processo de dois corpos (fóton e elétron), a transição indireta é um processo de três corpos (fóton, elétron e fônon). Assim, num material de transição indireta é esperado um coeficiente de absorção bem menor que num material de transição direta [1].

As impurezas em um semiconductor extrínseco encontram-se normalmente totalmente ionizadas à temperatura ambiente. Mas a 0 K, o elétron ou o buraco



**Figura 2.7.** (a) Absorção de um fóton de energia  $E_g = h\nu$  por um semiconductor de *gap* direto. (b) Absorção de um fóton por um semiconductor com *gap* indireto. A absorção de um fóton produz um elétron livre (•) na BC e um buraco livre (o) na BV. A energia do elétron  $E(k)$  é graficado em função do vetor de onda  $k$ . A BV cheia é mostrada hachurada.

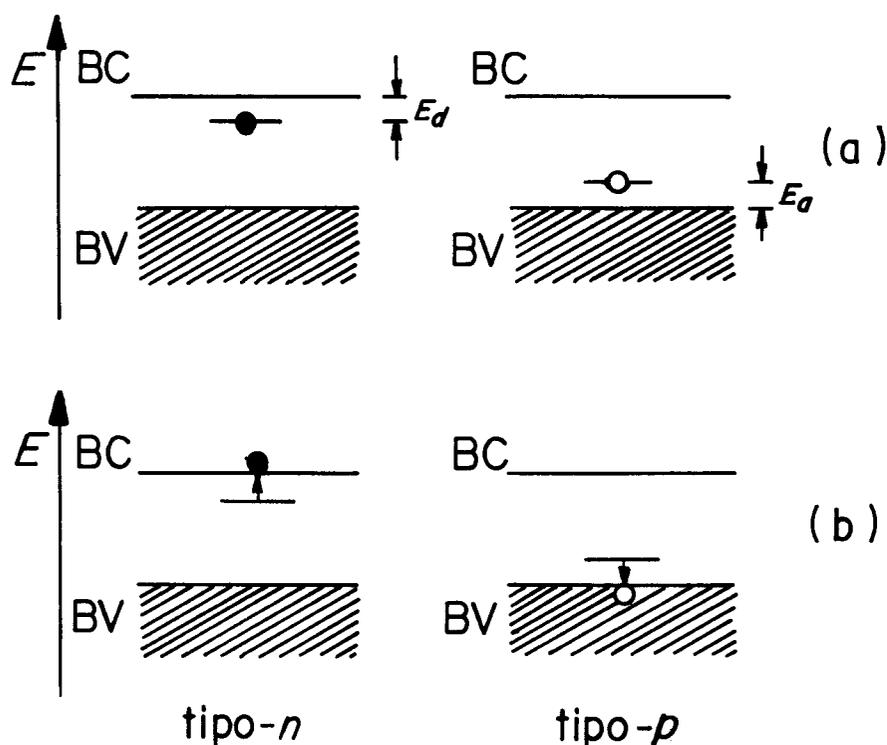
encontra-se ligado a impureza doadora ou aceitadora, respectivamente. Assim uma impureza poderá absorver um fóton e ionizar-se, promovendo um elétron na BC ou um buraco na BV. A este processo damos o nome de ABSORÇÃO EXTRÍNSECA [1].

Os portadores livres tem participações fundamentais para a importante propriedade de fotocondutividade. A fotocondutividade é a mudança da condutividade de um sólido quando é irradiado por luz. Os fótons incidentes produzem cargas livres (elétrons, buracos, ou ambos) aumentando a condutividade  $\sigma$  do sólido.

Por simplicidade considere apenas um tipo de portador, elétron, por exemplo [1]. Se os fótons incidentes produzirem uma densidade adicional de fotoportadores  $\Delta n$ , a fotocondutividade  $\Delta\sigma$  do sólido será

$$\Delta\sigma = q\mu(\Delta n) \quad (2.28)$$

onde  $q$  é a carga do elétron e  $\mu$  é a mobilidade do elétron.

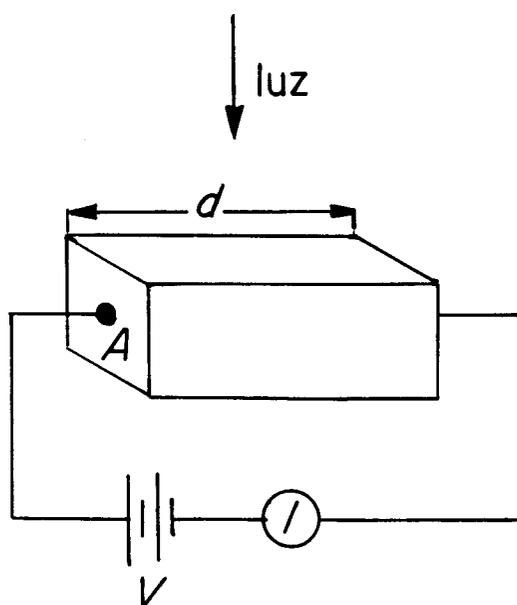


**Figura 2. 8.** Diagrama de banda de um semiconductor tipo- $n$  e tipo- $p$  mostrando; (a) o elétron e o buraco ligado as impurezas a 0 K; (b) o elétron e o buraco excitado da impureza para a BC e para a BV, respectivamente.  $E_d$  é a energia de ionização do doador e  $E_a$  é a energia de ionização do aceitador. A área hachurada representa estados cheios de elétrons e as energias de ionizações estão exageradas para melhor visualização.

Se um campo elétrico é aplicado numa amostra, como mostra a Fig. 2.9., observa-se uma corrente  $I_l$  com luz, maior que a corrente  $I_d$  no escuro. Considerando que a amostra tem seção transversal  $A$  e comprimento  $d$ , um campo elétrico  $V/d$  é aplicado, e uma luz uniforme é irradiada sobre a amostra, ocorrendo assim a absorção de  $l$  fótons por segundo por unidade de volume. Os elétrons fotogerados atravessam

então a amostra devido ao campo elétrico. Define-se o ganho da fotocondutividade  $g$  [8] como a razão

$$g = \frac{\text{n}^\circ \text{ de cargas cruzando a amostra por segundo}}{\text{n}^\circ \text{ de fótons absorvidos por segundo}} \quad (2.29)$$



**Figura 2.9.** Arranjo experimental para observação da fotocondutividade. Numa amostra com seção de área transversal  $A$  é aplicado um campo elétrico  $V/d$  [1].

O incremento  $\Delta J$  na densidade de corrente, também chamado de densidade de fotocorrente, é

$$\Delta J = \Delta \sigma \frac{V}{d} = q\mu \Delta n \frac{V}{d} \quad (2.30)$$

e a fotocorrente é então  $\Delta I = A(\Delta J)$ , onde  $A$  é a área da seção transversal da amostra. O aumento da densidade de portadores é dado por

$$\Delta n = I\tau_e \quad (2.31)$$

onde  $\tau_e$  é o tempo de vida do elétron. Assim o número de elétrons atravessando a amostra por unidade de tempo é

$$\frac{\Delta I}{q} = \mu A \Delta n \frac{V}{d} = \mu A I \tau_e \frac{V}{d} \quad (2.32)$$

e o número de fótons absorvido por unidade de tempo é  $IAd$ , por causa do volume da amostra ser  $Ad$ . Substituindo estes resultados na relação de ganho  $g$ , tem-se

$$g = \mu \tau_e \frac{V}{d^2} \quad (2.33)$$

Como a velocidade de arraste do elétron é  $\mu(V/d)$ , e o tempo de trânsito  $\tau_t$  dos elétrons atravessarem a amostra deve ser

$$\tau_t = \frac{d}{\mu(V/d)} = \frac{d^2}{\mu V} \quad (2.34)$$

o ganho da fotocondutividade  $g$  é dado por

$$g = \frac{\tau_e}{\tau_t} \quad (2.35)$$

É possível ver pela Eq. (2.35) que, se o tempo de trânsito  $\tau_t$  é pequeno e o tempo de vida  $\tau_e$  é longo, muitos elétrons cruzarão a amostra durante um tempo de vida, dando um ganho de fotocondutividade maior que 1. Também contribui para a alta fotocondutividade um valor alto para a mobilidade  $\mu$  e um tempo de vida longo dos portadores.

## II.9. Equação da Continuidade

Para o estudo do comportamento dos portadores minoritários precisamos estudar a física básica da difusão. Temos a Equação da Continuidade [1]-[6], determinando o comportamento dos portadores

$$\frac{d\rho}{dt} + \frac{\nabla \cdot \mathbf{J}}{q} = 0 \quad (2.36)$$

aqui  $\rho$  é a densidade de carga,  $\mathbf{J}$  é a corrente de carga, e  $q$  é a carga eletrônica.

Num semiconductor podemos gerar excesso de portadores. Haverá também perdas de portadores devido a recombinação. Desta maneira a Equação da Continuidade fica sendo

$$\frac{d\rho}{dt} + \frac{\nabla \cdot \mathbf{J}}{q} = G - R \quad (2.37)$$

aqui  $G$  é taxa de geração de portadores, e  $R$  é a taxa de recombinação de portadores.

Considerando o caso unidimensional, e utilizando as correntes  $\mathbf{J}$  de difusão e de deriva, temos como Equação de Continuidade

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \mu E \frac{\partial \rho}{\partial x} + G - R \quad (2.38)$$

onde  $\rho$  é a densidade dos portadores minoritários em excesso

$$\rho = n - n_0 = \Delta n \quad (2.39-a)$$

$$\rho = p - p_0 = \Delta p \quad (2.39-b)$$

aqui  $n_0$  e  $p_0$  são as densidades no equilíbrio, e  $\Delta n$  e  $\Delta p$  são as densidades em excesso, para elétrons e buracos, respectivamente.

A razão da perda do excesso de portadores por recombinação no interior do material deve ser proporcional a concentração dos portadores, e pode ser resumida como sendo [3]

$$R = \frac{\rho}{\tau} \quad (2.40)$$

o que indica que a variação de portadores em excesso devido a recombinação é uma exponencial decrescente.

Assim, podemos escrever de maneira simples e linear as Equações de Continuidade para o excesso de portadores para elétrons e buracos no regime de injeção de baixo nível como sendo

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2} + \mu_n E \frac{\partial \Delta n}{\partial x} + G - \frac{\Delta n}{\tau_n} \quad (2.41-a)$$

$$\frac{\partial \Delta p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 \Delta p}{\partial x^2} - \mu_p E \frac{\partial \Delta p}{\partial x} + G - \frac{\Delta p}{\tau_p} \quad (2.41-b)$$

onde  $\tau_n$  e  $\tau_p$  são respectivamente os tempos de vida médio dos excesso de elétrons e de buracos nos semicondutores tipo-*p* e tipo-*n*.

A solução destas equações diferenciais fornece uma aproximação física correta da densidade de portadores como função do tempo e do espaço. As equações acima são resolvidas impondo as condições de contorno adequadas, relacionadas as considerações experimentais.

### II.9.1. Efeito da carga espacial

Por ora suponha que a injeção de portador é pequena (baixo nível), o que justifica a recombinação por uma exponencial decrescente e de que o campo elétrico  $E$  não é alterado pelo excesso de portadores [9].

Para um semicondutor extrinsecamente intrínseco, a neutralidade de carga total do semicondutor é mantida, visto que existe o mesmo número de portadores de ambos os sinais (elétrons e buracos); em semicondutores extrínsecos o mesmo continua verdadeiro pois apesar de um tipo de portador predominar, sua carga é compensada pela existência de íons de doadores ou aceitadores na rede cristalina. No caso de injeção de portadores porém, pode-se pensar que apesar de os portadores serem normalmente injetado em pares, devido ao seu movimento no cristal poder-se-ia ter cargas espaciais localizadas. Tal fato não ocorre pois, qualquer desvio da neutralidade que possa ocorrer numa determinada região cria imediatamente um campo elétrico que provocaria o rearranjo de portadores de forma a cancelar essa carga localizada. Assim nota-se que os portadores devem mover-se de uma mesma maneira, de forma a garantir que nunca haja um desequilíbrio de carga no semicondutor. Chega-se assim a uma contradição: desenvolveu-se duas equações de continuidade que, apesar de terem formas parecidas são claramente diferentes, já que os coeficientes no caso de buracos são diferentes dos coeficientes associados aos elétrons.

A contradição é resolvida matematicamente acoplando-se as duas equações e impondo que a carga espacial seja nula sempre. O resultado é uma equação única chamada de EQUAÇÃO AMBIPOLAR DE DIFUSÃO. Essa equação mostra um resultado a primeira vista estranho: ela é muito parecida com a Equação de Continuidade do portador minoritário, que vale então para ambos os portadores. Dessa forma, em um semicondutor do tipo- $n$  submetido a uma injeção em baixo nível, ambos os portadores movem-se de acordo com a equação de continuidade dos buracos. Num semicondutor extrínseco do tipo- $p$ , a equação válida é referente aos elétrons. Os portadores que são realmente injetados são os portadores minoritários, já que os portadores majoritários tem sua concentração praticamente inalterada. Dessa forma, o movimento dos portadores em excesso é realmente o dos portadores minoritários; os majoritários simplesmente limitam-se a reorganizarem-se espacialmente de forma a manter a carga nula.

Outro fenômeno importante que pode ocorrer trata-se da RELAXAÇÃO DIELÉTRICA. Suponha que a neutralidade de carga nem sempre seja verdadeira, isto

é, que uma carga positiva na rede possa criar um campo elétrico que poderá atrair um elétron, e o campo existirá até a carga ser neutralizada dando um campo médio zero. Certas variações locais podem ocorrer, especialmente com procesos de difusão. Pela teoria eletromagnética usando a Equação de Gauss, as características elétricas do material e a Equação de Continuidade, chega-se a um tempo característico do excesso de portadores denominado de TEMPO DE RELAXAÇÃO DIELÉTRICA ( $\tau_d = \epsilon/\sigma$ ), onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica do material. Se uma densidade de carga em excesso é criada subitamente num material, ela será neutralizada numa escala de tempo  $\tau_d$  pelo movimento das cargas móveis. Conhecido a constante dielétrica e a condutividade do material, podemos obter facilmente  $\tau_d$ . Esta propriedade implica que somente em materiais com alta condutividade é valido a afirmação sobre a neutralidade de cargas.

### II.9.2. Comprimento de difusão dos portadores minoritários

Numa região livre de campo elétrico podemos escrever a Equação de Continuidade para o excesso de elétrons e buracos, num semiconductor tipo-*p* e tipo-*n* como sendo, respectivamente

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2} + G - \frac{\Delta n}{\tau_n} \quad (2.42-a)$$

$$\frac{\partial \Delta p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 \Delta p}{\partial x^2} + G - \frac{\Delta p}{\tau_p} \quad (2.42-b)$$

A solução destas equações diferenciais fornece a densidade de portadores minoritários como função do tempo e do espaço [6].

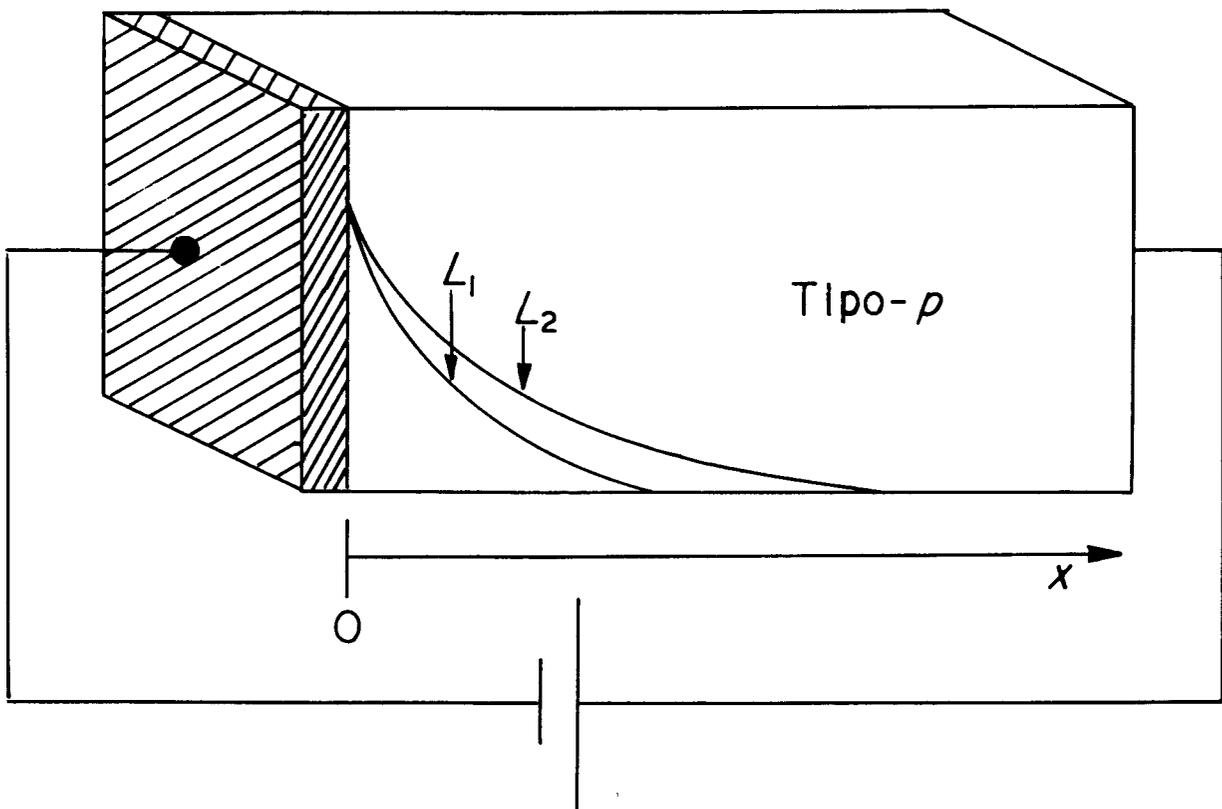
Considere um exemplo específico de injeção em estado estacionário de elétrons, considerado o portador minoritário neste exemplo, em um semiconductor cristalino tipo-*p*. Os elétrons são injetados de tal forma que  $\Delta n(0,t) = \text{constante}$  e na condição de estado estacionário ( $\partial \Delta n / \partial t = 0$ ). Considerando que a dimensão da amostra é infinita, ou seja,  $\Delta n(x \rightarrow \infty) = 0$ ; temos

$$D_n \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2} - \frac{\Delta n}{\tau_n} = 0 \quad (2.43)$$

e cuja solução é

$$\Delta n = A e^{-\frac{x}{\sqrt{D_n \tau_n}}} + B e^{\frac{x}{\sqrt{D_n \tau_n}}} = A e^{-\frac{x}{\sqrt{D_n \tau_n}}} \quad (2.44)$$

pois  $B=0$  devido a  $\Delta n(\infty) = 0$ . A quantidade  $\sqrt{D_n \tau_n}$  é chamado de COMPRIMENTO DE DIFUSÃO dos elétrons (portador minoritário)  $L_n$ . O comprimento de difusão é a distância média que os portadores minoritários difundem antes de recombinarem-se. O comprimento de difusão dos portadores minoritários tem influência fundamental no desempenho dos dispositivos semicondutores, principalmente nos dispositivos bipolares. A Fig. 2.10. mostra o perfil de densidade dos portadores minoritários.



**Figura 2.10.** Semicondutor tipo- $p$  sujeito a uma injeção de elétrons em estado estacionário na direção  $x$ . Temos o perfil de densidade  $\Delta n$  no caso de dois comprimentos de difusão  $L_1$  e  $L_2$  [6].

## CAPÍTULO III

### SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO

#### III.1. Introdução

O silício amorfo hidrogenado ( $\alpha$ -Si:H) é um semicondutor relativamente novo que tem despertado muito interesse científico e tecnológico [10][11]. O silício amorfo ( $\alpha$ -Si) sem hidrogênio apresenta um grande número de defeitos na sua estrutura e conseqüentemente muitos estados permitidos no meio do *gap*. Nos materiais amorfos há uma distorção inevitável das ligações. Esta desordem intrínseca do material pode ser expressa em termos dos ângulos de ligações e dos desvios dos comprimentos das ligações. O  $\alpha$ -Si apresenta também defeitos específicos ou defeitos locais, como o caso das ligações insaturadas (*dangling bonds*) e impurezas no meio da rede de silício. Devido a existência de um grande número desses defeitos, o  $\alpha$ -Si não apresenta propriedades opto-eletrônicas que permitem sua ampla aplicação a nível de dispositivo eletrônicos. Em compensação, o  $\alpha$ -Si:H tem como qualidade um número bem menor de defeitos quando comparado com o  $\alpha$ -Si, apresentando assim melhores qualidades opto-eletrônicas. Uma de suas principais qualidades está na sua alta fotocondutividade, fato atribuído ao baixo número de defeitos devido remoção de ligações insaturadas com a introdução de hidrogênio na rede [12][13].

Em contraste com o silício cristalino ( $c$ -Si), que apresenta estrutura tetraédrica do tipo do diamante e é caracterizado pela ordem periódica de seus átomos; o  $\alpha$ -Si:H por ser amorfo, apresenta apenas periodicidade de curto alcance (apenas algumas ligações atômicas) e uma estrutura relativamente tensionada [14].

Os materiais amorfos são normalmente depositados na forma de filmes finos a partir da fase de vapor de seus constituintes, em substratos adequados. Devido a característica desse processo envolvendo a fase vapor, há a possibilidade de deposição em grande áreas e em superfícies irregulares, rígidas ou flexíveis. O gasto de energia e de material para produção de semicondutores na forma de filmes finos (na ordem de

alguns microns) é significativamente menor que um similar cristalino, principalmente no que diz respeito a grandes áreas ativas e a temperatura de obtenção.

Devido a baixa temperatura de produção, as estruturas amorfas, apesar de serem estáveis, formam-se em condições de não-equilíbrio termodinâmico. Assim suas estruturas são muito sensíveis a mudanças, devido a ação de agentes externos, como calor, luz ou campo elétrico; muitas dessas alterações são até reversíveis permitindo a exploração dessa propriedade como meio para armazenamento de dados [15].

Com o avanço das técnicas de produção do  $\alpha$ -Si:H, em 1976 Spear e LeComber [16], assinalaram a possibilidade de dopagem tipo- $n$  e tipo- $p$  deste material. A descoberta da possibilidade de dopagens eletrônicas substitucional do  $\alpha$ -Si:H deu um grande impulso no estudo de propriedades fundamentais desse material, uma vez que assegura seu amplo uso em dispositivos eletrônicos. Não demorou muito para que a primeira célula solar usando o  $\alpha$ -Si:H fosse fabricada [17]. A possibilidade de dopagem eletrônica foi atribuído principalmente a redução dos números de defeitos na rede amorfa e conseqüente diminuição do número de estados indesejados no meio do *gap*.

Uma das principais limitações do  $\alpha$ -Si:H (e são dos sólidos amorfos em geral) refere-se às baixas mobilidades dos portadores; este fato limita o uso do  $\alpha$ -Si:H onde o desempenho do dispositivo em velocidade não seja essencial. Em situações em que a fator velocidade não é fundamental, o  $\alpha$ -Si:H por possuir outras qualidades, como seu alto coeficiente de absorção da luz visível, seu *gap* ótico ajustável ou de ser um isolante com alta fotocondutividade, é atualmente largamente utilizado em dispositivos com grandes áreas ativas, como células solares, filmes fotosensíveis para receptores de câmaras vidicon e eletro-fotocopiadoras, transistor de filmes finos para endereçamento de telas de TVs, etc. O aumento do desempenho dos dispositivos que usam como base o  $\alpha$ -Si:H envolve a necessidade de melhorar as propriedades de transporte dos portadores neste material.

Um outro defeito que o  $\alpha$ -Si:H apresenta é a degradação intrínseca das propriedades elétricas quando exposta a radiação luminosa ou quando é sujeito a injeção de portadores [18], conhecido como Efeito Staebler-Wronski [19]. Observa-se

também que, apesar da dopagem já ser feita rotineiramente com fósforo e boro, este é um processo pouco eficiente e que resulta em filmes com baixas qualidades eletrônicas. A solução destes problemas envolve a melhora dos sistemas de deposição e o avanços nas técnicas de caracterização.

Dentre as várias técnicas que permitem a deposição de  $\alpha$ -Si:H, destacamos a técnica de decomposição química de vapor assistido por plasma (CVD, *Chemical Vapor Deposition*), também conhecido como descarga luminescente (GD, *Glow Discharge*) do gás silano ( $\text{SiH}_4$ ). Esta técnica permite atualmente a obtenção dos melhores filmes de  $\alpha$ -Si:H, principalmente por causa das condições de deposição como alto vácuo, que ocasiona baixo nível de contaminação por oxigênio e nitrogênio, por exemplo [20].

Neste capítulo faremos um estudo específico do  $\alpha$ -Si:H. Na Seq. III.2. daremos ênfase à estrutura eletrônica do  $\alpha$ -Si:H, sua origem e consequências. Baseados em sua estrutura eletrônica, na Seq. III.3. discutimos as propriedades ótica e eletrônicas do  $\alpha$ -Si:H, dando especial atenção à fotocondutividade. Na Seq. III.4. fazemos uma breve revisão sobre as técnicas usadas na preparação de filmes finos de  $\alpha$ -Si:H e suas influências sobre as propriedades finais de tais filmes. Por fim, na Seq. III.5. descrevemos sucintamente as principais técnicas de caracterização usadas para determinar as propriedades do plasma de silano e dos filmes de  $\alpha$ -Si:H.

### **III. 2. Estrutura eletrônica do silício amorfo hidrogenado**

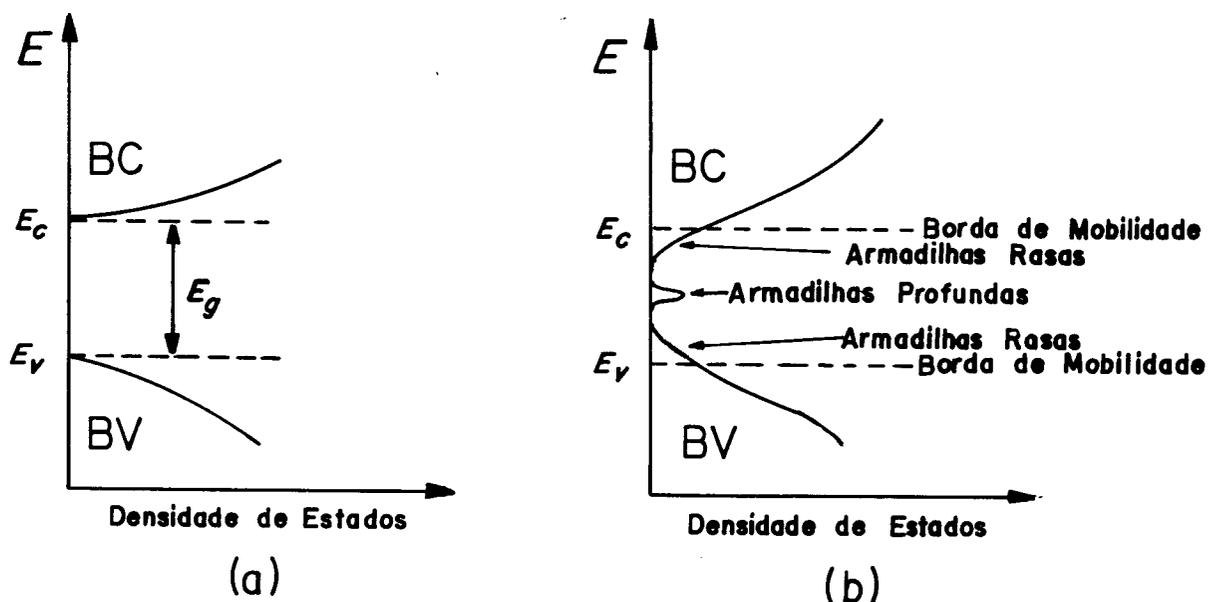
Um material cristalino tem suas propriedades eletrônicas e óticas bem determinadas pela Teoria de Bandas já mencionadas no Cap. II. No caso dos materiais amorfos, as propriedades eletrônicas similares aos que os semicondutores cristalinos apresentam são melhores entendidas a partir da natureza química das ligações envolvidas no material, pois não há mais a periodicidade estrutural, que é o fundamento da Teoria de Bloch. Assim, o entendimento dessas propriedades no  $\alpha$ -Si:H exige um tratamento teórico diferente daquele apresentado no caso do silício cristalino [1][21].

O silício, como já vimos, possui quatro elétrons na última camada eletrônica, que no átomo isolado, estão emparelhados nos orbitais  $s$  e  $p$ . Quando aproximamos um átomo do outro, a condição energeticamente favorável para que ocorra ligação é que um orbital  $s$  e três orbitais  $p$  hibridizem para formarem quatro orbitais simétricos tetraédricos  $sp^3$ . Assim, na interação de dois orbitais  $sp^3$  de dois átomos diferentes, surgem dois novos orbitais os quais são denominados orbitais ligantes (menor energia) e antiligantes (maior energia). Cada orbital pode acomodar dois elétrons com  $spins$  opostos, ou seja, conforme acrescentamos mais átomos na rede amorfa, os dois elétrons de cada ligação vão ocupando preferencialmente o orbital ligante, que tende a ficar preenchido, enquanto o orbital antiligante fica vazio. Com a interação entre os orbitais ligante e antiligante dos vários átomos, estes tendem a espalharem-se em duas bandas contínuas. As bandas formadas pelos orbitais ligantes e antiligantes são semelhantes às bandas de valência e de condução, respectivamente, da Teoria de Bandas dos semicondutores cristalinos.

Na Teoria de Bandas dos semicondutores cristalinos surge naturalmente uma região de energia proibida entre as bandas de valência e de condução conhecida como *gap*, cujas bordas são descontínuas, ou seja, as densidades de estados permitidos nas duas bandas terminam abruptamente; isto pode ser observado com clareza na Fig. 3.1.(a).. Já no caso do  $\alpha$ -Si:H, devido às distorções nas ligações (variação no comprimento e no ângulo das ligações), há também uma região que separa os orbitais ligante e antiligante, mas que apresenta uma densidade de estados permitidos considerável (ESTADOS NO *GAP*), que agem como centros de recombinação e de armadilhas de portadores. Esta região chamamos de *pseudogap* ou simplesmente *gap* ótico [22].

Além disso, uma das mais importantes características dos materiais amorfos semicondutores, são que as bordas da BV (orbital ligante) e da BC (orbital antiligante) passam a ser contínuas. Ou seja, as bordas passam a apresentar um número de estado permitidos na forma de cauda (ESTADOS NA CAUDA, *band tail states*), devido principalmente às distorções da rede (desvio dos ângulos e dos comprimentos das ligações), como mostra a Fig. 3.1.(b).. Os estados na cauda da banda tem normalmente

distribuição exponencial [21]. A existência do tensionamento da rede pode causar o problema de adesão para filmes espessos e podem até deteriorar certas propriedades eletrônicas [14].



**Figura 3.1.** Diagrama de densidade de estados em função da energia para o  $c$ -Si (a) e para o  $a$ -Si:H (b). Para o caso do  $a$ -Si:H temos densidades na cauda da banda e densidades no meio do  $gap$  ótico  $E_g$ .

Os estados que estão situados dentro do  $gap$  ótico são ESTADOS LOCALIZADOS e são oriundos das ligações insaturadas e das eventuais impurezas. Os estados localizados podem ser profundos (no meio do  $gap$ ) ou rasos (na caudas da bandas, abaixo da borda de mobilidade). Nestes estados localizados, os portadores podem apenas movimentarem-se numa distância menor que raio atômico e somente para temperaturas diferentes de 0 K; este movimento é feito por meio de saltos (*hopping*) de um sítio para outro, dando assim um valor muito baixo para a mobilidade  $\mu$ . Os estados que estão fora do  $gap$  ótico e acima da borda de mobilidade são ESTADOS EXTENDIDOS. O movimento dos portadores que ocorrem nos estados estendidos são semelhantes aos que ocorrem nos semicondutores cristalinos. Mas como há um processo de espalhamento muito grande, e um fenômeno constante de armadilhamento dos portadores nos estados localizados, a mobilidade dos portadores é muito menor comparado com a de um semicondutor cristalino.

A densidade de estados no meio do *gap* ótico e as densidades de estados nas caudas das bandas, essencialmente determinam as principais propriedades eletrônicas e óticas dos semicondutores amorfos. Um bom material caracteriza-se por baixas densidades de estados no meio do *gap*.

### III. 3. Propriedades óticas e eletrônicas do silício amorfo hidrogenado

Como as regras de conservação de vetor de onda  $k$  estão ausentes no  $a$ -Si:H, temos uma grande diferença das propriedades de absorção ótica com relação ao silício cristalino ( $c$ -Si), especialmente na região de luz visível ou próxima do valor do *gap* de energia, na faixa de 1 a 3 eV. No  $c$ -Si, as excitações com energias em torno do valor do *gap*, envolvem transições entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC), por meio de uma transição indireta, já que o  $c$ -Si tem *gap* indireto. Para manter a conservação do vetor de onda, esta transição envolve a vibração da rede (fônons), resultando assim numa absorção fraca. Já no  $a$ -Si:H, uma absorção muito forte começa para os fótons com energia acima do valor do *gap* ótico, e continua aumentando fortemente até energias em torno de 3 eV. Conseqüentemente, 1  $\mu\text{m}$  de  $a$ -Si:H absorve tanto quanto 50  $\mu\text{m}$  de  $c$ -Si, na região do espectro solar [10].

#### III.3.1. Fotocondutividade

A fotocondutividade do  $a$ -Si:H, uma das principais características deste semicondutor, não foi ainda totalmente entendida por causa da complexidade dos processos de transporte envolvidos. Considera-se que o mecanismo completo de fotocondutividade no  $a$ -Si:H envolve basicamente três processos: a geração de portadores, o transporte dos portadores livres e recombinação dos portadores gerados [23].

Para os sólidos amorfos, a geração de pares elétrons-buracos por fontes externas, constitui na absorção de um fóton com energia maior que o *gap* ótico, possibilitando que os elétrons atravessem a banda proibida (*gap* ótico), da cauda da

banda de valência (BV) altamente densa, para a cauda da banda de condução (BC), também altamente densa. Um processo similar deve ocorrer com os buracos, só que em sentido oposto.

Não há um consenso a respeito do mecanismo predominante responsável pela condução. Não se sabe se ocorre nos estados estendidos por elétrons delocalizados (semelhante a condução na BC nos semicondutores cristalinos), ou se ocorre por saltos (*hopping*) nos estados da cauda das bandas (borda de mobilidade). É conhecido também que dependendo do contato utilizado para a injeção de cargas, ocorre a FOTOCONDUTIVIDADE SECUNDÁRIA no caso de contatos ôhmicos, ou a FOTOCONDUTIVIDADE PRIMÁRIA quando os contatos não suprem todas as necessidades de corrente para o processo de fotocondução [23].

Os processos de recombinação podem ser divididos em recombinação propriamente dos elétrons com os buracos, ou no armadilhamento (*trapping*) ou captura de portadores. No processo de armadilhamento, os elétrons ou buracos fazem transições de um estado condutor para um estado não condutor; neste caso, eventualmente será recombinação se o estado em que um elétron cair contiver um buraco. A recombinação pode ser dividida em quatro principais categorias: (1) recombinação bimolecular direta de um elétron na BC com um buraco na BV, (2) recombinação nos estados da cauda, que é o processo na qual um elétron da cauda da BC de alta densidade se recombina com um buraco na cauda da BV de alta densidade, (3) recombinação monomolecular através de uma armadilha ou centro de recombinação (*dangling bonds*, por exemplo), e (4) recombinação na superfície.

A recombinação por armadilhas é o mais estudado. O modelo mais usado consiste na recombinação Shockley-Read [24]. Esta teoria é bem geral e pode ser aplicado em um largo espectro de temperatura e intensidade de luz contanto que apenas um tipo de armadilha domine.

Vamos agora analisar a dependência da fotocondutividade do  $\alpha$ -Si:H com relação a intensidade de luz incidente. Como um excesso da condutividade  $\Delta\sigma$  aparece no  $\alpha$ -Si:H quando ele é exposto a luz com energia acima do *gap* ótico, ou seja, a

densidade de carga  $n_0$  e  $p_0$  no equilíbrio térmico são aumentados significativamente, temos [25]

$$\Delta\sigma = q(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p) \quad (3.1)$$

onde  $q$  é a carga eletrônica,  $\mu_n$  e  $\mu_p$  são respectivamente as mobilidades do elétron e do buraco, e a densidades do excesso de elétrons é dada por

$$\Delta n = G\tau_n \quad (3.2)$$

e dos buracos por

$$\Delta p = G\tau_p \quad (3.3)$$

onde  $\tau_n$  e  $\tau_p$  são os tempos de vida dos elétrons e dos buracos respectivamente, e  $G$  é a taxa de geração dos portadores, isto é, o número de portadores que são gerados por unidade de volume e unidade de tempo. A taxa de geração  $G$  depende da eficiência quântica  $\eta$  de absorção de um fóton e geração de pares elétron-buraco.

Considere um modelo simples de semiconductor com apenas um tipo de centro de recombinação. Se um excesso de densidade de elétrons  $\Delta n$  aparece por excitação luminosa, assumindo que trata-se de um semiconductor intrínseco,  $n_0 = p_0$ , e que a neutralidade de carga seja mantida,  $\Delta n = \Delta p$ , tem-se [26]

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = G - [C_n N_r (n_0 + \Delta n) - C_n n_0^2] \quad (3.4)$$

onde  $n_0$  é densidade térmica de carga,  $C_n$  é o coeficiente de captura, ou seja, o produto da seção transversal de captura dos elétrons livres pela recombinação e a velocidade térmica média, e  $N_r$  é a concentração do centro de recombinação. No estado estacionário  $d(\Delta n)/dt = 0$  e  $N_r = (n_0 + \Delta n)$ , e assim

$$G = C_n(\Delta n^2 + 2n_0\Delta n) \quad (3.5)$$

A relação acima permite determinar dois regimes de comportamento da fotocondutividade  $\sigma (\propto \Delta n)$  com a intensidade da luz  $I (\propto G)$ ; assim, no regime de  $n_0 \gg \Delta n$

$$\Delta n = \frac{G}{2C_n n_0} \Rightarrow \gamma = 1 \quad (\text{monomolecular}) \quad (3.6)$$

e no regime de  $n_0 \ll \Delta n$

$$\Delta n = \left( \frac{G}{C_n} \right)^{1/2} \Rightarrow \gamma = 1/2 \quad (\text{bimolecular}) \quad (3.7)$$

Normalmente o comportamento dos semicondutores fotocondutivos como o  $\alpha$ -Si:H tem uma dependência intermediária aos casos puramente monomolecular e bimolecular ( $0.5 \leq \gamma \leq 1$ ). Os melhores filmes são aqueles que tem um fator  $\gamma$  próximo de 0.5, indicando que a contribuição dos portadores termicamente gerado na condutividade é muito pequeno. O valor de  $\gamma$  é facilmente obtido, pois é o coeficiente angular de um gráfico do logaritmo da variação da fotocondutividade com relação ao logaritmo da intensidade de luz.

#### **III.4. Produção de filmes de silício amorfo hidrogenado pela técnica de descarga luminescente**

A técnica de descarga luminescente [27] - [29] é atualmente muito utilizada na produção comercial de filmes finos de  $\alpha$ -Si:H de boa qualidade. Ela consiste basicamente na decomposição das ligações do silano ( $\text{SiH}_4$ ) em radicais reativos por

meio de indução eletromagnética, e conseqüente formação de um plasma do gás a baixa pressão. A descarga luminescente é sustentada por processos de colisões inelásticas de elétrons. Os elétrons adquirem energia do campo elétrico após sucessivas colisões elásticas com as moléculas do gás, até atingirem valores suficientemente altos para quebrar as ligações das moléculas do gás numa colisão. No caso do plasma de silano, os processos inelásticos de impacto das moléculas de  $\text{SiH}_4$  com os elétrons, levam a formação de espécies reativas neutras, como  $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}$ , e  $\text{H}_2$ , e espécies ionizadas, como  $\text{SiH}^+$ ,  $\text{SiH}_2^+$ ,  $\text{SiH}_3^+$ , entre outros [30].

A técnica de descarga luminescente permite a produção de filmes finos de  $\alpha$ -Si:H dopados tipo- $n$  e tipo- $p$ , respectivamente através da diluição de fosfina ( $\text{PH}_3$ ) e de diborana ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) simultaneamente com o  $\text{SiH}_4$  durante o crescimento do filme.

O campo eletromagnético utilizados para acelerar os elétrons, podem ser do tipo corrente contínua (DC), rádio frequência (RF), micro-onda ou simplesmente corrente alternada de baixa frequência (AC). Todavia, a RF é o mais usado, e a frequência utilizada é de 13.56 MHz; este valor de frequência é permitida pelas autoridades internacionais de comunicação. O nome descarga luminescente vem da emissão de luz visível durante a excitação.

Há basicamente quatro estágios para a formação do filme de  $\alpha$ -Si:H da descarga luminescente do silano [31]. O primeiro estágio consiste na reação entre os elétrons e o silano, resultando numa mistura de íons e radicais livres. O segundo estágio consiste no transporte dessas espécies para a superfície do substrato, o qual é acompanhado por multiplas reações secundárias, como reação íon-molécula, fóton-molécula, etc. O terceiro estágio constitui a reação entre os ions e os radicais livres ou sua adsorção na superfície do substrato. Por último, ocorre um processo em que estas espécies ou os produtos de reações vão se fundindo para crescer o filme, ou são reemitidos da superfície para a fase gasosa.

Os métodos de deposição usando decomposição da forma gasosa assistido por plasma permite produzir filmes em temperaturas relativamente baixas, o que ocasiona uma incorporação suficiente de hidrogênio durante a deposição. Como já havíamos mencionado, a melhor qualidade do  $\alpha$ -Si:H com relação ao  $\alpha$ -Si é atribuído à redução

do número de defeitos no meio do *gap* devido a passivação das ligações insaturadas pelo hidrogênio; o átomo de hidrogênio tem alta mobilidade dentro do material e alta afinidade de ligação com o silício. As ligações insaturadas constituem centros de recombinações de elétrons, ou seja, limitam as propriedades eletrônicas do material.

O processo de deposição por descarga luminescente é altamente complexo. A otimização dos parâmetros de deposição é totalmente empírica. Como agravante, cada sistema experimental de deposição apresenta características próprias, ou seja, necessita de calibração específica. Por isso há muitos estudos para entender melhor os processos de deposição e seus efeitos nas propriedades estruturais, óticas e eletrônicas dos filmes produzidos [32].

Devido à complexidade do processo de deposição há muito estudos de métodos alternativos que possam melhorar a qualidade dos filmes de  $\alpha$ -Si:H ou ainda melhorar a taxa de deposição e a eficiência de dopagem, e ainda, o domínio da produção de diferentes ligas. O  $\alpha$ -Si:H quando "dopado" com carbono produz ao que chamamos de carбето de silício amorfo hidrogenado ( $\alpha$ -Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H) ou quando "dopado" com germânio produz ligas de silício-germânio amorfo hidrogenado ( $\alpha$ -Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>:H). Estas ligas são muito interessante sob o ponto de vista tecnológico pela possibilidade de alterar o *gap* ótico do material produzido conforme muda-se a proporção de um ou outro elemento. Enquanto a incorporação de carbono tende a aumentar o germânio tende a diminuir o *gap* ótico do  $\alpha$ -Si:H puro.

São vários os parâmetros que podem ser variados num sistema de deposição a plasma. Por exemplo, o tipo de câmara utilizado, a configuração dos eletrodos, a frequência de excitação do plasma, a densidade de potência excitadora, a temperatura do substrato, as concentrações, os fluxos e as pressões dos gases, etc.

Quanto ao tipo de câmara utilizada existem três classes principais: 1) um reator de câmara única [33], que tem a vantagem de ser muito simples, mas com o inconveniente do alto nível de contaminação, por ser aberta após cada deposição; 2) um reator com carregamento fechado (*load-lock*)[34] de uma câmara, que tem a vantagem da baixa contaminação devido a câmara de deposição sempre permanecer isolado do exterior, com o carregamento e a troca de amostra sendo feitos sob vácuo



por uma ante-câmara; e 3) um reator com multicâmara [35], que é constituído de uma série de câmaras interligadas por válvulas, cada câmara com a finalidade de depositar um material específico, um sistema ideal para produção em série, e com baixo nível de contaminação.

A geometria e os materiais utilizados como eletrodos também afetam nas propriedades dos filmes produzidos. A geometria utilizada é muito importante para efeitos de confinamento de plasma; é interessante o confinamento na região de deposição, para um melhor aproveitamento dos gases; por isto, a geometria influi na homogeneidade do plasma e no controle de colisões com o substrato. As formas mais comuns são reatores do tipo capacitor com placas paralelas, de dois (diodos) ou três (triodos) eletrodos. O espaçamento entre os eletrodos também afeta as propriedades do filme produzido, principalmente porque os radicais tem tempos de vida diferentes, e por isto, dependendo da distância entre a região na qual é produzido o plasma e o substrato, haverá a deposição predominante de uma dada espécie de radical [36].

A tensão nos eletrodos e a densidade de potência do plasma vão influir na taxa de decomposição do silano e da intensidade do bombardeio no substrato e, conseqüentemente, na taxa de deposição e concentração de hidrogênio incorporado. Normalmente a deposição é feita com a intensidade mínima para manter o plasma aceso.

A temperatura do substrato também influi na taxa de deposição e na incorporação de hidrogênio. A incorporação de hidrogênio cai muito rapidamente com o aumento da temperatura [37][38], diminuindo o *gap* ótico [39]. Temperaturas de deposição muito altas ( $T \gg 550$  °C) induzem a formação de filmes policristalinos.

A concentração, a pressão e o fluxos dos gases são variáveis bastante complexas que influem significativamente nas propriedades dos filmes. Resultados experimentais indicam que uma alta concentração de silano [40], com pressões de deposições não muito altas ( $P \ll 1$  torr)[41] para se evitar polimerização e sob condição de altos fluxos [42] são as melhores condições para produção de bons filmes com alta taxa de crescimento.

A frequência de excitação do plasma mais utilizada, consiste na radio-frequência (RF), mas não há nenhuma evidência conclusiva a respeito de qual frequência produz os melhores filmes. Acredita-se que a RF com frequência acima de 1 MHz é interessante no ponto de vista da manutenção contínua da descarga. Também tem a característica dos íons permanecerem parados, devido a sua massa elevada, e apenas os elétrons oscilarem com o campo [27]. Com o uso de campos AC de baixa frequência temos uma descarga intermitente e com alta taxa de bombardeio (tanto de íons quanto de elétrons) sobre o substrato. O resultados destas colisões sobre as propriedades do filme ainda são controversos.

#### **III.4.1. Sistema de deposição de filmes finos por descarga luminescente usando baixa frequência (60 Hz)**

Os sistemas de deposição por descarga luminescente mais usados comercialmente utilizam a rádio frequência (RF-13.56 MHz) como fonte excitadora do plasma. Todavia como não existe nenhuma restrição no uso de qualquer outro tipo de fonte para excitação do plasma, muitas técnicas alternativas de deposição têm sido estudadas com o intuito de reduzir a densidade de defeitos profundos, aumentar a estabilidade, aumentar a taxa de deposição ou ainda reduzir a temperatura de deposição. A frequência de excitação do plasma, por exemplo, foi alterado de 10 kHz até 50 MHz [43] e de 25 MHz até 150 MHz [44] - [46]. Mais recentemente resultados sugerem também a deposição de filmes de  $\alpha$ -Si:H com boas propriedades, com o uso de tensão AC-50 Hz [47] para excitação do plasma. O sistema que desenvolvemos para deposição de nossos filmes foi na linha destas técnicas alternativas. Desenvolvemos um sistema de descarga luminescente tipo triodo usando como frequência excitadora do plasma uma fonte de alta tensão AC-60 Hz. Em outras palavras, trata-se de sistema simples que exige pouco investimento em termos de geração do plasma, e ainda pouco estudado. Um estudo sistemático das condições de deposição foi feito e os resultados encontram-se publicados na literatura [48].

### III.4.2. Sistema experimental de deposição de filmes finos

Trata-se de um sistema de deposição por plasma semelhante aos tradicionais que utilizam rádio-frequência. O sistema desenvolvido é constituído basicamente de uma câmara de deposição feita em aço inoxidável, um sistema de vácuo, um sistema de alimentação de gases para deposição, um sistema de produção de plasma e um porta-substrato. A maior parte dos componentes usados no sistema de deposição foram totalmente construídas nas oficinas do Departamento de Física e Ciência dos Materiais (DFCM) do atual Instituto de Física de São Carlos (IFSC), inclusive a bomba difusora e o medidor de alto-vácuo. A Fig. 3.2. mostra o desenho esquemático, e a Fig. 3.3. mostra a vista geral do sistema experimental de deposição.

A câmara de deposição única possui duas janelas de vidro, para eventuais observações e estudos do plasma, e várias entradas padrões para conexões de vácuo (NW-CF, NW-KF) e conexões elétricas (*feedthrough*). Estas conexões permitem a instalação de medidores de vácuo (auto-vácuo tipo *Penning* e baixo-vácuo tipo manômetro capacitivo MKS Baratron 122A), de alimentação do aquecedor do porta-substrato, de termopar para medida da temperatura do substrato e de alimentação das grades para produção do plasma. Um sistema de elevador é utilizado para suspender toda a câmara, permitindo o acesso completo em todas as partes internas da câmara.

Um sistema de alto-vácuo (bomba mecânica rotativa Edward E2M28 mais bomba difusora) é usado para pré-vácuo e limpeza da câmara antes de uma deposição e o sistema de baixo vácuo (uma outra bomba mecânica Edward E2M28) usado apenas durante o processo de deposição para manter um fluxo contínuo de gases circulando.

O sistema de alimentação de gases é constituído pelos cilindros dos gases (silano  $\text{SiH}_4$ , metano  $\text{CH}_4$ , hidrogênio  $\text{H}_2$ , argônio Ar, fosfina  $\text{PH}_3$  e diborana  $\text{B}_2\text{H}_6$ ), pelas linhas de distribuição (que é constituída de tubos de aço inoxidável de 1/4 de polegada de diâmetro), dos controladores simples de fluxo (válvulas tipo agulha) e de uma pequena câmara para mistura dos gases que serão utilizados na deposição. Após passarem pela câmara de mistura os gases são injetados na câmara de deposição.

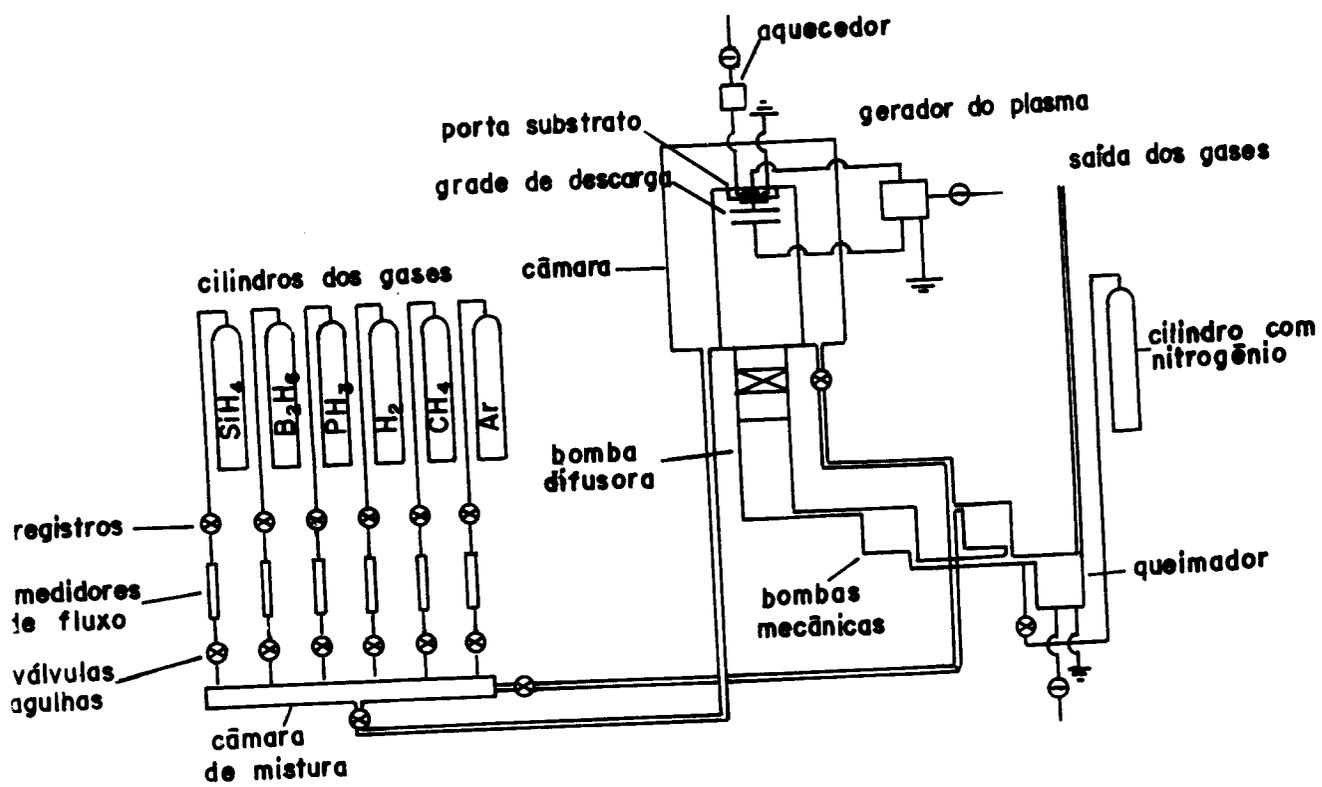


Figura 3.2. Vista esquemática do sistema experimental de deposição de filmes finos de  $\alpha$ -Si:H.

No interior da câmara de deposição temos o porta-substrato, construído em aço inoxidável, sustentado por quatro suportes devidamente isolados por teflon e disposta na forma invertida com relação a força de gravidade para que não haja acúmulo de sujeira por processo de decantação durante a deposição. O porta substrato, que pode ser aquecido até 400 °C por meio de uma resistência elétrica blindada para vácuo, é dotado de grampos especiais que permitem a fixação de amostras de diferentes formatos. A medida da temperatura é feito por um termopar de Cromel-Alumel, fixado junto ao corpo do porta-substrato. As amostras normalmente usadas são substrato de silício cristalino, com um centímetro quadrado de área, para espectroscopia no IR e vidros tipo Corning, com quatro centímetros quadrado de área, para medidas elétricas e medidas óticas na região da luz visível.

Para a produção do plasma utilizamos uma fonte de alta tensão AC-60 Hz (0-3000 V), que nada mais é que um transformador controlado por um "variac". A tensão é então aplicada em dois eletrodos circulares (22 cm de diâmetro) na forma de grade (matriz de furos) feito em aço inoxidável. As grades são sustentadas por quatro suportes metálicos e estão separados por dois centímetros um do outro por isolantes de teflon, formando um tipo de capacitor de placas paralelas. Daí a definição de plasma tipo capacitivo. Este sistema tem a vantagem de não exigir nenhum circuito casador de impedância para máxima transferência de potência, por utilizar baixa frequência (60 Hz). As tensões típicas utilizadas durante a deposição estão por volta de 400 V.

O porta-substrato é eletricamente aterrado e encontra-se a dois centímetros de uma das grades que gera o plasma, formando um sistema de descarga luminescente tipo triodo.

A mistura de gases, ao passar pela câmara de deposição e sofrer a descarga elétrica, eventualmente decompõe-se formando radicais. Enquanto partes desses radicais formados depositam-se na forma sólida, os demais radicais permanecem na forma gasosa. A fração da mistura que permaneceu na forma gasosa é então extraída pela bomba mecânica.

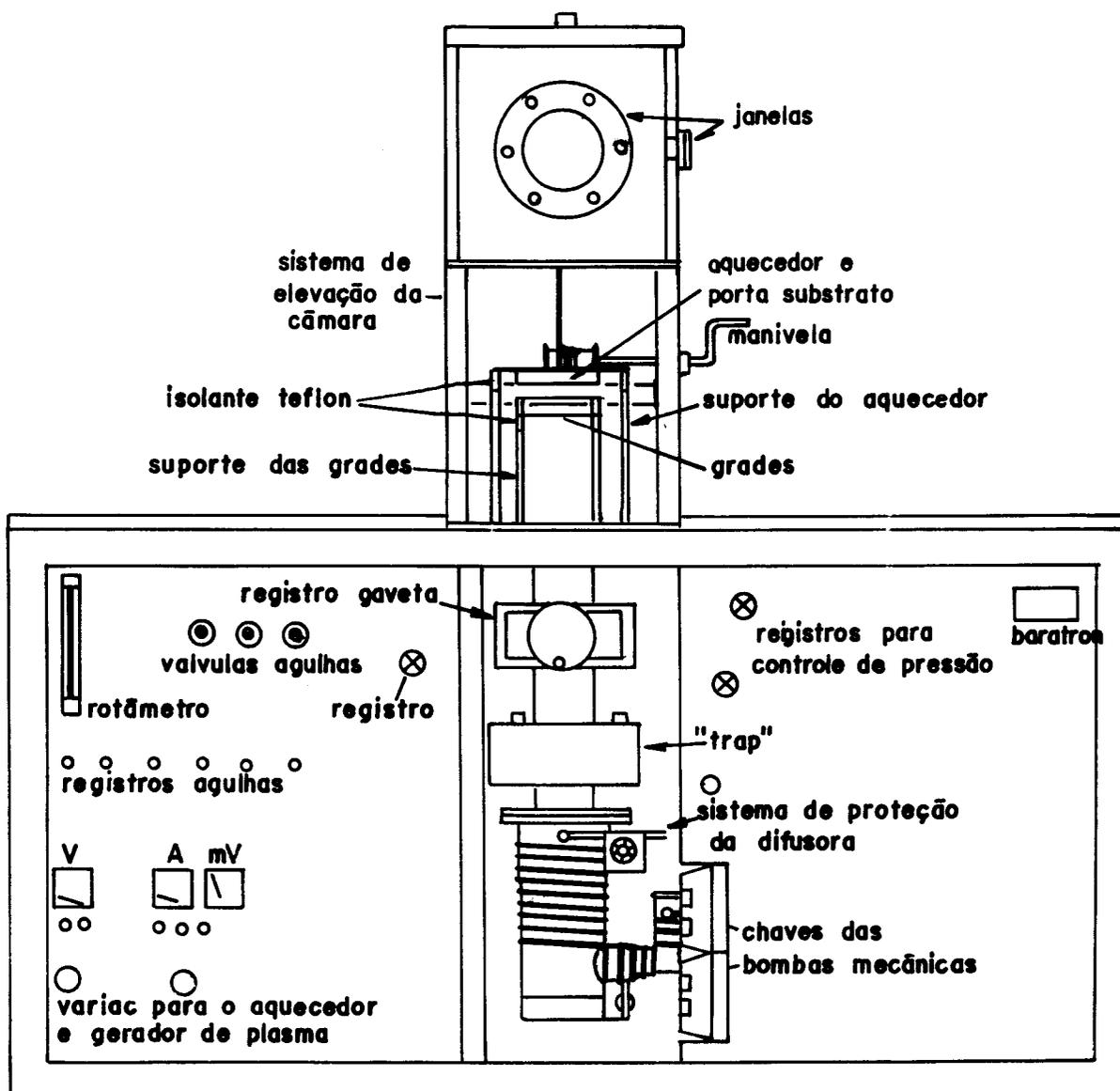


Figura 3.3. Vista geral do sistema de deposição de filmes finos de  $\alpha$ -Si:H.

Como estamos produzindo apenas filmes intrínsecos, os gases exauridos da bomba mecânica são diluídos com nitrogênio antes de serem lançados na atmosfera. O  $\text{SiH}_4$  queima-se espontaneamente ao entrar em contato com o oxigênio. No caso de dopagem envolvendo gases tóxicos como a  $\text{PH}_3$  ou a  $\text{B}_2\text{H}_6$ , há a necessidade da decomposição completa desses gases antes de serem emitidos na atmosfera por processos de queima por aquecimento ou por processos de filtragem química.

### **III.4.3. Condições experimentais de deposição**

Como todo sistema novo de descarga luminescente, nosso reator utilizando plasma 60 Hz teve que passar por um processo longo de caracterização, para que encontrássemos os melhores parâmetros de deposição. Numa primeira etapa apenas produzimos filmes intrínsecos. Os parâmetros variados foram: a pressão (total e parcial), a temperatura do substrato, diluição com hidrogênio e a potência do plasma. Após um número bastante grande de deposições, determinamos os parâmetros ótimos de pressão de deposição e temperatura do substrato como sendo 0.5 torr e 170 °C, respectivamente. Além disso, observamos que os melhores filmes foram depositados sem qualquer diluição com hidrogênio, e potência do plasma suficiente apenas para mantê-lo aceso.

### **III. 5. Métodos de caracterização**

Na condição de material relativamente novo e com propriedades muito sensíveis a parâmetros externos de deposição, o estudo do  $\alpha\text{-Si:H}$  exige a aplicação de um grande número de técnicas de caracterização. Técnicas tradicionalmente utilizadas na caracterização de semicondutores cristalinos e muitas técnicas novas de caracterização são utilizadas. Técnicas envolvendo o estudo dos mecanismos de formação e constituição do plasma, formação e propriedades dos filmes. Os objetivos destes estudos são a modelagem e a compreensão dos mecanismos de deposição e suas influências nas propriedades dos filmes.

Na caracterização podemos usar vários métodos de diagnósticos que vão desde a análise do plasma, até a caracterização direta das propriedades dos filmes produzidos. Da caracterização do plasma podemos citar algumas das técnicas mais usadas:

- a **espectroscopia de massa** (ME, *Mass Spectroscopy*), detecta as espécies iônicas e neutras presente no plasma pelo uso de um quadrupolo [49]; revelou por exemplo que, a produção de espécies neutras é maior que as iônicas [50];

- **espectroscopia de emissão ótica** (OES, *Optical Emission Spectroscopy*), detecta a emissão espontânea de fótons (na região do visível e do ultravioleta) pelos átomos excitados [50][51];

- **espectroscopia de absorção da fase gasosa** (OA, *Optical Absorption*), identifica um grande número de moléculas estáveis no gás, principalmente na região do infravermelho [52][53];

- **espectroscopia Raman anti-Stokes coerente** (CARS, *Coherent Anti-Stoke Raman Spectroscopy*), mede a distribuição espacial de moléculas neutras através do espalhamento Raman [54] - [56];

- e **fluorescência induzida por laser** (LIF, *Laser Induced Fluorescence*), uma outra maneira de detectar a distribuição espacial de espécies neutras no plasma, particularmente pela estudo da formação do plasma e pela taxa de decaimento da fluorescência [57][58][51].

Na caracterização direta dos filmes podemos destacar:

- a **elipsometria**, é um método efetivo de detecção de mudança estrutural, e heterogeneidade como o início de cristalinização [59] - [62];

- a **luminescência**, relaciona os processos de relaxação radiativo com informações a respeito de defeitos localizados [63][64];

- o **espalhamento Raman**, revela a desordem estrutural da amostra (cristalinidade por exemplo) [65][66];

- a **ressonância magnética nuclear** (NMR, *Nuclear Magnetic Resonance*) e do **spin do elétron** (ESR, *Electron Spin Resonance*), pode ser usado para estudo de

ligação de hidrogênio (NRM) e para estudo de densidade de defeitos como ligação insaturada (ESR) [67][68];

- **a espectroscopia de transmissão** na região da luz visível é usada para determinar o *gap* ótico  $E_g$  de um filme pelo método de Tauc [69][70]; o método de Tauc envolve graficar a raiz quadrada do produto do coeficiente de absorção e a energia do fóton ( $(\alpha hv)^{1/2}$ ) contra a energia do fóton ( $hv$ ), onde o ponto de intersecção com o eixo  $x$  é  $E_g$  e a inclinação é  $E_0$  (Energia de Urbach). O uso de radiação no infravermelho (IR) permite determinar a concentração de hidrogênio e a configuração das ligações silício-hidrogênio, os picos de absorção revelam os vários modos de vibrações das ligações (SiH, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>, e (SiH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>) [71] - [73], e outros tipos de impurezas cuja ligações tem ressonância no IR.

- **A absorção ótica no espectro abaixo do *gap***, a medida de coeficientes de absorção abaixo de  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  é muito difícil de ser realizado por medidas óticas diretas. Nestes casos surgiram vários métodos indireto de determinação deste coeficiente pelo uso de fotocondutividade [74][75], absorção de elétrons [76], espectroscopia fotoacustica (PAS, *Photoacustical Spectroscopy*) [77], e espectroscopia de deflexão fototérmica (PDS, *Photothermal Deflection Spectroscopy*) [78][79], método de fotocorrente constante (CPM, *Constant Photocurrent Measurement*) [80]. Estas técnicas são muito importantes para determinar densidades de defeitos no meio do *gap*.

- **A condutividade no escuro  $\sigma_d$  e fotocondutividade  $\sigma_{ph}$** , a medida da condutividade no escuro como função da temperatura é usado para determinar a energia de ativação ( $E_a$ ) que determina o Nível de Fermi; a fotocondutividade está relacionada a mecanismos de geração de fótons, transporte e recombinação de elétrons e buracos [81]. A razão entre  $\sigma_{ph}/\sigma_d$  é um bom indicativo inicial da qualidade do filme. Os melhores filmes apresentam  $\sigma_{ph}/\sigma_d$  da ordem de  $10^6$ .

Temos também técnicas como:

- **corrente limitada na região de carga espacial (SCLC, *Space Charge Limited Current*)**, determina a distribuição de densidade de defeitos (DOS, *Density of States*) [82] - [84];

- **medidas em junção**, pela medida de capacitância, efeito de campo e espectroscopia transiente de estados profundos (DLTS, *Deep-Level Transient Spectroscopy*) revela informações sobre densidade de estados [85] - [87];

- **medida de tempo de vôo**, é uma medida de transporte resolvida no tempo que fornece informações sobre mobilidade de deriva dos portadores e informações de estados na cauda da banda [88][89];

- **medida de tensão**, por ser uma rede amorfa o  $\alpha$ -Si:H é sujeita a tensão intrínseca que pode causar instabilidade nas propriedades eletrônicas [90];

- **e análise química**, como espectroscopia secundária de massa iônica (SIMS, *Secondary Ion Mass Spectroscopy*) são as mais sensível para determinar os traços de impurezas resolvida espacialmente [91], dentre outras, temos também espectroscopia Auger (AES, *Auger Electron Spectroscopy*) [92], espectroscopia de raio-x fotoeletrônico (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) e microanálise por elétron de prova (EPMA, *Electron Probe Microanalysis*) [93].

- **A microscopia eletrônica de varredura (SEM, *Scanning Electron Microscopy*)**, para estudo da morfologia da superfície [81], defeitos microscópicos induzidos por feixe de elétrons de alta energia [94] e análise das alterações das propriedades eletrônicas.

- **A medida de fotovoltagem superficial (SPV, *Surface Photovoltage*)**, foi muito usado para determinar o comprimento de difusão dos portadores minoritários [95][96]. Um novo método de medida do comprimento de difusão, que veio a substituir a técnica de SPV, é o estudo central desta dissertação.

Os melhores filmes de  $\alpha$ -Si:H obtidos por GD tem alta fotosensibilidade, da ordem de  $1.4 \times 10^6$  [97] com condutividade sob iluminação de AM1 (equivalente a intensidade irradiada pelo sol na superfície da terra),  $\sigma_1 = 1 \times 10^{-4}$  S/cm [98] e condutividade no escuro  $\sigma_d = 2 \times 10^{-11}$  S/cm [99], baixa energia de Urbach  $E_0 = 42$  meV [100], baixa densidade de estado no meio do *gap*  $N_d = 5 \times 10^{14}$  eV<sup>-1</sup>-cm<sup>-3</sup> [101], baixa densidade de *spin* ressonante (ESR, *Electron Spin Ressonance*)  $N_s = 2 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> [102] e *gap* ótico  $E_g$  entre 1.7 - 1.8 eV.

## CAPÍTULO IV

### TÉCNICA DE GRADE DE FOTOPORTADORES EM ESTADO ESTACIONÁRIO

#### IV.1. Introdução

É bem conhecido que os parâmetros vitais que determinam a operação de dispositivos fotovoltaicos são dadas pelas propriedades de transporte dos portadores, principalmente relacionados aos portadores minoritários. Dentre estas propriedades, destacamos o comprimento de difusão (ambipolar ou dos portadores minoritários), o produto mobilidade-tempo de vida ( $\mu\tau$ ) e a velocidade de recombinação superficial ( $s$ ). O conhecimento de valores precisos destes parâmetros são ainda mais importantes quando os dispositivos são construídos a partir de semicondutores amorfos [103], já que neste caso as propriedades eletrônicas são extremamente dependentes da absorção da luz pelo material.

Há várias técnicas que permitem determinar as propriedades de transporte dos semicondutores amorfos, como o silício amorfo hidrogenado ( $\alpha$ -Si:H). Mas muitas delas apresentam resultados inconsistentes quando são defrontados. Os desvios entre os resultados experimentais são muitas vezes resultados das determinações indiretas dos valores, ou por causa do uso de diferentes modelos teóricos. É sabido que os parâmetros medidos em regime transiente apresentam valores várias ordens de grandezas diferentes dos mesmos parâmetros medidos em regime estacionário [104], sendo que são os parâmetros medidos em estado estacionário que realmente determinam as propriedades do material na maioria dos dispositivos que usam os semicondutores. Portanto há um grande interesse em desenvolver novas técnicas mais adequadas, suficientemente precisas, e que sejam sustentadas por modelos teóricos consistentes.

Neste capítulo discutiremos diferentes técnicas para determinação do comprimento de difusão dos portadores, que foram desenvolvidas e aperfeiçoadas ao

longo destes últimos anos com os avanços tecnológicos de medidas e o surgimento de novos materiais semicondutores. Particularmente estudaremos as técnicas utilizadas para medida do comprimento de difusão em  $\alpha$ -Si:H.

Uma técnica bastante usada na determinação do comprimento de difusão dos portadores, principalmente em semicondutores cristalinos cujo comprimento de difusão não seja muito grande ( $L < 1 \mu\text{m}$ ), é a método da fotovoltagem superficial (SPV, *Surface Photovoltage Method*) [95][96][104][105]. A técnica de SPV além de exigir um sofisticado sistema experimental, mostrou-se inapropriada para o  $\alpha$ -Si:H.

Um novo método para determinar o comprimento de difusão ambipolar foi sugerido por Ritter *et al* [106][107]. Este método é baseado no estabelecimento de uma grade de fotoportadores numa amostra fotocondutiva, devido a interferência de dois feixes de luz coerentes. A existência de difusão dos fotoportadores faz com que a grade de portadores "borre" conforme o período da grade seja reduzido, ou seja, conforme o comprimento de difusão se aproxima do período da grade. Este efeito de "borrar" o perfil de densidade dos portadores pode ser notada na mudança da condutividade perpendicular às franjas. Esta nova técnica, denominada SSPG (*Steady-State Photocarrier Grating*) ou PCG (*Photocarrier Grating*), e como o próprio nome já diz, grade de fotoportadores em estado estacionário. Esta técnica é de fácil medida e é atualmente largamente empregada na determinação de propriedade de transporte em semicondutores, como o comprimento de difusão ambipolar de fotoportadores [106][107] e produto mobilidade-tempo de vida [108] em amostras de  $\alpha$ -Si:H obtido por descarga luminescente (GD, *Glow Discharge*).

O objetivo deste capítulo é mostrar os fundamentos teóricos e experimentais, envolvidos nesta técnica, e a possível aplicação deste método como uma técnica suficientemente precisa, a ser usada para medida do comprimento de difusão ambipolar dos fotoportadores em filmes finos de  $\alpha$ -Si:H. Além disto, esta técnica tem ganho extrema importância também para medidas precisas do produto das variáveis mobilidade-tempo de vida ( $\mu\tau$ ) dos dois tipos de portadores de carga. Estes parâmetros contém informações a respeito do mecanismo de transporte ( $\mu$ ) e o mecanismo de cinética de recombinação ( $\tau$ ) [108]

Na Seq. IV.2. temos um breve históricos das várias técnicas para medida do comprimento de difusão. A Seq. IV.3. discutimos especificamente a técnica SPV. Uma análise teórica dos processos envolvidos na técnica SSPG ou PCG será apresentado no Seq. IV.4., partindo das equações de transporte e chegando na equação de transporte ambipolar, válida para ambos os tipos de portadores, elétrons e buracos, descrevemos o princípio da técnica de medida, dando especial atenção à dedução das equações que regem a técnica SSPG. E na Seq. IV.5, analisamos a influência do campo elétrico na dinâmica dos portadores.

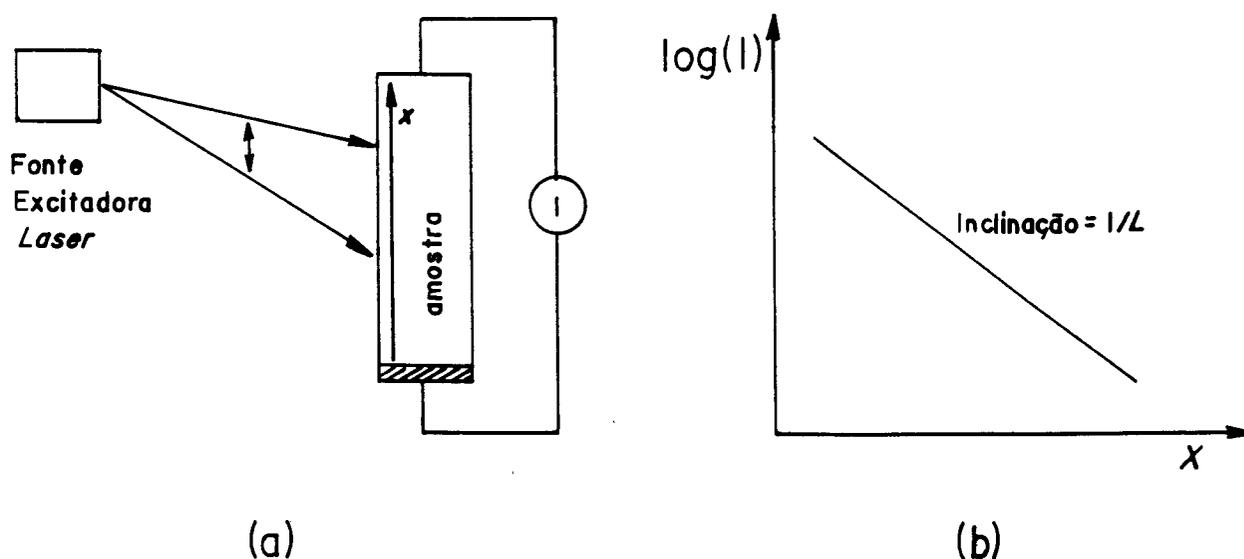
## **IV.2. Técnicas gerais de medida do comprimento de difusão dos portadores**

Dependendo do material que se pretende medir o comprimento de difusão ( $L$ ), temos que escolher a técnica mais adequado a ser usada. As primeiras técnicas de medida direta do comprimento de difusão que surgiram, permitiam apenas determinação de  $L$  relativamente longos (na ordem de centenas de microns). Com a evolução das técnicas e equipamentos de medida, houve um grande avanço no sentido do aumento da precisão e capacitação de medida de  $L$  cada vez mais curtos.

Na técnica de varredura de feixe de laser [109], um feixe *laser* varre a amostra numa certa direção  $x$  entre dois contatos. O feixe *laser* tem a função de gerar um excesso de portadores no semicondutor (elétron ou buraco, dependendo do tipo de dopagem do material). Quando uma tensão é aplicada nesta direção  $x$ , haverá uma corrente na amostra que depende da posição de incidência do feixe laser. Quando a incidência do laser é próxima do contato de coleta dos portadores minoritários, haverá um aumento da corrente que circula na amostra. A solução da equação de difusão em estado estacionário fornece a dependência da corrente na amostra em função da distância do contato de coleta  $x$  como sendo

$$I \approx \exp\left(\frac{-x}{L}\right) \quad (4.1)$$

onde  $L$  é o comprimento de difusão dos portadores minoritários.

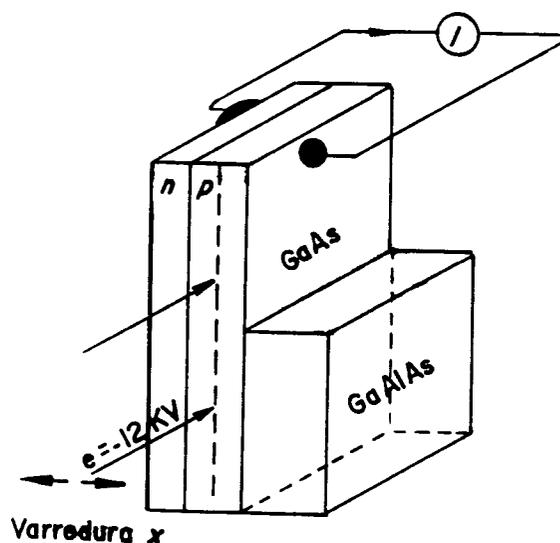


**Figura 4.1.** (a) Representação esquemática da técnica de varredura de feixe. Temos uma fonte de luz (*laser*) que varre a amostra na direção  $x$ . Um amperímetro monitora a corrente em função da posição  $x$  do feixe. (b) O valor de  $L$  pode ser obtido da inclinação do gráfico do logaritmo da corrente vs. distância do contato de coleta  $x$ .

Esta técnica é limitada principalmente pelo diâmetro do ponto de focalização do feixe. No caso do uso de *laser*, o diâmetro do foco é da ordem de  $1 \mu\text{m}$  (luz no espectro do visível) [109]. Os valores típicos de  $L$  que podem ser determinados com precisão por essa técnica é de algumas centenas de microns.

Para medida de comprimento de difusão menores, surgiu a técnica de corrente induzida por feixe de elétrons (EBIC, *Electron Beam Induced Currents*) [110] - [112]. Esta técnica usa um feixe de elétrons de um microscópio eletrônico de varredura (SEM) como fonte excitadora, no lugar do *laser*. Baseado nos mesmos princípios da técnica descrita anteriormente, num semiconductor tipo- $p$ , é feita uma junção  $p$ - $n$  para coleta da corrente gerada pela incidência do feixe de elétrons. O feixe de elétrons é cuidadosamente focalizado sobre uma linha na região transversal do semiconductor tipo- $p$  a uma certa distância  $x$  da junção  $n$ - $p$ . A corrente na amostra varia em função da

distância  $x$  da junção. A técnica de EBIC permite medidas de  $L$  na ordem de alguns microns, devido a possibilidade da focalização do feixe de elétrons numa região muito menor que  $1\ \mu\text{m}$ .



**Figura 4.2.** Estrutura da amostra para ser usado na técnica de EBIC. A incidência do feixe é feita na região dopada tipo- $p$ , e a coleta dos portadores minoritário (elétrons) é feita na junção  $p$ - $n$ . Assim uma corrente é lida como função da distância  $x$ .

Estas duas técnicas ainda não permitem determinar comprimentos de difusão muito curtos ( $L < 1\ \mu\text{m}$ ) e são restritas a poucos tipos de semicondutores. Particularmente não podem ser usadas para o  $\alpha$ -Si:H.

### IV.3. Técnica de fotovoltagem superficial

As primeiras estimativas do valor de  $L$  para o  $\alpha$ -Si:H indicavam para um valor muito pequeno ( $L < 1\ \mu\text{m}$ ). Isto foi observado em experiências de fotocondutividade ou do produto  $\mu\tau$  obtidos separadamente [113] - [116]. A técnica que melhor se adequava para medida de  $L$  muito curtos era a técnica de medida da fotovoltagem superficial (SPV).

Na técnica SPV o semiconductor é iluminado com luz monocromática de vários comprimento de onda, cuja energia seja suficiente para promover pares elétrons-buracos. Com a geração de pares elétrons-buracos, uma fotovoltagem superficial aparece, pois há uma separação de cargas devido a barreira superficial (barreira Schottky), que promove a migração de cargas para a superfície. Com o uso de eletrodos apropriados é possível medir essa fotovoltagem superficial.

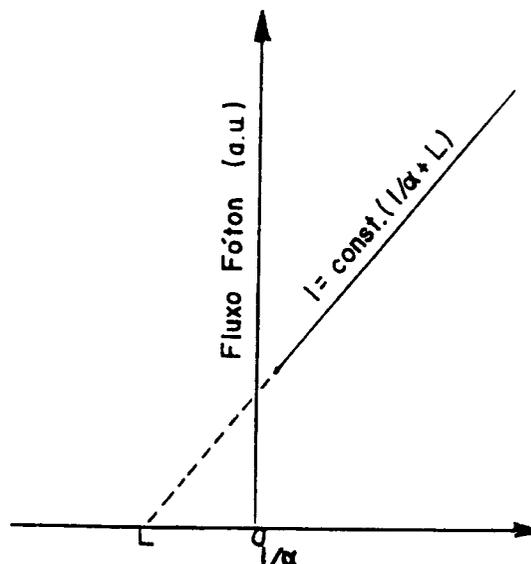
Um dos eletrodos utilizados trata-se das pontas de prova Kelvin [104][105]. Esta ponta de prova consiste numa espécie de placa que fica muito próximo da superfície do semiconductor formando uma espécie de capacitor. Impondo uma vibração na placa, induz-se uma corrente alternada que é proporcional a carga presente na superfície. A intensidade de luz é ajustada então para manter uma fotovoltagem constante conforme variamos o comprimento de onda. Medimos então a variação da intensidade da luz para os diferentes comprimentos de onda, necessária para manter uma fotovoltagem constante. O uso da sonda Kelvin é muito complexo e impreciso, assim recentemente surgiram outro tipo de eletrodos melhores, como é o caso dos eletrodos eletroquímicos [117].

Uma análise detalhada das equações que regem a difusão dos portadores do interior do material até a sua superfície, a qual é responsável pela fotovoltagem superficial, fornece uma relação prática entre a intensidade de luz necessária para manter a fotocorrente superficial constante e o coeficiente de absorção  $\alpha$ . A profundidade de penetração da luz varia com o comprimento de onda  $\lambda$ , ou seja,  $\alpha(\lambda)$ . Assim, o coeficiente  $\alpha$  está relacionado com a profundidade em que são gerados os portadores [118].

A seguinte relação obtida das equações que regem a difusão, simplifica o entendimento do método

$$I(\lambda) = \text{const.} \times \left( \frac{I}{\alpha(\lambda)} + L_p \right) \quad (4.2)$$

aqui  $I(\lambda)$  é a intensidade da luz necessária para manter a fotocorrente constante,  $\alpha(\lambda)$  é o coeficiente de absorção da luz e  $L_p$  é o comprimento de difusão dos portadores minoritários. Assim, um gráfico de  $I(\lambda)$  versus  $1/\alpha(\lambda)$  fornece uma linha direta que intercepta o eixo negativo de  $1/\alpha(\lambda)$  fornecendo  $L_p$ .



**Figura 4.3.** Gráfico típico de medida do comprimento de difusão em semicondutores convencionais pela técnica de SPV [118].

Observou-se experimentalmente que os comprimentos de difusão no  $\alpha$ -Si:H são da ordem de grandeza da espessura da camada de carga espacial, e ainda observou-se que no  $\alpha$ -Si:H intrínseco, ambos os portadores (elétrons e buracos) movimentavam-se significativamente. Estes fatores por sua vez não são previstos na teoria inicial da técnica de SPV [118]. Apesar disto a técnica pôde ser aplicada levando-se em conta alguns ajustes como a definição de um comprimento de difusão "efetivo"  $L_d$  e a adoção de um outro modelo teórico mais flexível [117]. Apesar de muitos avanços que foram feitos, esta técnica continuava a ser extremamente complexa.

#### **IV.4. Técnica de grade de fotoportadores para medida do comprimento de difusão**

Discutiremos aqui uma outra técnica, conhecida como SSPG ou PCG, para medir o comprimento de difusão. Esta técnica, como já havíamos dito, envolve uma grade de fotoportadores, produzida pelas franjas de interferência de dois feixes de luz coerentes proveniente de um *laser*. Com a formação de uma grade de fotoportadores ao longo da superfície do filme, haverá uma difusão dos portadores na direção lateral (não mais em profundidade, como na técnica de SPV), devido ao gradiente de concentração que existirá entre a região de interferência construtiva (maior concentração de portadores) e a região de interferência destrutiva (menor concentração de portadores).

São duas as técnicas mais recentes de medida que utiliza a indução de uma grade de fotoportadores através da interferência de luz coerente para o estudo da difusão dos portadores em semicondutores, particularmente em *a-Si:H*. Uma delas é conhecida como técnica de grade transiente (TG, *Transient Grating*) [119][120], e a outra seria o SSPG. Como o próprio nome já diz, a técnica TG é feito em regime transiente e a técnica de SSPG em regime estacionário.

Na técnica TG, o padrão de interferência produz uma variação senoidal na concentração dos fotoportadores, o que induz uma mudança periódica no índice de refração e no coeficiente de absorção do material. O movimento dos portadores devido a difusão é então monitorado pela evolução temporal da luz difratada por esta grade.

Já na técnica SSPG, determina-se o comprimento de difusão ambipolar [107]. A interferência de dois feixes de laser é induzida numa região entre dois contatos metálicos. As franjas de interferência são dispostas paralelamente a esses dois contatos metálicos, de tal forma que os efeitos da difusão possam ser detectados na condutividade perpendicular às franjas. Mede-se então a condutividade através da monitoração da corrente entre os dois contatos devido a aplicação de uma pequena tensão que não perturba os efeitos da difusão. Conforme o período da grade de fotoportadores é variado, a condutividade varia. Haverá assim uma relação entre a condutividade na amostra na presença da grade, o período da grade, e o comprimento de difusão.

Devido a intensidade da luz usada ser suficientemente fraca, esta técnica tem o mérito de ser livre de qualquer efeito térmico que porventura possa contribuir para a formação da grade. Tem a vantagem também de ser feito em regime estacionário.

Nesta técnica a grade de fotoportadores tem uma pequena modulação que pode ser tratada como uma perturbação da iluminação de fundo uniforme. Desta forma, um tratamento matemático linear se justifica [121].

Para obter as equações que regem os fenômenos envolvidos na técnica SSPG é usado um formalismo para as equações de transporte de portadores baseado no conceito de mobilidade de arraste, ao invés do conceito de mobilidade de portadores livres. Esta aproximação é mais geral do que o modelo que assume apenas transporte por estados estendidos, uma vez que ela inclui o caso de condução por saltos (*hopping*). Uma vantagem adicional desta aproximação é que, quando ela trata do transporte ambipolar naturalmente surge a hipótese da neutralidade da carga, isto é, admite-se que o excesso de concentrações de elétrons e buracos sejam iguais. Esta hipótese é mais facilmente incorporada no formalismo que inclui o número total de portadores fotoexcitados, além dos portadores livres.

#### IV.4.1. Equação de transporte ambipolar

O ponto de partida para obter as equações de transporte que regem esta técnica é escrever a Equação da Continuidade para o transporte de elétrons e buracos no semiconductor quando este é iluminado. Ela é escrita levando em conta as contribuições do arraste e da difusão dos fotoportadores. A dependência temporal das concentrações de elétrons ( $n$ ) e de buracos ( $p$ ) surge devido à geração e recombinação destes portadores (como descrito no Cap. II). Considere-se que ocorra uma pequena perturbação na outrora constante taxa de geração  $G$ , de forma que se tenha, além da contribuição uniforme  $G_0$ , uma contribuição  $\Delta G$ . O efeito desta perturbação sobre a Equação da Continuidade é torná-la agora

$$\mu_n \Delta n \nabla \cdot \mathbf{E} + \mu_n' \mathbf{E} \cdot \nabla \Delta n + D_n \nabla^2 \Delta n + \Delta G - \Delta R = 0 \quad (4.3-a.)$$



$$-\mu_p \Delta p \nabla \cdot \mathbf{E} - \mu_p' \mathbf{E} \cdot \nabla \Delta p + D_p \nabla^2 \Delta p + \Delta G - \Delta R = 0 \quad (4.3-b.)$$

Na Eqs. (4.3-a) e (4.3-b)  $\mu_n'$  e  $\mu_p'$  são os valores médios das mobilidades de arraste para elétrons e buracos, respectivamente, em relação à concentração de portadores [106],  $D_n$  e  $D_p$  são os coeficientes de difusão para elétrons e buracos, respectivamente, e  $\Delta n$  e  $\Delta p$  são os excessos de concentração de elétrons e buracos, respectivamente, devido à perturbação  $\Delta G$ ,  $\mathbf{E}$  o campo elétrico e  $\Delta R$  a taxa de recombinação devida ao excesso de concentração de portadores.

Para obtermos uma equação ambipolar [122] (válida tanto para elétrons como para buracos) devemos acrescentar a Equação de Poisson, a qual acopla as expressões da Eqs. (4.3-a) e (4.3-b). No regime de tempo de vida, localmente observa-se que

$$\Delta n = \Delta p \quad (4.4)$$

Levando-se em conta a Eq. (4.4) podemos combinar o conjunto de expressões da Eq. (4.3) de maneira adequada em uma única equação de transporte ambipolar [122]

$$\mu \mathbf{E} \cdot \nabla \Delta n + D \nabla^2 \Delta n + \Delta G - \Delta R = 0 \quad (4.5)$$

onde

$$\mu = \frac{\mu_n' \mu_p - \mu_n \mu_p'}{\mu_n + \mu_p} \quad (4.6)$$

e

$$D = \frac{\mu_p D_n + \mu_n D_p}{\mu_n + \mu_p} \quad (4.7)$$

são a mobilidade de arraste ambipolar e a constante de difusão ambipolar, respectivamente. Note que, pela Eq. (4.6) a mobilidade ambipolar não é nula, como

seria o caso para um semiconductor intrínseco. Isto torna necessário formular uma hipótese adicional; vamos admitir que as densidades de estados responsáveis pela mobilidade de elétrons e buracos tenham o mesmo comportamento exponencial [122], o que implica que a mobilidade de arraste ambipolar seja nula. Admitindo este fato como verdadeiro, obtem-se a seguinte equação que rege a difusão do excesso de portadores

$$D \nabla^2 \Delta n + \Delta G - \Delta R = 0 \quad (4.8)$$

A taxa de recombinação  $\Delta R$  é formulada de uma maneira fenomenológica para impedir a restrição a qualquer mecanismo de recombinação específico. Definindo  $\tau$  como sendo o tempo de recombinação comum a elétrons e buracos no regime de tempo de vida, a taxa de recombinação  $\Delta R$  é dada então por [122]

$$\Delta R = \frac{\Delta n}{\tau} \quad (4.9)$$

Chegamos então à seguinte expressão para o transporte ambipolar do excesso de portadores

$$L^2 \nabla^2 \Delta n - \Delta n + \tau \Delta G = 0 \quad (4.10)$$

com

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (4.11)$$

sendo  $L$  definido como sendo o comprimento de difusão ambipolar do semiconductor. O valor do comprimento de difusão ambipolar  $L$  num semiconductor intrínseco é muito próximo do comprimento de difusão dos portadores minoritários, uma teoria simplificada indica uma diferença de raiz de 2 com relação a  $L$ , ou seja,  $L = \sqrt{2} L_p$ , onde  $L_p$  é o comprimento de difusão dos portadores minoritários [118].

#### IV.4.2. Princípio físico da grade de fotoportadores

Antes de passarmos ao desenvolvimento das equações gerais que regem exatamente o comportamento dos portadores nessa técnica, vamos ilustrar o princípio físico envolvido na relação entre as propriedades microscópicas de transporte e a quantidade macroscópica determinada pela experiência [123].

Considere um filme semiconductor fotocondutivo no plano  $xy$  de área transversal unitária e condutividade uniforme  $\sigma_0$ , sobre o qual modulamos uma grade de perfil quadrado de concentração de portadores. A modulação é assumida pequena com uma amplitude dada por  $\Delta\sigma_0 \ll \sigma_0$  e um período  $\Lambda$  (Fig. 4.4.). Assim o comprimento da amostra, suposto na direção  $x$ , entre os eletrodos é  $N\Lambda$ , onde  $N$  é um número inteiro. Usando a notação  $\parallel$  e  $\perp$  (que mais para frente ficará mais claro), temos uma condutividade média dessa estrutura

$$\sigma_{\perp} = \frac{1}{2}[(\sigma_0 + \Delta\sigma_0) + (\sigma_0 - \Delta\sigma_0)] \quad (4.12)$$

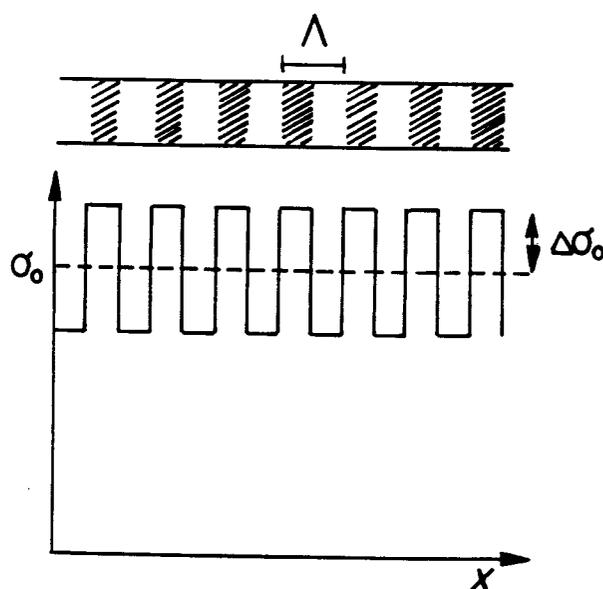
que é igual a  $\sigma_0$ . Por outro lado a condutância (sob voltagem constante) pode ser determinado por uma conexão em série de  $N$  resistores, cada qual com valor

$$R_{\parallel} = (\Lambda/2)[(\sigma_0 + \Delta\sigma_0)^{-1} + (\sigma_0 - \Delta\sigma_0)^{-1}] \quad (4.13)$$

A condutância da estrutura por unidade de comprimento na presença deste perfil quadrado de portadores, é  $\sigma_{\parallel} = (NR_{\parallel})^{-1}$ , onde  $N = 1/\Lambda$ , assim a condutividade da amostra será obtida facilmente como sendo

$$\sigma_{\parallel} = \sigma_{\perp} \left[ 1 - \left( \frac{\Delta\sigma_0}{\sigma_{\perp}} \right)^2 \right] \quad (4.14)$$

Este resultado demonstra o efeito mais importante para esta configuração de portadores. Uma perturbação de primeira ordem induz um decréscimo de segunda ordem na fotocondutividade medida na amostra.



**Figura 4.4.** Iluminação com perfil de onda quadrada num semicondutor. A região hachurada representa o meio período onde a condutividade é maior que a condutividade média.

Vamos agora considerar as fontes de geração da fotocondutividade na condição de estado estacionário. Considere uma taxa de geração uniforme de portadores  $G_1$ , fornecendo a fotocondutividade

$$\sigma_0 = \sigma_{\perp} = B_0 G_1^{\gamma} \quad (4.15)$$

onde  $B_0$  é uma constante e  $\gamma$  é o expoente bem conhecido da fotocondutividade (Cap. III, Seç. III.3.1.). Agora considere uma superposição de uma iluminação com perfil quadrado de intensidade  $\Delta G(x)$ , com período  $\Lambda$  e amplitude  $\Delta G_a$ , admitindo-se que  $\Delta G_a \ll G_1$ . Nesta condição esperamos uma modulação da fotocondutividade na forma

$$\sigma(x) = B_0 [G_1 + \Delta G(x)]^{\gamma} \approx B_0 G_1^{\gamma} \left[ 1 + \gamma \frac{\Delta G(x)}{G_1} \right] \quad (4.16)$$

Esta expressão é correta somente se os portadores não se moverem nos pontos onde são gerados. Na realidade, como os portadores difundem das regiões de altas concentrações para regiões de baixas concentrações, a amplitude da grade fotomodulada em estado estacionário será sempre menor que o esperado pela Eq. (4.16).

No caso onde a difusão dos portadores é finita mas menor que o período da grade  $\Lambda$  (ou seja, o perfil quadrado não é significativamente distorcida), podemos escrever a Eq. (4.16) como

$$\sigma(x) \approx B_0 G_1^\gamma \left[ 1 + \left( \frac{\gamma C(x) \Delta G(x)}{G_1} \right) \right] \quad (4.17)$$

onde  $0 < C(x) \leq 1$  é um fator que indica a destruição do perfil quadrado dos portadores. Comparando a Eq. (4.17) com a Eq. (4.14) é possível concluir que a fotocondutividade na amostra na presença da grade pode ser resolvida sem a necessidade do cálculo da integral que define a condutividade média; assim por simples comparação temos

$$\sigma_{//} = \sigma_{\perp} \left[ 1 - \left( \frac{C' \gamma \Delta G_a}{G_1} \right)^2 \right] \quad (4.18)$$

onde  $C' \Delta G_a$  é uma média de  $C(x) \Delta G(x)$ .  $C'$  terá valores entre 1 (comprimento de difusão zero) e 0 (comprimento de difusão infinito).

Com esta suposição simples de modulação de perfil quadrado de portadores é possível obter uma aproximação da fotocondutividade na amostra através de argumentos físicos simples. Como veremos mais adiante o resultado obtido acima constitui exatamente o tipo da solução esperada para o caso real de modulação de concentração usado na experiência de SSPG.

#### IV.4.3. Princípio da técnica de medida

Enquanto a modulação quadrada de geração de portadores é adequada para ilustração, ela não representa o caso real usado. Experimentalmente é muito fácil impor uma modulação senoidal de concentração de portadores usando a interferência de dois feixes de *laser* coerentes e monocromáticos. A análise é similar à descrita acima, com a diferença que agora  $R_{//}$  é representado por uma integral

$$R_{//} = \int_0^L [\sigma(x)]^{-1} dx \quad (4.19)$$

e não como uma soma como na Eq. (4.14)

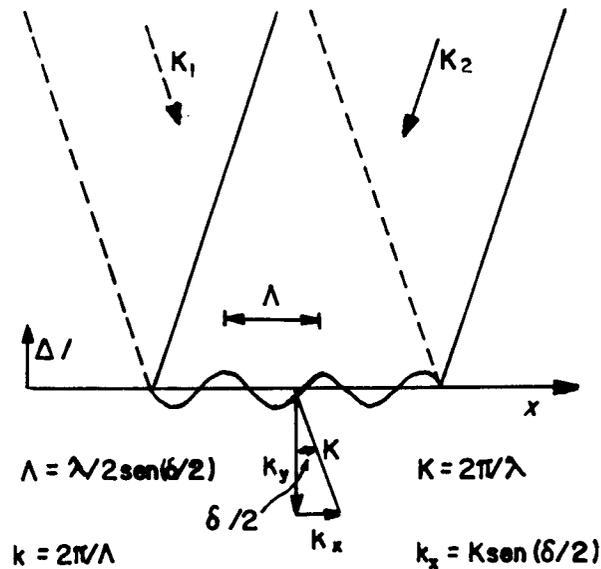
Vamos admitir que a perturbação  $\Delta G$  seja modulada apenas na direção perpendicular aos feixes de luz responsáveis pela interferência. Desta forma, a Eq. (4.10) se reduz a uma equação diferencial de segunda ordem, a apenas uma variável, a qual chamaremos  $x$ . Assim, temos

$$L^2 \frac{d^2 \Delta n(x)}{dx^2} - \Delta n(x) + \tau \Delta G(x) = 0 \quad (4.20)$$

Até agora pouco foi falado a respeito do comportamento de  $\Delta G(x)$ , apenas que devido à característica de interferência dos dois feixes de luz que incidem sobre o semiconductor,  $\Delta G(x)$  modula uma grade de interferência sobre ele.

A configuração de dois feixes interferindo, que é responsável pela criação da grade de portadores, é ilustrado na Fig. 4.5.. Um feixe de luz de onda plana  $y_1 = A_1 \exp(i\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{r})$ , com um vetor de onda  $\mathbf{K}_1 = (k_x, k_y)$ , interfere no ponto  $\mathbf{r} = (x, y)$ , da amostra fotocondutora com outro feixe de luz de onda plana  $y_2 = A_2 \exp(i\mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{r})$ , com vetor de onda  $\mathbf{K}_2 = (-k_x, k_y)$ . A intensidade de luz correspondente ao primeiro feixe é  $I_1 = |A_1|^2$ , enquanto que para o outro feixe é  $I_2 = |A_2|^2$ . Se o comprimento de onda é  $\lambda$  e o ângulo de incidência de cada feixe é  $\delta/2$ , nós temos  $k_x = (2\pi/\lambda)\text{sen}(\delta/2)$ . Assim, a

intensidade de luz distribuída ao longo da direção  $x$  da superfície do fotocondutor (plano  $xy$  onde  $x$  é o eixo definido como a direção perpendicular aos eletrodos planares depositado sobre a amostra) é obtido pela simples superposição de  $y_1$  e  $y_2$ .



**Figura 4.5.** Uma seção transversal (plano  $xy$ ) do excesso de intensidade de luz modulado  $\Delta I$  no fotocondutor, ao longo do espaço entre dois contatos planares. Este excesso de intensidade de luz pode ser obtida pela interferência de dois feixes de luz monocromático como é mostrado na figura.

Esta superposição fornece

$$I(x) = (I_1 + I_2) \left[ 1 + 2\gamma_0 \frac{\sqrt{I_1 I_2}}{(I_1 + I_2)} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \right] \quad (4.21)$$

O parâmetro  $\gamma_0$  é um fator que varia entre 0 e 1, associado à eficiência na formação do padrão de interferência devido à imperfeição da polarização da luz [107].

A taxa de geração de portadores é diretamente proporcional à intensidade da luz que incide sobre o semiconductor, de forma que a taxa de geração total  $G(x)$  é dada por

$$G(x) = G_0 \left[ 1 + 2\gamma_0 \frac{\sqrt{I_1 I_2}}{(I_1 + I_2)} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \right] \quad (4.22)$$

onde  $G_0$  é a taxa de geração de fotoportadores devido à parte uniforme da intensidade da luz. A partir da Eq. (4.22) é possível dividir  $G(x)$  em duas partes, uma composta da parte espacialmente uniforme  $G_0$  e outra composta pela parte não uniforme  $\Delta G(x)$  devido à interferência entre os dois feixes  $I_1$  e  $I_2$ . Assim, tem-se que

$$\Delta G(x) = 2G_0\gamma_0 \frac{\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \quad (4.23)$$

Substituindo a Eq. (4.23) na Eq. (4.20) obtemos a forma final da equação diferencial para a concentração do excesso de portadores, a qual é dada por

$$L^2 \frac{d^2 \Delta n(x)}{dx^2} - \Delta n(x) + 2\tau G_0 \tau_0 \frac{\sqrt{I_1 I_2}}{(I_1 + I_2)} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) = 0 \quad (4.24)$$

A solução para a Eq. (4.24) é uma expressão da forma

$$\Delta n(x) = \frac{2\tau G_0 \tau_0}{\left[1 + \left(\frac{2\pi L}{\Lambda}\right)^2\right]} \frac{\sqrt{I_1 I_2}}{(I_1 + I_2)} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \quad (4.25)$$

Como vemos, a concentração total de portadores é composta de uma parte uniforme  $n_0$  (proveniente da taxa de geração  $G_0$ ) e de uma componente não uniforme  $\Delta n(x)$ . Analogamente a este resultado, é possível escrever a fotocondutividade total do semiconductor  $\sigma(x)$  como sendo composta de uma componente uniforme  $\sigma_{\perp}$  (devido a soma uniforme dos dois feixes não interferente, ou seja, quando os dois feixes tem polarizações perpendiculares  $\perp$ ) e de uma componente não uniforme  $\Delta\sigma(x)$  (devido à interferência, ou seja, quando os dois feixes tem polarizações paralelas //).

$$\sigma(x) = \sigma_{\perp} + \Delta\sigma(x) \quad (4.26)$$

onde  $\Delta\sigma$  pode ser dado por

$$\Delta\sigma = \frac{d\sigma}{dn} \Delta n = \frac{d\sigma}{dG} \frac{dG}{dn} \Delta n \quad (4.27)$$

que na condição de estado estacionário  $R = G$ ,  $dG/dn = dR/dn = 1/\tau$ , e levando em conta que a resposta da fotocondutividade  $\sigma$  é proporcional a  $G^{\gamma}$  onde  $\gamma$  é um parâmetro entre 0.5 e 1 que caracteriza as transições para a recombinação dos fotoportadores [25], temos

$$\sigma(x) = \sigma_{\perp} \left[ 1 + \gamma \frac{\Delta n(x)}{G_0 \tau} \right] \quad (4.28)$$

e a expressão final para a fotocondutividade quando substituímos  $\Delta n(x)$  é

$$\sigma(x) = \sigma_{\perp} \left[ 1 + A \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \right] \quad (4.29)$$

com

$$A = \frac{2\gamma\gamma_0}{\left[1 + \left(\frac{2\pi L}{\Lambda}\right)^2\right] (I_1 + I_2)} \frac{\sqrt{I_1 I_2}}{(I_1 + I_2)} = \frac{2\gamma\gamma_0 \gamma_{\text{eff}} \sqrt{I_1 I_2}}{(I_1 + I_2)} \quad (4.30)$$

onde  $A$  é chamado de amplitude da grade de fotoportadores e  $\gamma_{\text{eff}}$  [122][123] é a amplitude normalizada da grade, ela reflete a redistribuição microscópica dos portadores devido a difusão e ao arraste, como veremos mais a frente, na grade senoidal. Por exemplo, para o caso de  $E_0 = 0$ ,  $\gamma_{\text{eff}} = 0$  para valores de  $L/\Lambda$  grandes e  $\gamma_{\text{eff}} = 1$  para valores de  $L/\Lambda$  pequenos. No caso geral

$$\gamma_{\text{eff}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{2\pi L}{\Lambda}\right)^2} \quad (4.31)$$

O passo seguinte é calcular o valor médio da fotocondutividade ao longo da direção  $x$ . A expressão para este cálculo é

$$\sigma_{//} = \frac{\Lambda}{\int_0^{\Lambda} \frac{dx}{\sigma(x)}} \quad (4.32)$$

de onde, usando a Eq. (4.29) chega-se a

$$\sigma_{//} = \sigma_{\perp} \sqrt{1 - A^2} \quad (4.33)$$

ou seja, a mesma forma da Eq. (4.14) que foi determinada usando apenas argumentos físicos.

Tendo descrito o processo de formação da grade de fotoportadores, vamos descrever agora o procedimento empregado para medir o comprimento de difusão pela técnica SSPG. O sistema experimental usado nesta técnica está mostrado na Fig. 5.1. Como vimos, os dois feixes que iluminam a superfície do semiconductor interferem e formam uma grade. Se uma placa de retardação (por exemplo uma lâmina  $\lambda/2$ ) é colocada em frente ao feixe mais intenso  $I_1$ , a interferência irá ocorrer quando a lâmina  $\lambda/2$  estiver na posição neutra. Quando a lâmina é colocada na posição ativa, isto é, quando rodamos o plano de polarização de um dos feixes de  $\pi/2$ , estes não mais interferem, e agora suas intensidades somam-se de maneira linear e uniforme.

Seja então  $V_{\perp}$  a diferença de potencial lida no *lock-in* no caso em que não ocorra a interferência entre os dois feixes. Seja também  $V_{//}$  a diferença de potencial lida no *lock-in* no caso em que ocorra esta interferência. Como apenas o feixe  $I_2$  é

modulado por um *chopper*, o sinal  $V_{\perp}$  será proporcional apenas à fotocondutividade gerada pelo feixe  $I_2$ , isto é

$$V_{\perp} \propto \sigma_{\perp} - \sigma_1 \quad (4.34-a)$$

$$V_{//} \propto \sigma_{//} - \sigma_1 \quad (4.34-b)$$

Definindo o parâmetro  $\beta$  como sendo

$$\beta = \frac{V_{//}}{V_{\perp}} \quad (4.35)$$

obtem-se

$$\beta = \frac{\sigma_{//} - \sigma_1}{\sigma_{\perp} - \sigma_1} \quad (4.36)$$

Deve ser observado que na Eq. (4.36) o denominador é a fotocondutividade devido ao feixe  $I_2$ , quando os feixes  $I_1$  e  $I_2$  são incoerentes. Por outro lado, o numerador da Eq. (4.36) é a fotocondutividade quando os dois feixes estão coerentes.

Usando novamente a lei de potência que relaciona a fotocondutividade com a intensidade e a Eq. (4.33), chega-se a

$$\beta = \frac{(1+\theta)^{\gamma} \sqrt{1-A^2} - 1}{(1+\theta)^{\gamma} - 1} \quad (4.37)$$

onde

$$\theta = \frac{I_2}{I_1} \quad (4.38)$$

Substituindo o valor de  $A$ , chega-se ao seguinte resultado

$$\beta = 1 - \frac{2\gamma\gamma_0^2\gamma_{\text{eff}}^2}{(1+\gamma\theta)} \quad (4.39)$$

e levando em conta que o  $I_2 \ll I_1$  temos

$$\gamma_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{(1-\beta)}{(2\gamma\gamma_0^2)}} \quad (4.40)$$

Substituindo o valor de  $\gamma_{\text{eff}}$  dado pela Eq. (4.31)

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \frac{1}{(2\pi L)^2} \sqrt{\gamma\gamma_0^2} \sqrt{\frac{2}{(1-\beta)(1+\gamma\theta)}} - \frac{1}{(2\pi L)^2} \quad (4.41)$$

Variando a posição dos espelhos  $M_1$  e  $M_2$ , e medindo  $V_{\perp}$  e  $V_{\parallel}$ , podemos construir um gráfico de  $\Lambda^{-2}$  vs.  $[2/((1-\beta)(1+\gamma\theta))]^{1/2}$ . Daí, determinamos o comprimento de difusão ambipolar  $L$  a partir de  $1/2\pi L$ , obtido da extrapolação da reta a partir do gráfico para  $[2/((1-\beta)(1+\gamma\theta))]^{1/2} \rightarrow 0$ ; com o coeficiente angular desta mesma reta, e com o valor de  $L$  (determinado como exposto acima) e de  $\gamma$  (determinado segundo procedimento usual), determinamos o fator de qualidade da grade  $\gamma_0$ .

#### IV.4.4. Transporte ambipolar no regime de relaxação

No escuro, os semicondutores amorfos típicos, tais como o  $a\text{-Si:H}$  são claramente semicondutores ditos de relaxação [122], já que para estes materiais o tempo de relaxação dielétrico, definido como

$$\tau_d = \frac{\epsilon}{\sigma} \quad (4.42)$$

é bastante longo por causa do baixo valor de sua condutividade. Quando o material é iluminado, contudo, a condutividade pode crescer de várias ordens de magnitude e este tempo  $\tau_d$  irá então crescer. Assim, não é claro, *a priori*, se o regime de tempo de vida (onde a neutralidade de carga se mantém) ou o regime de tempo de relaxação aplica-se ao transporte ambipolar do excesso de portadores sob iluminação.

Para determinar qual regime de transporte aplica-se ao  $\alpha$ -Si:H torna-se necessário resolver a Eq. (4.3) sem levar em conta a neutralidade da carga, dada pela Eq. (4.4). Resolvendo este problema para o caso unidimensional, considerando a taxa de geração de portadores como sendo dada pela Eq. (4.22), a solução geral para  $\Delta n(x)$  e  $\Delta p(x)$  é apenas obtida numericamente em função da razão entre o tempo de recombinação e o tempo de relaxação dielétrica,  $\tau/\tau_d$ . Este parâmetro mede a transição entre o regime de tempo de vida e o regime de relaxação. Simulações feitas considerando que o campo elétrico aplicado seja nulo [122], indicam que quando a relação  $\tau/\tau_d$  é pequena, a neutralidade de carga local não é mais mantida e elétrons e buracos difundem; neste regime  $\Delta n(x)$  diminui devido a rápida difusão dos elétrons, e a diminuição na taxa de recombinação conduz a um aumento de  $\Delta p(x)$ ; por outro lado, quando  $\tau/\tau_d$  admite valores da ordem de  $10^3$ ,  $\Delta n(x)$  e  $\Delta p(x)$  tornam-se muito próximos, e nesta condição a neutralidade de carga é uma hipótese bastante aceitável.

As implicações práticas deste fato sobre as medidas obtidas pela técnica SSPG são imediatamente óbvias, dado que a Eq. (4.29) não é mais válida. Assim, o resultado será claramente diferente quando se considera  $\Delta n(x) = \Delta p(x)$  e o caso de comportamentos diferentes para as concentrações de elétrons e buracos. Resultados a partir de simulações mostram que o "verdadeiro" comprimento de difusão ambipolar iguala-se àquele medido pela técnica SSPG quando as mobilidades de arraste para elétrons e buracos são as mesmas para qualquer valor de  $\tau/\tau_d$ , dado que neste caso elétrons e buracos tem as mesmas constantes de difusão e a neutralidade de carga é sempre mantida; os resultados são também próximos quando  $\tau/\tau_d$  é suficientemente grande para garantir a separação de cargas, mesmo quando  $\mu_n$  e  $\mu_p$  são diferentes.

Os primeiros resultados experimentais no regime de altos campos elétricos indicam a presença do efeito da carga espacial [122], então para uma correta

determinação do valor do comprimento de difusão tem que levar em conta o campo elétrico e o tempo de vida dos portadores em excesso, assumido que o tempo de relaxação é suficientemente curto.

A teoria aplicada até o momento é bem geral, ou seja, pode ser aplicado tanto para semicondutores cristalino quanto para semicondutores amorfos. No caso dos semicondutores amorfos as equações de transporte são muito mais complicados que os dos semicondutores cristalinos, uma vez que uma grande parte dos fotoportadores estão provavelmente armadilhados em estados localizados. Assim os parâmetros como a mobilidade de arraste, a constante de difusão e o tempo de vida dos portadores em excesso tem dependência com relação a intensidade da luz de fundo utilizada.

No limite em que trabalha-se com baixos campos elétricos e iluminação de fundo de alta intensidade (um sol ou AM1), os parâmetros de transportes fenomenológicos indicam um comprimento de difusão ambipolar correto.

Na Seq. IV.5. analizaremos mais alguns detalhes do efeito da separação de cargas no regime de altos campos elétricos.

#### **IV.4.5. Efeito da condutividade no escuro na medida do comprimento de difusão**

Até aqui não consideramos a influência dos portadores gerados sem a presença de luz, ou seja, desprezamos a contribuição de condutividade no escuro  $\sigma_d$ . Podemos verificar até onde esta aproximação é verdadeira, levando em conta que  $\sigma_d$  é diferente de zero, assim a nova expressão para a fotocondutividade agora pode ser dada por [107]

$$\sigma(x) = \sigma_{\perp} \left\{ 1 + A \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \right\} + \sigma_d \quad (4.43)$$

Agora, resolvendo novamente a integral que determina a fotocondutividade média ao longo da direção  $x$

$$\sigma_{//} = \sigma_{\perp} \sqrt{\left[1 + \frac{\sigma_d}{\sigma_{\perp}}\right] - A^2} \quad (4.44)$$

Devido a presença de  $\sigma_d$ , temos que redefinir o valor de  $\beta$  dada pela Eq. (4.39). Assim

$$\beta = \frac{V_{//}}{V_{\perp}} = \frac{\sigma_{//} - (\sigma_1 + \sigma_d)}{\sigma_{\perp} - \sigma_1} \quad (4.45)$$

Definindo um parâmetro  $\varphi_d$ , relacionado com a condutividade no escuro com a condutividade de fundo, dado por

$$\varphi_d = \frac{\sigma_1}{\sigma_1 - \sigma_d} \quad (4.46)$$

ou seja, o fator  $\varphi_d$  desviando de 1 indica que  $\sigma_d$  começa a ter valores não desprezíveis. Resolvendo a expressão para  $\beta$  em função de  $\varphi_d$

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \frac{1}{(2\pi L)^2} \sqrt{\gamma \gamma_0^2 \varphi_d} \sqrt{\frac{2}{(1-\beta)(1+\gamma\theta)}} - \frac{1}{(2\pi L)^2} \quad (4.47)$$

ou seja, o fator  $\varphi_d$  pode ser experimentalmente incluído num "fator geral" que determina a qualidade da grade  $(\gamma \gamma_0^2 \varphi_d)^{1/2}$ . Conhecido o valor de  $\gamma$ , pode-se determinar o valor do produto  $(\gamma_0^2 \varphi_d)^{1/2}$ . Este novo fator de qualidade da grade quando tem valores próximo de 1 indica a consistência dos resultados e que  $\varphi_d$  é desprezível.

#### IV.4.6. Efeito da espessura da amostra e da recombinação superficial

Para amostras óticamente espessas, a absorção de luz na direção  $z$  perpendicular ao plano definido pela amostra, não será uniforme e assim a difusão dos portadores nesta direção tem que ser levada em conta. Além disto, é possível existir uma

recombinação superficial não desprezível. O problema da absorção da luz na direção  $z$  pode ser resolvida introduzindo um termo adicional de difusão nesta direção, considerando que o coeficiente de difusão  $D$  é isotrópico. A recombinação superficial pode ser levada em conta quando considera-se que a taxa de recombinação e de geração é independente da coordenada  $z$ ; desta forma parte-se de uma expressão mais geral para Eq. (4.20) [107]

$$L^2 \left[ \frac{d^2 \Delta n(x, z)}{dx^2} + \frac{d^2 \Delta n(x, z)}{dz^2} \right] - \Delta n(x, z) + \tau \Delta G(x, z) = 0 \quad (4.48)$$

A taxa de geração de portadores é considerada neste caso como sendo

$$\Delta G(x, z) = e^{-\alpha z} \Delta G(x) \quad (4.49)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção luminosa e  $\Delta G(x)$  é a taxa de geração de portadores definido pela Eq. (4.23). Assim a resolução da equação acima levando-se em conta algumas aproximações físicas como condições de contorno pode-se chegar a solução de  $\Delta n(x, z)$ , que posteriormente determinamos o seu valor médio na direção  $x$  por integração ao longo de  $z$  de zero a infinito, pois este valor médio que é experimentalmente medido. As condições de contorno para efeito de cálculo são a) a coordenada  $x$  ao longo do plano do filme e a espessura  $z$  são considerados infinitos; b) o valor de  $\Delta n(x, z)$  na origem é uma constante  $\Delta n_0$ ; e por fim c) o fluxo por difusão em  $z = 0$  é igual a taxa de recombinação superficial, que pode ser expressa como sendo

$$D \frac{d}{dz} \Delta n(x, z) \Big|_{z=0} = s \Delta n(x, 0) \quad (4.50)$$

onde  $s$  é a velocidade de recombinação superficial,  $D$  é o coeficiente de difusão e  $\Delta n(x, 0)$  é a concentração do excesso de portadores na superfície do filme. O valor médio obtido é então

$$\Delta n(x) = \frac{2\tau G_0 \gamma_0}{\left[1 + \left(\frac{2\pi L}{\Lambda}\right)^2\right]} \frac{\sqrt{I_1 I_2}}{(I_1 + I_2)} \frac{(1 - \alpha^2 L^2)}{(1 - \alpha^2 L'^2)} \frac{1 - \alpha L'^2 \frac{(D\alpha + s)}{(sL' + D)}}{1 - \alpha L^2 \frac{(D\alpha + s)}{(sL + D)}} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \quad (4.51)$$

e assim obtem-se a nova condutividade  $\Delta\sigma(x)$

$$\Delta\sigma(x) = \left[1 + A' \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right)\right] \quad (4.52)$$

onde

$$A' = \frac{1 - \alpha^2 L^2}{1 - \alpha^2 L'^2} \frac{1 - \alpha L'^2 (D\alpha + s) / (sL' + D)}{1 - \alpha L^2 (D\alpha + s) / (sL + D)} A \quad (4.53)$$

onde  $A$  é dado pela Eq.(4.30) e  $L'$  é dado por

$$L' = \sqrt{\frac{L^2}{(1 + (2\pi L / \Lambda)^2)}} \quad (4.54)$$

O parâmetro  $A'$  é a nova amplitude da grade, levando-se em conta agora a absorção luminosa na direção  $z$  e a recombinação superficial  $s$ .

Fazendo-se algumas simplificações é possível ver, por exemplo, que se a luz é fracamente absorvida pelo material ( $\alpha L \ll 1$ ) então  $A' = A$ , independentemente do valor de  $s$ . O mesmo é válido para  $s = 0$ , mesmo para luz fortemente absorvida. Quanto maior é o valor de  $s$  maior deve ser o desvio de  $A'$  do valor de  $A$ , e no limite de  $s \rightarrow \infty$  temos

$$A'_\infty = \frac{(1 + \alpha L)}{(1 + \alpha L')} A \quad (4.55)$$

O efeito máximo na medida do comprimento de difusão pode ser verificado, encontrando uma nova relação do tipo da Eq.(4.47) levando-se em conta este novo fator  $A'$ . Obtem-se então [107]

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \frac{1}{(2\pi L)} \left[ \frac{\gamma\gamma_0^2}{(1+2\theta)} \right]^{1/2} \left( \frac{1+\alpha L}{1+\alpha L'} \right) \sqrt{\frac{2}{1-\beta_\infty}} - \frac{1}{(2\pi L)^2} \quad (4.56)$$

onde  $\beta_\infty$  é dado por

$$\beta_\infty = 1 - \frac{2\gamma\gamma_0^2}{\left[ 1 + \left( \frac{2\pi L}{\Lambda} \right)^2 \right]^2} \frac{1}{(1+2\theta)} \left( \frac{1+\alpha L}{1+\alpha L'} \right)^2 \quad (4.57)$$

Como é possível ver, a Eq. (4.45) é usada para determinar o valor de  $L$ , fazendo o gráfico de  $1/\Lambda^2$  em função de  $[2/((1-\beta)(1+\gamma\theta))]^{1/2}$ . É esperado apenas um pequeno desvio da linha reta da solução obtida pela Eq. (4.41), pois o coeficiente de absorção  $\alpha$  do  $a$ -Si:H é muito pequeno para o caso da luz *laser* do He-Ne (para  $\lambda = 0.632$  nm,  $\alpha \cong 2 \times 10^4$  cm<sup>-1</sup>) e para comprimentos de difusão  $L \cong 1000$  Å, ou seja, observa-se que  $\alpha L \ll 1$  e  $\beta_\infty \rightarrow \beta$ . É esperado um desvio maior caso o coeficiente de absorção seja muito maior que a do  $\lambda = 0.632$  nm, por exemplo, o verde do *laser* de argônio ( $\lambda = 0.488$  nm,  $\alpha \cong 2 \times 10^5$  cm<sup>-1</sup>). O desvio que ocorre devido ao alto coeficiente de absorção pode ser utilizado para a determinação da velocidade de recombinação superficial [124].

#### IV.5. Influência do campo elétrico na formação da grade de portadores

Para análise da influência do campo elétrico é conveniente expressar a amplitude da grade  $A$  para ambos os portadores individualmente  $A_e$  e  $A_h$  respectivamente para os elétrons e para os buracos, cada qual com uma mobilidade

diferente  $\mu_n$  e  $\mu_p$ . Assim a definição da fotocondutividade para campo elétrico zero (Eq.(4.26)) fica sendo [123]

$$\sigma(x) = \sigma_{\perp} + q\gamma(\mu_n A_e + \mu_p A_b) \cos(kx) \quad (4.58)$$

onde  $q$  é a carga eletrônica,  $\mu_e$  e  $\mu_b$  são as mobilidades microscópicas dos portadores e  $k = 2\pi/\Lambda$ . As amplitudes das grades não são necessariamente iguais, devido a diferentes comprimentos de difusão, e são proporcionais a  $(I_1 I_2)^{1/2}$ . Também é claro que esta amplitude decai com o aumento do comprimento de difusão. Como exemplo ilustrativo (Fig. 4.6) suponha que  $L_e > L_b$  (ou que  $\mu_n > \mu_p$ ) e que assim os elétrons têm uma amplitude  $A_e$  menor que as dos buracos  $A_b$ . Para manter a neutralidade de carga em excesso num período da grade, a região com menor iluminação (região com interferência destrutiva dos dois feixes) fica com carga negativa que compensa a carga positiva que forma na região de maior iluminação (interferência construtiva).

Neste regime de campo elétrico zero, chega-se a uma nova relação para o parâmetro  $\gamma_{\text{eff}}$ , que pode ser obtido comparando a Eq. (4.30) com o valor de  $A$  dado pela Eq.(4.58). Assim, considerando uma relação simples entre a fotocondutividade

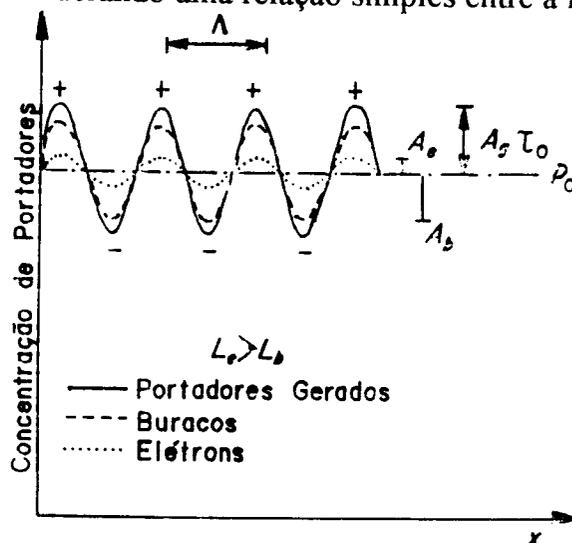


Figura 4.6. Uma ilustração da distribuição de elétrons e buracos em estado estacionário na técnica de SSPG. A amplitude da grade de cada portador é menor que a amplitude da grade de fotoportadores geradas comum aos dois portadores. Temos também a indicação da região com carga positiva e negativa. No caso ambipolar  $A_e = A_b$  e a neutralidade de carga prevalece em toda região.

e a recombinação dada por  $\sigma_{\perp}/G_{\perp} = q(\mu_p + \mu_n)\tau_0$ , onde  $\tau_0$  é o tempo de recombinação comum aos dois portadores, tem-se [123]

$$\gamma_{\text{eff}} = \frac{q\gamma(\mu_p A_b + \mu_n A_e)}{q\gamma(\mu_n + \mu_p)\tau_0(2\gamma_0\gamma\sqrt{I_1 I_2})} = \frac{(\mu_p A_b + \mu_n A_e)}{[(\mu_n + \mu_p)\tau_0 A_g]} \quad (4.59)$$

Se um campo elétrico é aplicado no sistema o efeito óbvio é a separação das cargas. Nesta condição os picos da concentração dos buracos será deslocado na direção do campo e os picos da concentração dos elétrons será deslocado na direção oposta, como mostra a Fig. 4.7. Estes deslocamentos correspondem respectivamente a uma deslocamento da fase  $\phi$  e  $\nu$  com respeito a grade de geração dos portadores. Assim as concentrações esperadas dos portadores serão

$$p = p_0 + A_b \cos(kx + \phi) \quad (4.60-a)$$

$$n = n_0 + A_e \cos(kx + \nu) \quad (4.60-b)$$

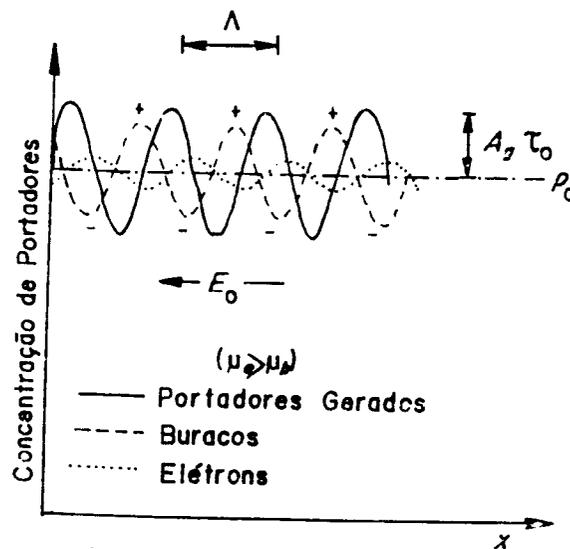


Figura 4.7. Uma ilustração física da distribuição dos buracos e dos elétrons na condição de estado estacionário na experiência de grade de portadores, quando um campo elétrico  $E_0$  é aplicado. Temos também as regiões com excesso de carga positiva e negativa.

Para encontrar as informações físicas embutidas em  $A_e$  e  $A_b$  é necessário encontrar uma nova relação para a amplitude da grade normalizada  $\gamma_{\text{eff}}$ , que é a relação que pode ser medida experimentalmente. A condutividade será dada então por [123]

$$\sigma(x) = q(\mu_n + \mu_p)n_0 + q\gamma \left[ \mu_n A_e \cos(kx + \nu) + \mu_p A_b \cos(kx + \phi) \right] \quad (4.61)$$

e assim é possível chegar a uma relação para  $\gamma_{\text{eff}}$  de forma semelhante ao feito para campo zero, ou seja

$$\gamma_{\text{eff}} = \frac{\left[ (\mu_n A_e \cos \nu + \mu_p A_b \cos \phi)^2 + (\mu_n A_e \sin \nu + \mu_p A_b \sin \phi)^2 \right]^{1/2}}{\left[ (\mu_n + \mu_p) \tau_0 A_g \right]} \quad (4.62)$$

Esta relação acima não tem utilidade se não forem encontradas relações para determinarem as amplitudes de concentrações e as fases das concentrações dos elétrons e dos buracos, na presença de campo elétrico. Na técnica convencional para medida do comprimento de difusão a Equação de Continuidade foi facilmente linearizada com a suposição de um caso simples ambipolar, onde o termo de deriva desaparece naturalmente [107]. Para a solução dos problemas de transporte para os dois portadores independentes, é preciso também linearizar as respectivas Equações da Continuidade, o que é feito nos termos de recombinação. Considerando altos campos elétricos, ocorrem não só recombinação envolvendo portadores livres nos estados estendidos, mas também recombinação envolvendo armadilhas. A partir da equação diferencial linearizada, é preciso encontrar as equações algébricas que relacionam as medidas experimentais ( $\beta$ ) com as propriedades de transporte do material ( $L$  e produtos  $\mu\tau$ ).

O processo de linearização é semelhante ao usado para o caso ambipolar, mas exige um pouco mais de atenção. A partir das Equações da Continuidade unidimensional que controlam o pequeno sinal modulado senoidalmente (excesso de

portadores) dados pelas Eqs. (2.41-a) e (2.41-b), usando a Equação de Poisson que relaciona os termos de difusão e a carga espacial quando as armadilhas estão presentes, e considerando uma forma específica do termo de recombinação  $\Delta R$  dado por uma expressão do tipo Shockley-Read que leva em conta vários mecanismos de recombinação para o excesso de portadores [118][123][125][126], tem-se

$$\Delta R = \frac{\Delta p}{t_p} + \frac{\Delta n}{t_n} \quad (4.63)$$

onde  $\Delta p$  e  $\Delta n$  são o excesso de concentração dos buracos e dos elétrons fotoexcitados, e  $t_p$  e  $t_n$  são os tempos de recombinação fenomenológicos,

$$t_n = \tau_n \left[ 1 + \Theta_n \tau_p / (\Theta_p \tau_n) \right]^2 \quad (4.64-a)$$

$$t_p = \tau_p \left[ 1 + \Theta_p \tau_n / (\Theta_n \tau_p) \right]^2 \quad (4.64-b)$$

onde  $\Theta_n$  ( $\Theta_p$ ) é a razão entre  $n_0$  ( $p_0$ ) e a concentração total (livres e armadilhados) de elétrons (buracos) Conseqüentemente a carga espacial resultante é somente para os excessos  $\Delta n$  e  $\Delta p$ , e assim a  $\partial \Delta E / \partial x$  da Equação da Continuidade pode ser simplificada para

$$\frac{\partial \Delta E}{\partial x} = \left( \frac{q}{\varepsilon} \right) \left( \frac{\Delta p}{\Theta_p} - \frac{\Delta n}{\Theta_n} \right) \quad (4.65)$$

estas relações são definidos para um fotocondutor intrínseco, ou seja, um fotocondutor sujeito a uma iluminação de fundo forte de tal forma que  $n_0 = p_0$ . [67] Assim, na condição de pequena modulação da grade de fotoportadores, obtém-se uma relação linear para a Equação da Continuidade em uma dimensão dada por

$$-\left(\frac{\mu_n q n_0}{\varepsilon}\right)\left(\frac{\Delta p}{\Theta_p} - \frac{\Delta n}{\Theta_n}\right) - D_n \left(\frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2}\right) - \mu_n E_0 \left(\frac{\partial \Delta n}{\partial x}\right) + \left(\frac{\Delta n}{t_n} + \frac{\Delta p}{t_p}\right) = A_g \cos(kx) \quad (4.66-a)$$

e para os buracos

$$\left(\frac{\mu_p q p_0}{\varepsilon}\right)\left(\frac{\Delta p}{\Theta_p} - \frac{\Delta n}{\Theta_n}\right) - D_p \left(\frac{\partial^2 \Delta p}{\partial x^2}\right) - \mu_p E_0 \left(\frac{\partial \Delta p}{\partial x}\right) + \left(\frac{\Delta n}{t_n} + \frac{\Delta p}{t_p}\right) = A_g \cos(kx) \quad (4.66-b)$$

onde  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do material,  $D_n$  e  $D_p$  são as constante de difusão e  $n_0$  e  $p_0$  são as concentrações de fundo em equilíbrio dos elétrons e dos buracos respectivamente. Como já mencionamos acima, são esperadas soluções senoidais para os excessos de portadores

$$\Delta p = A_b \cos(kx + \phi) \quad (4.67-a)$$

$$\Delta n = A_e \cos(kx + \nu) \quad (4.67-b)$$

Em princípio, substituindo as Eqs (4.67) acima na Equação da Continuidade (4.66) pode-se resolver  $A_e$ ,  $\nu$ ,  $A_b$  e  $\phi$ . Na aproximação de altos campos elétricos, desprezando os termos de carga espacial (que contém os termos  $n_0$  e  $p_0$ ) tem-se

$$\mu_p A_b \cos\phi + \mu_n A_e \text{sen}\nu = 2 A_g \frac{(k_B T k^2 / q)}{(\mu_n^2 \mu_p^2 t_n^2 t_p^2 / B)} \quad (4.68)$$

e

$$\mu_p A_b \text{sen}\phi + \mu_n A_e \cos\nu = 2 A_g \frac{(k_B T k / q E_0) \mu_n \mu_p t_n t_p (\mu_n t_n - \mu_p t_p)}{B} \quad (4.69)$$

onde  $B = (\mu_n t_n - \mu_p t_p)^2 + (k E_0 \mu_n \mu_p t_n t_p)^2$ . Estes resultados substituídos na Eq.(4.62) da amplitude normalizada da grade  $\gamma_{\text{eff}}$  permite obter a seguinte expressão

$$\gamma_{\text{eff}}(\mu_n + \mu_p)A_g\tau_0 = \left[ \frac{2A_g k_B T k \mu_n \mu_p t_n t_p}{(qE_0 B)} \right] \left[ (kE_0 \mu_n \mu_p t_n t_p)^2 + (\mu_n t_n - \mu_p t_p)^2 \right]^{1/2} \quad (4.70)$$

onde  $\tau_0$  é tempo comum de recombinação para um material intrínseco sob iluminação uniforme; por exemplo, no modelo de Shockley-Read  $\tau_0 = \tau_n + \tau_p$ . Escrevendo a Eq. (4.70) de uma forma mais concisa chega-se a

$$\gamma_{\text{eff}} = \frac{2k_B T \mu^* t_n t_p}{(qE_0 \tau_0 \sqrt{B})} \quad (4.71)$$

onde  $\mu^* = \mu_n \mu_p / (\mu_n + \mu_p)$  é a mobilidade reduzida. A relação acima ainda não é conveniente para ser utilizada para determinar os parâmetros físicos de interesse. Mostra-se a seguir na Sec. IV.5.1. mais algumas suposições que permitem determinar o produto mobilidade-tempo de vida ( $\mu\tau$ ) para ambos os portadores.

#### IV.5.1. Medida dos produtos mobilidade-tempo de vida

Os produtos mobilidade-tempo de vida ( $\mu\tau$ ) dos dois portadores são parâmetros que caracterizam as propriedades opto-eletrônicas de um semiconductor. Estes parâmetros contém informações a respeito do mecanismo de transporte ( $\mu$ ) e de cinética de recombinação ( $\tau$ ). Tradicionalmente o produto  $\mu\tau$  pode ser determinado em condições transiente [127] ou em estado estacionário [128], sendo que os resultados diferem para as duas situações [129] - [131], mas são os produtos  $\mu\tau$  em estado estacionário que determinam o desempenho dos dispositivos semicondutores. Com as descrições teóricas mencionadas na seção anterior, mostra-se aqui a possibilidade de determinar o produto  $\mu\tau$  de ambos os portadores com suficiente precisão, com o uso da grade de fotoportadores [108].

Enquanto o produto  $\mu\tau$  para os portadores minoritários pode ser determinado para o regime de baixos campos elétricos na técnica da grade de fotoportadores [132],

o produto  $\mu\tau$  para os portadores majoritários pode ser determinado no regime de altos campos elétricos. Assumindo que os elétrons são os portadores majoritários, a fotocondutividade  $\sigma$  pode ser representada por [23]

$$\sigma = q(\mu_n\tau_n^R + \mu_p\tau_p^R)G \quad (4.72)$$

onde  $\mu_n\tau_n^R$  e  $\mu_p\tau_p^R$  são respectivamente os produtos mobilidade na banda com o tempo de recombinação para os elétrons e para os buracos,  $G$  é taxa de geração dos portadores e  $q$  é a carga eletrônica. A dificuldade do uso desta relação de  $\sigma$  consiste na dificuldade de se conhecer exatamente o valor de  $G$ , pois a geometria da amostra, a eficiência quântica de geração dos portadores e a fração de luz absorvida são de difícil determinação e ainda deve ser levada em conta a inhomogeneidade da luz que gera os portadores [129][125].

A expressão para  $\gamma_{\text{eff}}$  (Eq (4.59)) no regime de baixos campos elétricos assumindo a validade da neutralidade de carga, ou da ambipolaridade pode ser reduzida para

$$\gamma_{\text{eff}} = \frac{1}{(1 + k^2 L^2)} \quad (4.73)$$

onde  $L$  é o comprimento de difusão ambipolar, e pode ser dado em termos dos tempos de recombinação dos portadores minoritário por [106][133]

$$L^2 = \left( \frac{2k_B T}{q} \right) \mu_p \tau_p^R \quad (4.74)$$

Utilizando a relação de  $\gamma_{\text{eff}}$  (Eq.(4.71)) para altos campos elétricos, considerando também que para fins práticos  $t_n = \tau_n^R$  e  $t_p = \tau_p^R$  na simplificação de que o termo de carga espacial é desprezível comparado com o termo de difusão, e que o

termo de difusão é muito pequeno mas não é desprezível comparado com o termo de deriva, chega-se à seguinte relação

$$\left( \frac{qn_0}{\varepsilon \Theta_n} \right) \left[ \frac{\mu_n \Theta_n}{\mu_p \Theta_p} - 1 \right] \ll \frac{k^2 k_B T}{q} < kE_0 \quad (4.75)$$

Nestas condições levando em conta altos campos elétricos na condição de  $(\mu_n t_n - \mu_p t_p) \gg kE_0 \mu_n \mu_p t_n t_p$  e que  $\mu_n t_n \geq 3\mu_p t_p$  então a expressão para  $\gamma_{\text{eff}}$  fica sendo

$$\gamma_{\text{eff}} = \left( \frac{2kk_B T}{q} \right) \left[ \frac{\mu_p \tau_p^R}{\mu_n \tau_n^R} \right] \left( \frac{1}{E_0} \right) \quad (4.76)$$

ou seja, um gráfico de  $\gamma_{\text{eff}}$  em função de  $1/E_0$  podemos determinar a razão precisa entre os  $\mu\tau$  dos portadores minoritários com os majoritários, caso as condições experimentais permitam que seja observada a dependência linear. Também mencionaremos na seção seguinte que o comportamento linear só será observado quando trabalhamos num regime de baixa intensidade de iluminação. Uma vez determinado o valor do produto  $\mu\tau$  dos portadores minoritários no regime de baixo campo elétrico, o que pode ser observado do mesmo gráfico de  $\gamma_{\text{eff}}$  em função de  $1/E_0$ , quando  $E_0 \rightarrow 0$ , podemos determinar exatamente o valor de  $\mu\tau$  para os portadores majoritários dado pela Eq. (4.73).

#### IV.5.2. Demarcação de regime de baixos e altos campos elétricos

No regime de baixos campo elétricos os termos de deriva podem ser desprezados na Equação de Continuidade, permitido sua solução na determinação do comprimento de difusão. O critério utilizado para que a aproximação de  $E_0 = 0$  é, para os buracos, por exemplo, que  $E_0 \ll (kD_p/\mu_p)$ . Assumindo a aproximação de Boltzmann para o termo de difusão (Relação de Einstein), temos  $E_0 \ll (kk_B T/q)$ , ou seja, considerando as condições experimentais (em unidades mks), onde  $k = 2\pi/\lambda$

$= 2\pi/10^{-6}$  e na temperatura ambiente ( $T = 300$  K)  $k_B T/q = 1/40$ , a aproximação de campo zero vale para [123]

$$E_0 \ll 1600 \text{ V/cm} \quad (4.77)$$

este resultado é independente do material utilizado e só depende da temperatura e do parâmetro controlável  $k$ .

O critério para a condição de regime de altos campos incorpora a condição reversa da condição de regime de baixo campo elétrico, ou seja,  $E_0 \gg 10^4$  V/cm. Todavia esta condição sozinha não é suficiente; é preciso considerar também o termo de carga espacial, que na aproximação  $\mu_n > \mu_p$ , leva então a  $2qp_0(k\epsilon) \ll E_0$ . Assim em materiais sem armadilhas, o critério para regime de alto campo elétrico leva em consideração alguns parâmetros experimentais como  $p_0$  (igual a  $G_0\tau_0$ ) e a constante dielétrica  $\epsilon$ . Por exemplo, para um semiconductor intrínseco fotocondutivo típico como o  $\alpha$ -Si:H, sob iluminação com intensidade de um sol (AM1) temos  $G_0 \approx 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\tau_0 \approx 2 \times 10^{-6} \text{ s}$  e  $\epsilon = 10^{-10}$  (em unidade mks), temos  $p_0 = 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , e para períodos típicos da grade na técnica SSPG, isto é,  $k = 2\pi/10^{-6}$ ) devemos ter [123]

$$E_0 \gg 2 \times 10^4 \text{ V/cm} \quad (4.78)$$

Mas na presença de armadilhas na amostra, o que normalmente acontece no  $\alpha$ -Si:H, o critério acima torna-se mais duro, pois para manter os mesmos tempos de recombinação fenomenológicos, a intensidade de luz (e conseqüentemente  $G$ ) deve cair para aproximadamente 0.1 AM1 para que campos acima de  $10^4$  V/cm já sejam considerados altos, suficientes para que a dependência linear possa ser observada.

## CAPÍTULO V

### SISTEMA E RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA TÉCNICA DE GRADE DE FOTOPORTADORES EM ESTADO ESTACIONÁRIO

#### V.1. Introdução

Tendo no capítulo anterior descrito os fundamentos teóricos envolvidos na técnica de grade de fotoportadores, passamos a descrever os detalhes do sistema experimental e os procedimentos experimentais usado para determinar os parâmetros de transporte do silício amorfo hidrogenado ( $a\text{-Si:H}$ ).

Pelo fato da determinação do comprimento de difusão ambipolar e dos produtos mobilidade-tempo de vida de ambos os portadores ser muito importante sob o ponto de vista de caracterização de um material semiconductor, e que o sistema experimental utilizado na técnica de SSPG ser muito simples de ser implementada, resolvemos construir um sistema próprio para caracterização sistemática dos filmes produzidos pelo método alternativa de descarga luminescente GD AC-60 Hz.

A Seq. V.2. é dedicado a descrição detalhada do sistema experimental utilizado. Na Seq. V.3. analisamos os resultados obtidos no regime de baixo campo elétrico onde determinamos os principais parâmetros onde a técnica pode ser utilizada com precisão. E na Seq. V.4. passamos a aplicar altos campos elétricos na amostra na presença da grade de portadores, com a objetivo de determinarmos o produto mobilidade-tempo de vida dos portadores majoritários

#### V.2. Sistema experimental

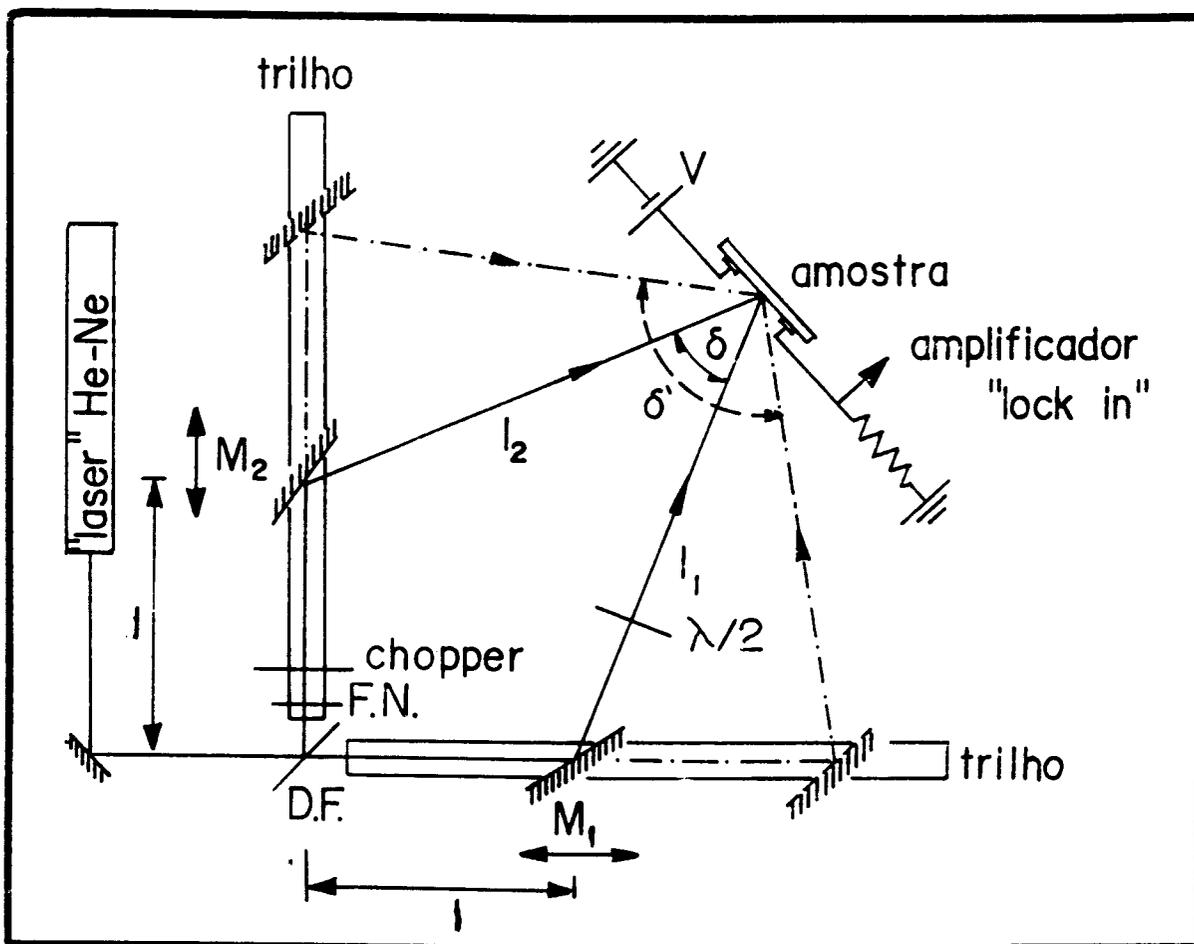
O sistema experimental da técnica SSPG está descrito esquematicamente na Fig. 5.1., ele consiste basicamente num tipo de interferômetro de dois feixes. A fonte de luz coerente utilizada é um *laser* He-Ne ( $\lambda = 0.6328 \text{ nm}$ ) polarizado com 5 mW de potência. Como divisor de feixe (DF) usamos uma simples lâmina de vidro,

posicionado a um ângulo de  $45^\circ$  com relação ao feixe  $I_1$ ; assim temos um segundo feixe  $I_2$ , bem menos intenso, perpendicular ao feixe  $I_1$ . Os dois feixes percorrem duas trajetórias diferentes de mesmo percurso para depois incidirem sobre a amostra, sob um determinado ângulo  $\delta$ , e eventualmente interferirem produzindo um padrão de franjas. Devido a geometria do sistema, as franjas formadas são perpendiculares ao plano de incidência dos feixes, como mostra a Fig. 5.2. Na Fig. 5.2. vemos também esquematicamente em detalhes os contatos elétricos, o circuito elétrico e o ponto de incidência do *laser*. Na trajetória do feixe  $I_2$  usamos um filtro neutro (FN) adequadamente escolhido para controlar a relação de intensidade entre os dois feixes; a seguir temos um *chopper* mecânico, do tipo pás rotativas, cuja frequência usada gira em torno de 100 Hz; finalmente usamos um espelho de alumínio móvel  $M_2$  que direciona o feixe sobre a amostra de  $\alpha$ -Si:H, exatamente entre os contatos metálicos onde é aplicado um pequeno campo elétrico. O uso de modulação de baixas frequências (100 Hz) deve-se apenas ao critério de ser uma frequência suficientemente baixa para que as correntes medidas no *lock-in* sejam precisas, e estejam no regime estacionário.

Os contatos elétricos usados podem ser de tinta prata ou de alumínio depositados por métodos tradicionais de evaporação em vácuo e uso de máscaras metálicas (normalmente máscaras feitas de cobre), com geometria adequada como mostra a Fig. 5.2.. No caso da tinta prata usamos um pincel especial para desenharmos os contatos.

Já o feixe  $I_1$ , depois de passar pelo DF, incide diretamente sobre outro espelho móvel  $M_1$ , que direciona o feixe sobre a amostra no mesmo ponto que o feixe  $I_2$ , para que possam eventualmente interferirem. O feixe  $I_2$  passa também por um conjunto de dois Rombos de Fresnel ( $\lambda/2$ ), cuja função é rodar a polarização do feixe  $I_2$  de  $90^\circ$  em relação ao feixe  $I_1$ . Os Rombos de Fresnel é usado na sua posição ativa quando deseje-se destruir a interferência entre os dois feixes.

Os dois espelhos de alumínio são montados num suporte padrão rotativo móvel, e cada qual pode deslocar longitudinalmente num trilho rígido metálico de 60 cm. O



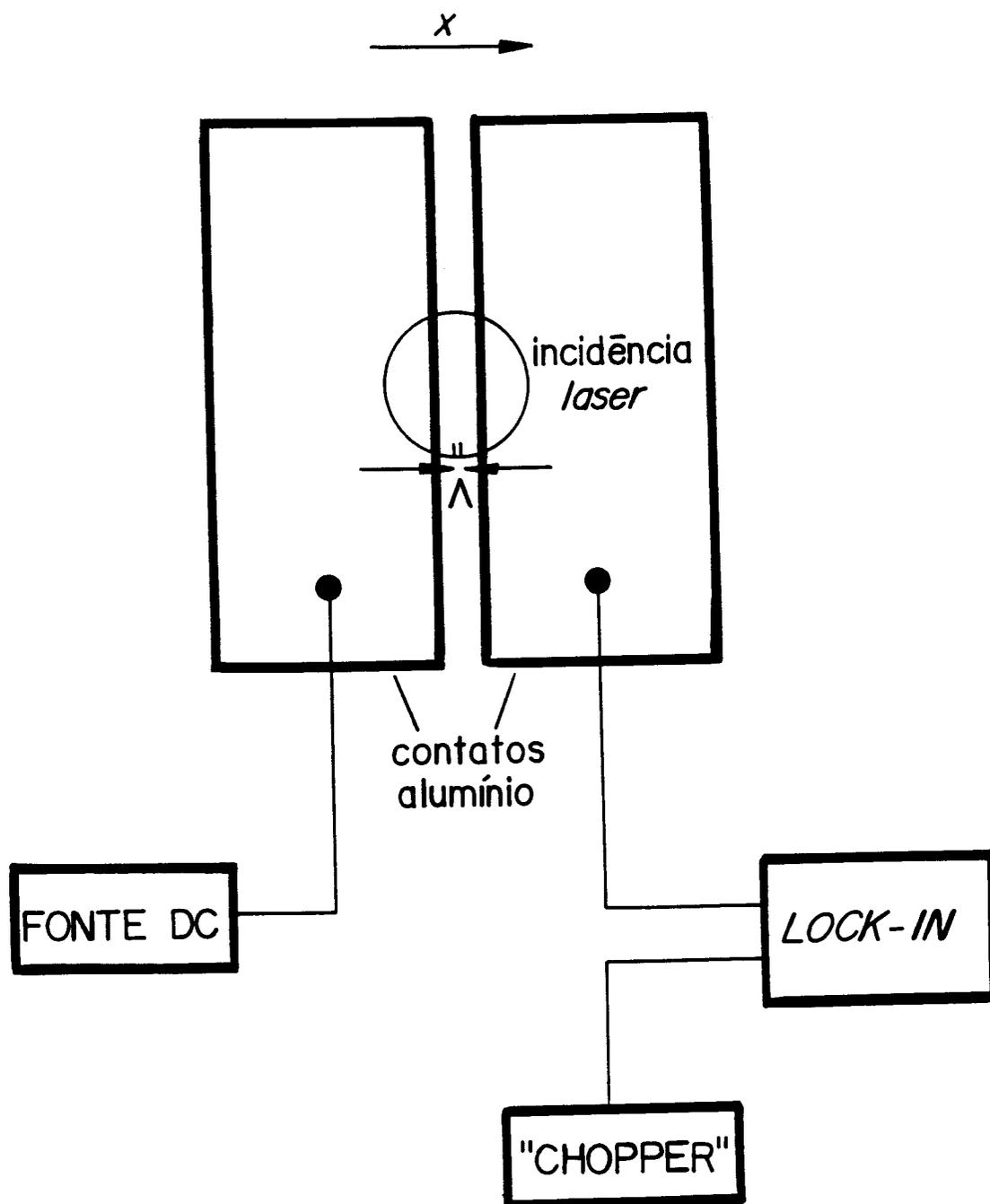
**Figura 5.1.** Sistema experimental para medida de SSPG. O feixe de *laser* He-Ne é dividido em dois feixes pelo divisor de feixe (DF),  $I_1$  e  $I_2$  que são feitos coincidirem na amostra pelos espelhos  $M_1$  e  $M_2$ . O feixe 2 é atenuado por um filtro neutro (FN) e "chopeado". O plano de polarização do feixe 1 pode ser rodado de  $\pi/2$  usando uma lâmina  $\lambda/2$  (2 Rombos de Fresnel). O *lock-in* mede pequenas mudanças na fotocorrente devido à modulação do feixe 2, para o caso de interferência ( $\lambda/2$  na posição neutra), e para o caso de não interferência ( $\lambda/2$  na posição ativa). O ângulo  $\delta$  pode ser mudado variando-se a posição dos espelhos  $M_1$  e  $M_2$ , temos como exemplo duas posições,  $\delta$  e  $\delta'$ .

trilho é feito de metal (latão) próprio para sistemas óticos que necessitem alta estabilidade. Ele tem perfil em x que permite o acoplamento de diferentes acessórios por um sistema padrão de fixação, como mostra a Fig. 5.3.. Os trilhos estão graduados de 1 em 1 centímetro para posicionamento dos espelhos. Os trilhos estão posicionados perpendiculares entre si, e os deslocamentos dos espelhos são simétricos com relação ao DF de tal forma a alterar o ângulo  $\delta$  de incidência dos feixes do *laser* (ver Fig. 5.1.); o ângulo  $\delta$  pode ser assim facilmente calculado usando relações geométricas. No caso específico utilizado, temos

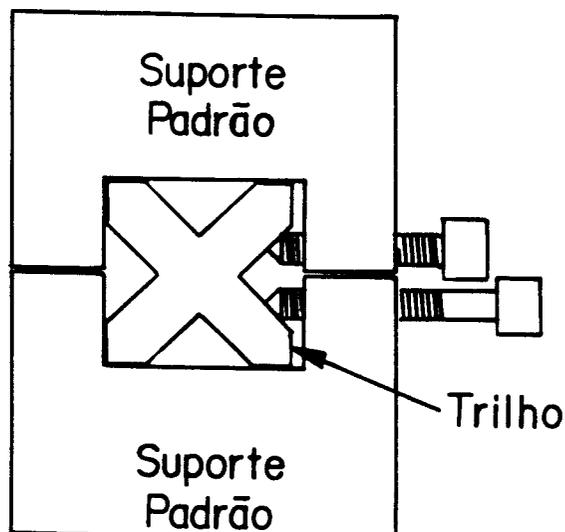
$$\delta = \frac{\pi}{2} - 2 \operatorname{arctg} \left( 1 - \frac{l\sqrt{2}}{d} \right) \quad (5.1)$$

onde  $l$  é a distância do DF aos espelhos  $M_1$  e  $M_2$  e  $d$  é a distância do DF até a amostra. Para cada ângulo  $\delta$  temos um período  $\Lambda$  correspondente à rede de fotoportadores.

Os ângulos  $\delta$  típicos usados estão no intervalo de  $6.5^\circ$  a  $78.0^\circ$ , produzindo períodos da rede  $\Lambda$  de  $5.5$  a  $0.5 \mu\text{m}$ . Esta faixa de ângulos permite determinar comprimentos de difusão na ordem de algumas centenas de angström até a ordem de algumas micras [107], adequadas portanto para amostras de  $\alpha\text{-Si:H}$  e suas ligas fotocondutivas.



**Figura 5.2.** Vista esquemática da alimentação elétrica (fonte DC) e leitura via *lock-in*. O *chopper* fornece a referência ao *lock-in*, ao mesmo tempo que modula o feixe  $I_2$ . Temos também o ponto de incidência dos dois feixes de *laser*, onde eventualmente se interferem, criando uma grade de período  $\Lambda$ , perpendicular à direção  $x$ . Os dois contatos de alumínio tem em média 10 mm de altura por 3 mm de largura. A separação entre estes contatos varia em média de 0.2 a 1.0 mm.



**Figura 5.3.** Vista esquemática da seção transversal do trilho óptico e dos suportes padrões para os espelhos usado no sistema experimental da técnica SSPG.

Fixado um ângulo, ao aplicar-se um campo elétrico entre os dois contatos elétricos, o *lock-in* passa a ler uma pequena fotocorrente para dois casos distintos; uma para o caso em que os dois feixes se interferem ( $V_{||}$ ) e outra quando não se interferem ( $V_{\perp}$ ). A razão entre as duas fotocorrentes definem o parâmetro experimental  $\beta$  (Eq. 4.33). O fator  $\beta$  macroscópico relaciona os resultados experimentais com os parâmetros microscópicos de transporte, tanto para baixos e altos campos. Para produção do baixo campo utilizamos uma simples fonte estabilizada de 0 - 100 V, e para altos campos utilizamos uma fonte de alta tensão 30 - 500 V.

### **V.3. Resultados experimentais no regime de baixos campos elétricos**

Para determinação do comprimento de difusão ambipolar  $L$  dos filmes de  $\alpha$ -Si:H temos que trabalhar num regime de baixos campos elétricos de tal forma que o

termo de arraste não influencie. Neste regime os experimentos são feitos, primeiro obtendo a leitura no *lock-in* quando os dois feixes têm polarizações perpendiculares ( $V_{\perp}$ ), e portanto não interferem. A seguir, rodamos o conjunto de rombos de Fresnel para obter polarizações paralelas entre os feixes, e repetimos a leitura no *lock-in* ( $V_{\parallel}$ ); desta forma, obtemos o valor de  $\beta$  como está definido na Eq. (4.33). Este procedimento é conduzido para diferentes valores de  $\Lambda$ , o que é feito alterando o ângulo  $\delta$  entre os dois feixes. Para garantir que o processo de difusão seja dominante, nós usamos uma baixa voltagem entre os contatos (que teoricamente deve ser  $E_0 < 1600$  V/cm). Voltagens maiores podem induzir o efeito de arraste de portadores [123]. Normalmente começamos com pequenos ângulos  $\delta$  quando o período da grade induzida é bem maior que o comprimento de difusão, isto pode ser detectado pela simples observação de que  $V_{\parallel} \ll V_{\perp}$ , em alguns casos  $V_{\parallel}$  medido é negativo. Conforme aumentamos o ângulo de incidência  $\delta$  dos dois feixes, pode ser observado que enquanto  $V_{\perp}$  permanece relativamente constante,  $V_{\parallel}$  aumenta progressivamente. No limite em que o período da grade  $\Lambda$  tende ao valor do comprimento de difusão  $L$ , observa-se que  $V_{\parallel} \rightarrow V_{\perp}$  ou  $\beta \rightarrow 1$ , e a medida do fator (que chamaremos de RAIZ) =  $[2/((1-\beta)(1+\gamma\theta))]^{1/2}$  torna-se experimentalmente imprecisa. A imprecisão da medida vem também do fato de que para grandes ângulos temos incidência razante dos dois feixes, o que é experimentalmente inconveniente devido principalmente ao aumento da reflexão.

O valor de  $\gamma$  é determinado do expoente da dependência da lei de potência da intensidade da fotocondutividade. Para determinar  $\gamma$ , usamos a mesma montagem experimental da técnica SSPG. Incidimos apenas um dos feixe ( $I_1$  forte) sobre a amostra e medimos com o *lock-in* a fotocorrente para diferentes intensidade de incidência do *laser*. A variação da intensidade do *laser* foi feita utilizando filtros neutros cujos coeficientes de transmissões são calibradas. A partir do coeficiente angular de um gráfico do logaritmo de fotocorrente em função do logaritmo da intensidade da luz incidente, determinamos o valor de  $\gamma$ .

A medida da razão entre a intensidade dos feixes  $\theta$  é feito medindo-se diretamente a razão entre as fotocorrentes (lidas no *lock-in*) induzida individualmente pelo feixe 1 e feixe 2, sob mesmo campo elétrico aplicado.

As medidas foram feitas em um filme de  $\alpha$ -Si:H intrínseco de alta qualidade depositado em substrato de vidro tipo Corning, produzida por GD-RF no laboratório NREL (*National Renewable Energy Laboratory*, Golden, Colorado, USA). A técnica SSPG foi também aplicada em alguns filmes produzidos por uma técnica alternativa usando descarga luminescente a baixas frequências (GD-LF) [48], depositadas em nosso laboratório, como uma das técnicas de caracterização sistemática para determinação da qualidade desses filmes com relação aos parâmetros de deposição.

Na Tab. V.I. e Tab. V.II temos um resultado experimental típico da medida utilizando a técnica de SSPG para dois tipos de contatos elétricos num filme de  $\alpha$ -Si:H GD-RF de 1  $\mu\text{m}$  de espessura. Na Fig. 5.4. temos o resultado dessa medida graficado segundo o procedimento sugerido no texto. A separação entre os contatos são de 0.75 mm. A intensidade do *laser* na amostra foi de  $I=100 \text{ mW/cm}^2$ , e a relação  $I_1/I_2 = 40$ . O campo elétrico utilizado foi de  $E_0 = 133 \text{ V/cm}$ . Para o caso de contato utilizando alumínio a extrapolação da reta forneceu como comprimento de difusão  $L = 0.12 \mu\text{m}$ , e a partir do coeficiente angular e do comprimento de difusão  $L$ , obtemos um valor para  $\gamma^{1/2}\gamma_0 = 0.78$ . Conhecido o valor de  $\gamma$ , que neste caso foi de 0.82, podemos determinar o fator  $\gamma_0 = 0.86$ . O valor  $\gamma_0 = 0.86$  demonstra uma qualidade da grade suficiente para que possamos garantir uma boa precisão na medida de  $L$  [121]. Os resultados acima estão em boa concordância com medidas publicadas na literatura usando a mesma técnica [107]. Já para o caso do uso de tinta prata os resultados experimentais conduzira a um valor do comprimento de difusão  $L = 0.10 \mu\text{m}$  e um valor para  $\gamma_0 = 0.38$ , ou seja, valores muito baixos comparado com o obtido com

**Tabela V.I.** Resultados experimentais típicos de uma medida para determinação do comprimento de difusão usando como contato elétrico tinta prata. O erro estimado de cada variável é em média de 5%.

$l(\text{cm})$	$\delta(\text{rad})$	$\delta(\text{deg})$	$\Lambda(\mu\text{m})$	$1/\Lambda^2$	$V_{II}$	$V_I$	$\beta$	RAIZ
5.0	0.11	6.58	5.51	0.033	1.29	2.58	0.50	1.98
9.0	0.22	12.38	2.93	0.116	1.53	3.07	0.50	1.97
13.0	0.33	18.69	1.95	0.264	2.00	3.24	0.62	2.26
17.0	0.45	25.54	1.43	0.489	2.23	3.21	0.69	2.53
21.0	0.58	32.95	1.11	0.806	2.38	3.26	0.73	2.70
25.0	0.71	40.92	0.90	1.22	2.70	3.40	0.79	3.09
29.0	0.86	49.43	0.76	1.75	2.80	3.36	0.83	3.44
33.0	1.02	58.44	0.65	2.39	2.67	3.00	0.89	4.23
37.0	1.18	67.86	0.57	3.12	2.01	2.20	0.91	4.70
41.0	1.35	77.59	0.50	3.93	1.48	1.60	0.92	5.09

os contatos de alumínio, indicando que os resultados neste caso não são muito confiáveis.

Verificamos também a influência do campo elétrico e da razão  $I_1/I_2$ , para determinarmos o seu regime de validade.

Como podemos observar pela Tab. V.III, enquanto  $\gamma$  aumenta um pouco, não foi observado nenhuma alteração significativa nos valores de  $L$  e  $\gamma_0$ , com o aumento do campo elétrico aplicado até 1066 V/cm

**Tabela V.II.** Resultados experimentais típicos de uma medida para determinação do comprimento de difusão usando como contato elétrico alumínio. O erro médio de cada variável é de 5%.

$l(\text{cm})$	$\delta(\text{rad})$	$\delta(\text{deg})$	$\Lambda(\mu\text{m})$	$1/\Lambda^2$	$V_{//}$	$V_{\perp}$	$\beta$	RAIZ
5.0	0.11	6.58	5.51	0.033	-0.47	3.21	-0.15	1.31
9.0	0.22	12.38	2.93	0.116	-0.57	3.69	-0.15	1.30
13.0	0.33	18.69	1.95	0.264	-0.07	3.61	-0.02	1.39
17.0	0.45	25.54	1.43	0.489	0.52	3.41	0.15	1.52
21.0	0.58	32.95	1.11	0.806	1.24	3.88	0.32	1.70
25.0	0.71	40.92	0.90	1.22	2.01	3.91	0.51	2.01
29.0	0.86	49.43	0.76	1.75	2.05	3.43	0.60	2.21
33.0	1.02	58.44	0.65	2.39	2.60	3.61	0.72	2.65
37.0	1.18	67.86	0.57	3.12	1.85	2.23	0.83	3.40
41.0	1.35	77.59	0.50	3.93	2.50	2.83	0.88	4.11

**Tabela V.III.** Resultados experimentais do comportamento do filme de  $\alpha\text{-Si:H}$  GD-RF de 1  $\mu\text{m}$  de espessura, com relação ao campo elétrico.

Campo Elétrico (V/cm)( $\pm 5\%$ )	$L$ ( $\mu\text{m}$ ) ( $\pm 5\%$ )	$\gamma$ ( $\pm 5\%$ )	$\gamma_0$ ( $\pm 5\%$ )
133	0.125	0.82	0.83
267	0.127	0.84	0.85
533	0.127	0.85	0.85
1067	0.126	0.88	0.83

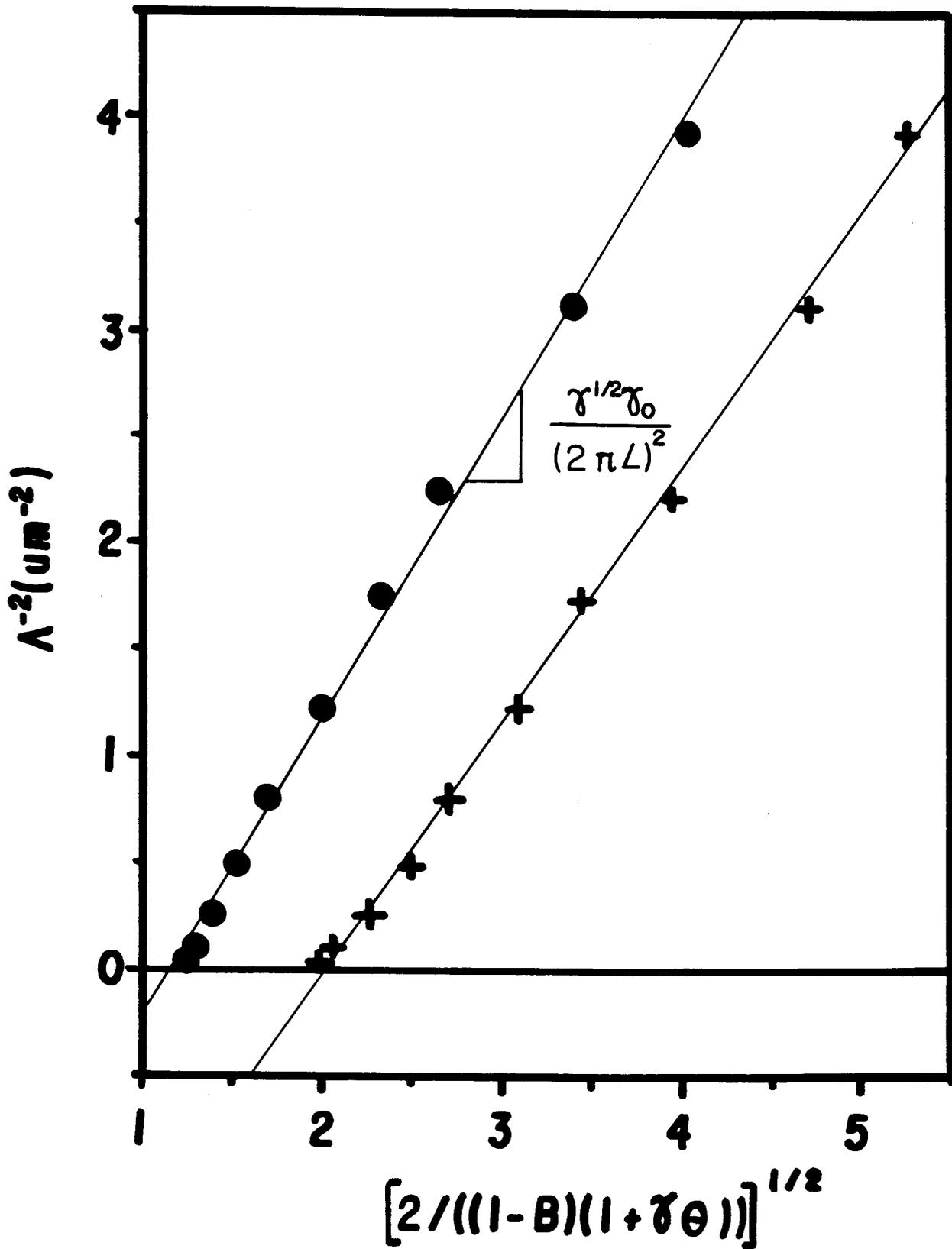


Figura 5.4. Dependência experimental do valor de  $\beta$  em relação ao período da grade  $\Lambda$  dada pela Eq. (4.41), como descrito pelo procedimento experimental apresentado no texto. Temos, (●) para contatos de alumínio e (+) para contatos de tinta prata, ambos com mesma separação de 0.75 mm e mesmo campo aplicado de  $V = 133 \text{ V/cm}$ .

Observamos também um pequeno aumento de  $L$  e de  $\gamma_0$  conforme aumentamos a razão  $I_1/I_2$ , como mostra a Tab. V.IV.. Como era esperado para  $I_1/I_2$  muito pequeno, os resultados não são muito confiáveis como indica o baixo valor de  $\gamma_0$ . Com o aumento da razão  $I_1/I_2$ , a aproximação da Eq. (4.39) melhora. O fato de  $\gamma_0$  estar aumentando significa que o valor de  $L$  é mais correto, mas ao mesmo tempo, fica mais difícil realizar a medida, devido as fotocorrentes lidas no *lock-in* ficarem muito reduzidas. Uma análise rápida permite concluir que o regime de validade da razão de intensidade estão na faixa de  $18.6 < I_1/I_2 < 125$ .

**Tabela V.IV.** Resultados experimentais do comportamento do filme de  $\alpha$ -Si:H GD-RF de 1  $\mu\text{m}$  de espessura, com relação a  $I_1/I_2$ . O campo aplicado foi de  $E_0=133$  V/cm.

$I_1/I_2$ ( $\pm 5\%$ )	$L$ ( $\mu\text{m}$ ) ( $\pm 5\%$ )	$\gamma_0$ ( $\pm 5\%$ )
7.5	0.110	0.72
18.6	0.124	0.73
40.0	0.125	0.83
45.5	0.125	0.83
125	0.134	0.90

Uma última análise consistiu no estudo da influência da intensidade de luz na medida do comprimento de difusão. Como podemos ver pela Tab. V.V. o valor do comprimento de difusão aumenta um pouco com a diminuição da intensidade do *laser* incidente. Não foi observado nenhuma alteração significativa no valor de  $\gamma_0$ . A teoria original apresentada por Ritter [106], não previa a dependência do comprimento de difusão com relação a intensidade de luz de fundo, mas esta dependência existe. Há atualmente muito estudo procurando entender o que realmente é responsável por este comportamento [122][123][134]. Todos as evidências indicam que a causa desta

atualmente muito estudo procurando entender o que realmente é responsável por este comportamento [122][123][134]. Todas as evidências indicam que a causa desta dependência vem dos diferentes e complexos mecanismos de armadilhas que existem nos semicondutores amorfos

**Tabela V.V.** Resultados experimentais mostrando a dependência do comprimento de difusão com a intensidade da luz.

Intensidade <i>laser</i> (mW/cm <sup>2</sup> )(±10%)	<i>L</i> (μm) (±5%)
100	0.110
34.1	0.124
13.1	0.125
4.2	0.135

Como o objetivo principal deste trabalho foi a implementação e calibração do sistema experimental da técnica SSPG, usamos o filme do NREL do qual tínhamos a garantia da qualidade eletrônica. Assim que o sistema for considerado operacional passaremos a caracterização sistemática dos filmes produzidos por descarga luminescente AC-60 Hz. Nesta fase inicial caracterizamos apenas alguns dos melhores filmes GD AC-60 HZ, do qual encontra-se publicado na Ref 48 e no Apêndice I.

#### **V.4. Resultados experimentais no regime de altos campos elétricos**

No regime de altos campos elétricos utilizamos o mesmo sistema experimental da técnica SSPG, que é mostrado na Fig. 5.1.. Nós medimos a dependência de  $\gamma_{\text{eff}}$  como função do inverso do campo elétrico ( $1/E_0$ ) usando para iluminação o *laser* de He-Ne ( $\lambda = 0.632 \text{ nm}$ ), período da grade fixado em  $\Lambda = 9 \times 10^{-5} \text{ cm}$ , a relação de

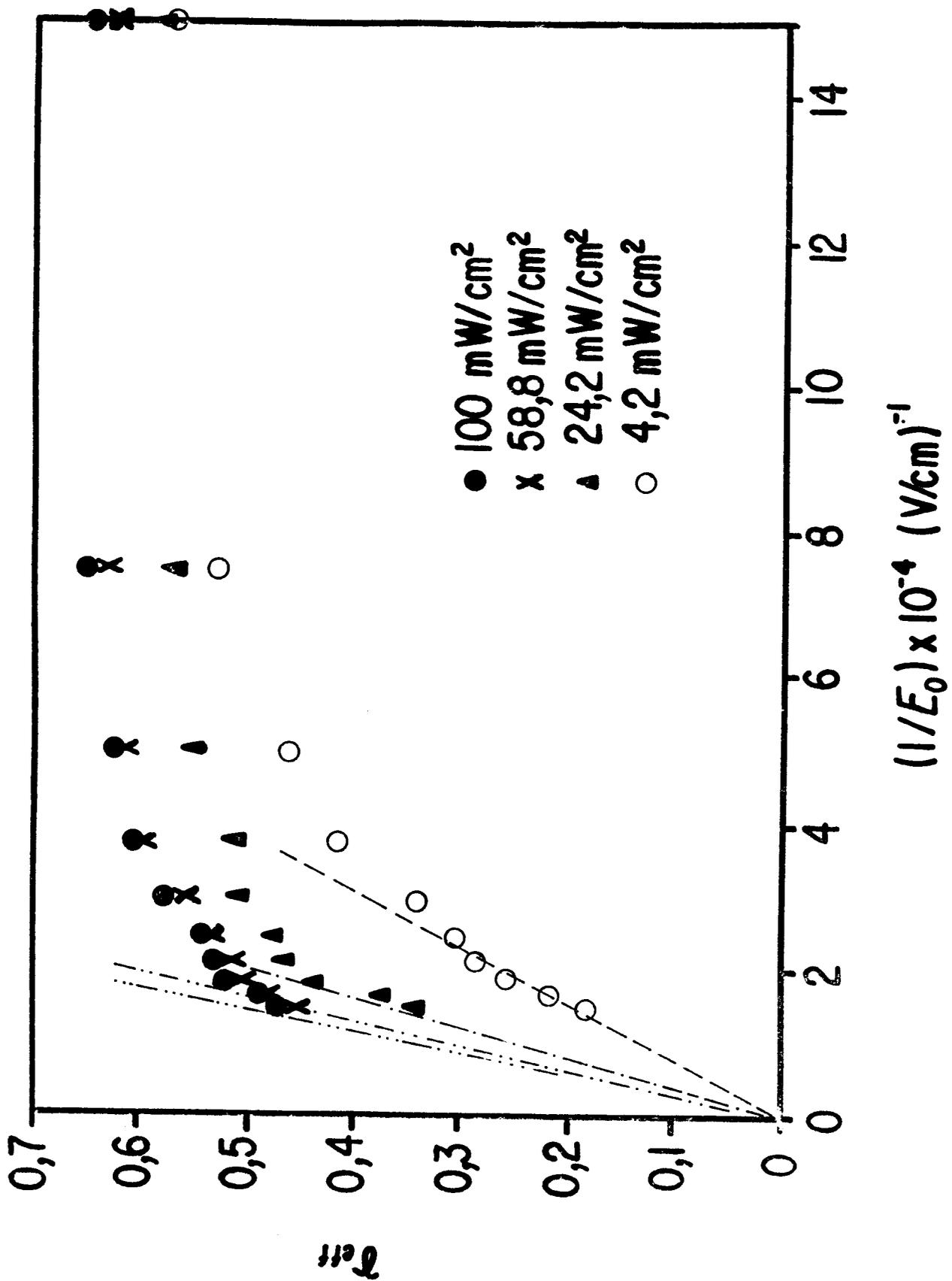


Figura 5.5. Dependência experimental do valor de  $\gamma_{\text{eff}}$  em relação a  $1/E_0$ , como sugerido pelo procedimento experimental apresentado no texto.

intensidade dos feixes foi mantido constante ( $I_1/I_2 = 40$ ). A amostra de  $\alpha$ -Si:H utilizada foi o mesmo usado para a calibração da técnica de SSPG (produzida por descarga luminescente RF-13.56 MHz, no NREL-Golden Colorado, USA) com 1  $\mu\text{m}$  de espessura e contatos de alumínio evaporado com separação de 0.75 mm. Variamos a intensidade total do *laser* incidente para encontrarmos o regime de dependência linear de  $\gamma_{\text{eff}}$  como função de  $1/E$ . O resultado experimental desta medida pode ser visto na Fig. 5.5.. Os valores do produtos  $\mu\tau$  podem ser obtidos do gráfico  $\gamma_{\text{eff}}$  como função de  $1/E_0$ , onde o valor de saturação de  $\gamma_{\text{eff}}$  (no limite de baixos campos elétricos) é usado para determinar o produto mobilidade-tempo de vida dos portadores minoritários pela Eqs. (4.73) e (4.74) e pelo coeficiente angular no limite de altos campos elétricos, a razão entre o produto mobilidade-tempo de vida dos portadores minoritários com o produto mobilidade-tempo dos portadores majoritários dado pela Eq. (4.76), podemos determinar o valor do produto mobilidade-tempo dos portadores majoritários. A Tab.V.IV. mostra os resultados experimentais.

**Tabela V.VI.** Resultados experimentais mostrando a dependência do comprimento de difusão  $L$  e os produtos mobilidade-tempo de vida dos portadores minoritários ( $\mu_p\tau_p^R$ ) e majoritários ( $\mu_n\tau_n^R$ ) com relação a intensidade do *laser* incidente.

Intensidade do <i>laser</i> (mW/cm <sup>2</sup> ) ( $\pm 10\%$ )	Comprimento de difusão $L$ ( $\mu\text{m}$ ) ( $\pm 5\%$ )	Produto ( $\mu_p\tau_p^R$ ) (cm <sup>2</sup> /V) ( $\pm 5\%$ )	Produto ( $\mu_n\tau_n^R$ ) (cm <sup>2</sup> /V) ( $\pm 5\%$ )
100.0	0.107	$2.22 \times 10^{-9}$	$2.33 \times 10^{-9}$
58.8	0.121	$2.43 \times 10^{-9}$	$2.83 \times 10^{-9}$
24.2	0.122	$2.87 \times 10^{-9}$	$4.32 \times 10^{-9}$
4.2	0.124	$2.99 \times 10^{-9}$	$8.64 \times 10^{-9}$

Como a teoria previa, a dependência linear de  $\gamma_{\text{eff}}$  com relação a  $1/E$  exige baixas intensidades do *laser* incidente, como pudemos observar experimentalmente pelo Fig. 5.4.

Para chegarmos a resultados confiáveis, muitos cuidados especiais tiveram que serem tomados. Como vimos, a razão entre os feixes não pode ser muito grande, caso contrário o sinal no *lock-in* fica muito fraco; por outro lado ela não pode ser muito pequena, senão efeitos não-lineares começam a aparecer. Como não observamos nenhum desvio significativo dos pontos experimentais do gráfico definido pela Eq. (4.39), podemos concluir que para o  $\alpha$ -Si:H e o uso do *laser* de He-Ne com  $\lambda=0.632$  nm, a contribuição da recombinação superficial é desprezível. O aumento do comprimento de difusão com a diminuição da intensidade do *laser* incidente foi observado para ambas experiências, usando a técnica convencional de SSPG e usando a técnica para determinação de  $\mu\tau$ , ou seja, usando  $\gamma_{\text{eff}}$ . As causas deste efeito ainda não foram bem entendidas [108], a explicação mais aceita consiste no aumento da contribuição dos elétrons com relação aos buracos na condução para altas intensidade de iluminação [123].

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSÕES

A técnica de SSPG é simples de ser realizada e implementada para medidas de comprimento de difusão ambipolar para filmes finos de  $a$ -Si:H, ou outros semicondutores isolantes fotocondutivos cujos comprimentos de difusão variam de algumas centena de angstroms a alguns microns. O sistema é fácil de ser construído e os materiais utilizados são de fácil aquisição.

Sob o ponto de vista experimental, vibrações mecânicas, coerência parcial dos feixes, tipo de contato elétrico utilizado e luz espalhada, altas condutividade no escuro e recombinação superficial podem também degradar a qualidade da interferência, o que pode ser detectado pelo fator de qualidade da grade  $\gamma_0$ , que é a principal referência da consistência da medida do comprimento de difusão  $L$ . A principal observação que temos é de que os contatos de tinta prata não são muito adequados para serem usados, pois produzem uma baixa qualidade da grade formada; atribuímos isto principalmente devido a alta espessura dos contatos e a baixa eficiência de contato com o filme. Os resultados usando contatos de alumínio evaporado mostraram resultados mais adequados.

Os resultados dos valores de comprimento de difusão ambipolar estão de acordo com o obtido por outros grupos que utilizam esta mesma técnica. E além disto são os mesmos valores obtidos no NREL, para o caso dos filmes obtidos nas mesmas condições experimentais, permitino que nosso sistema seja considerado operacional.

Usando o mesmo sistema experimental também podemos implementar a medida do produto  $\mu\tau$ , bastando para isto variar o campo elétrico aplicado. Trata-se de sistema muito versátil e útil para quem trabalha com semicondutores do tipo  $a$ -Si:H. Apesar da técnica de SSPG já estar bem sedimentada e difundida, ela pode ser aperfeiçoada em

muitos aspectos a fim de se obter resultados mais precisos e rápidos; no caso da precisão podemos levar em conta a segundo termo de perturbação nas equações de transporte [134] e no caso da rapidez usando um modulador eletro-óptico no lugar de um *chopper* e de uma lâmina  $\lambda/2$  [135].

Os resultados obtidos para amostras GD-LF apresentam valores compatíveis com aqueles das amostras depositadas na forma convencional (GD-RF). Isto sugere que a deposição usando baixas frequências é viável para produção de filmes com "*device quality*" com um sistema relativamente mais simples

Por fim, utilizaremos o nosso sistema experimental para estudarmos sistematicamente e mais a fundo os filmes produzido por descarga luminescente de baixa frequência sob diferentes condições experimentais de deposição, e assim procuramos entender algumas particularidades deste processo alternativo de produção de filmes. Também utilizaremos a medida do comprimento de difusão para o estudo sistemático de defeito causados, por exemplo, por Raios-X, que um estudo que estamos nos concentrando.

## APÊNDICE I

Paralelamente ao desenvolvimento do sistema experimental de grade de fotoportadores em estado estacionário, desenvolvemos outras atividades científicas relacionadas ao silício amorfo hidrogenado ( $a\text{-Si:H}$ ) e a outros materiais como o silício poroso. Estas atividades podem ser resumidas a partir das participação em congressos e em artigos publicados nestes últimos dois anos e meio. Os resumos e os artigos encontram-se em anexo.

# Hydrogenated amorphous silicon films by 60 Hz glow-discharge deposition

J. F. Fragalli, L. Misoguti, A. N. Nakagaito, V. Grivickas,<sup>a)</sup> and V. S. Bagnato  
*Instituto de Física e Química de São Carlos-USP, Caixa Postal 369, 13560-970 São Carlos SP, Brazil*

H. M. Branz  
*National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado 80401*

(Received 28 September 1992; accepted for publication 11 March 1993)

We deposit hydrogenated amorphous silicon ( $a$ -Si:H) in a low-frequency (60 Hz) glow-discharge deposition system. The films show electronic and optical properties nearly equivalent to those of films produced by the conventional radio-frequency (13.56-MHz) glow-discharge technique. The optimal substrate temperature for the low-frequency glow-discharge technique is 150–170 °C, about 100 °C lower than at radio frequency. We report measurements of film properties including dark conductivity, photoconductivity, ambipolar diffusion length, infrared absorption, optical band gap, and deep defect density.

## I. INTRODUCTION

Hydrogenated amorphous silicon ( $a$ -Si:H) used in commercial electronic, xerographic, and photovoltaic devices is normally deposited from a 13.56-MHz radio-frequency glow discharge (rf-GD) in silane gas. However, numerous alternative deposition techniques have been explored in the hope of reducing the deep defect density, improving the stability, increasing the deposition rate, or lowering the deposition temperature of the films.<sup>1</sup> The plasma excitation frequency, for example, has been varied from 10 kHz to 300 MHz<sup>2-5</sup> and dc excitation of the glow discharge is also used.<sup>6</sup> Most recently, Tochtani *et al.*<sup>7</sup> reported a Si:H growth in a 50-Hz diode reactor. They found dark conductivity, photoconductivity, and infrared absorption spectra characteristic of device-quality rf-GD. They doped the material and deposited prototype  $p$ - $i$ - $n$  solar cells. In this communication, we describe the properties of high-quality  $a$ -Si:H deposited by triode low-frequency glow discharge (lf-GD) from silane at 60 Hz. We have previously given a preliminary account of our results.<sup>8</sup> Here, we emphasize the dependence of film quality on deposition parameters and characterize the films by a wide variety of optoelectronic techniques.

To assess film quality, we measure dark conductivity ( $\sigma_d$ ), photoconductivity ( $\sigma_{ph}$ ), transient photoconductivity, ambipolar diffusion length ( $L_d$ ), infrared (IR) absorption, Urbach energy ( $E_0$ ), optical band gap ( $E_g$ ), deep defect density ( $N_d$ ), and other properties. We find that our best lf-GD films have optoelectronic properties nearly as good as device-quality rf-GD  $a$ -Si:H films. Our optimal lf-GD  $a$ -Si:H is deposited at a substrate temperature  $T_s$  of 150–170 °C. This is  $\sim 40$  °C lower than the temperature found by Tochtani *et al.* and about 100 °C lower than normally used in rf-GD and dc-GD deposition. Such low deposition temperatures may be an advantage when depositing device layers on heat-sensitive materials. The low deposition frequency is also an advantage. Because 50–60 Hz power is universally available at low cost, our technique

does not require the power conversion equipment used during rf-GD deposition.

## II. FILM DEPOSITION

We prepare  $a$ -Si:H films using the deposition system shown schematically in the inset of Fig. 1(a). The system consists of a stainless-steel chamber diffusion pumped to a base pressure of  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  Torr before each deposition run. Unlike Tochtani *et al.*,<sup>7</sup> we use a triode configuration. The two plasma electrodes are stainless-steel screens 15 cm in diameter and about 2 cm apart. Each has an array of 5-mm-diam holes separated by about 1 mm. To these electrodes, we apply the 60-Hz voltage that excites the plasma. We use a transformer to set the voltage slightly above the threshold for extinguishing the plasma. Typically, the applied voltage is 450 V and the plasma current is 4 mA. The substrate and both plasma electrodes are normally at dc ground. For some runs, we applied a positive dc-bias voltage to the lower electrode. Before deposition, the chamber and substrates are cleaned by a plasma of Ar gas. During deposition, electronic-grade SiH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> gases are introduced in the chamber. We experimented with both low (about 10 sccm) and high (about 100 sccm) gas flow rates. Our typical deposition rate is about 40 Å/min. We normally measure the substrate temperature with a thermocouple attached to the heater block. Calibration experiments show that during the deposition, the actual substrate temperature slowly rises to about 20 °C higher than this thermocouple. However, in keeping with convention in the field, we report  $T_s$  as measured by the thermocouple attached to the heater block.

Films are simultaneously deposited on Corning glass, fused quartz, and crystalline Si to permit various characterizations. Our best films show good adhesion to all substrates and we grow films up to 1.5  $\mu$ m. The thickness variation is about 5% across a 3-cm-long substrate. To investigate the relation between film properties and deposition conditions, we vary the partial pressure of SiH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> dilution of the SiH<sub>4</sub>, gas-flow rate, dc-bias voltage and  $T_s$ . We grow our best films without H<sub>2</sub> dilution or dc bias and report these results below.

<sup>a)</sup>On leave from Vilnius University, Lithuania.

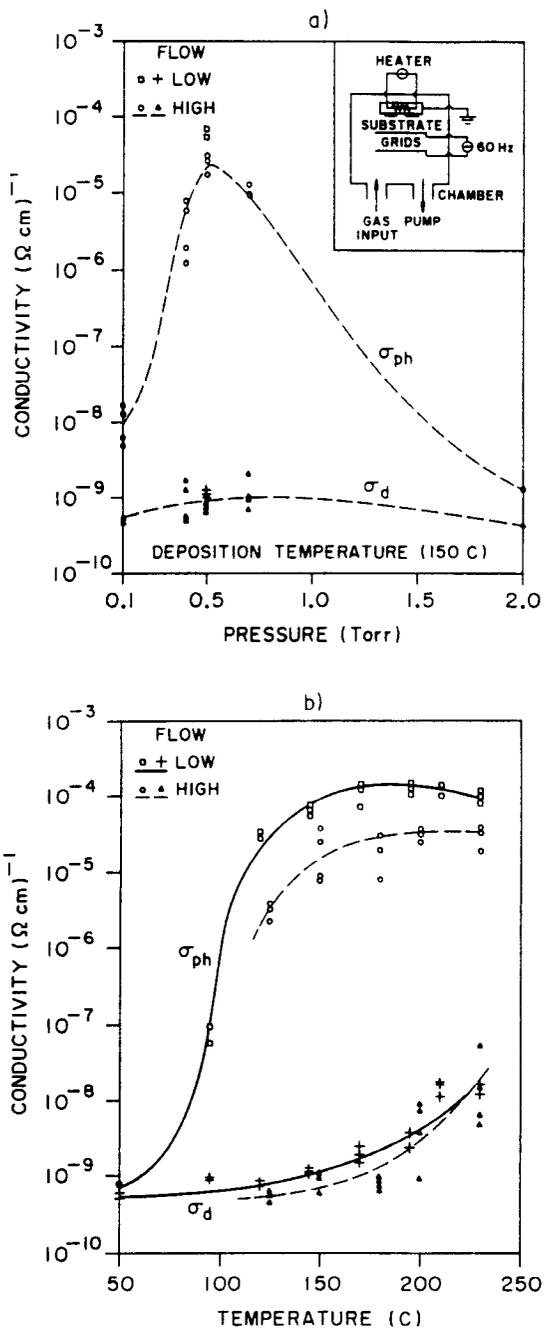


FIG. 1. Dark conductivity and photoconductivity as a function of (a) pressure at the fixed  $T_s$  of 150 °C and (b) substrate temperature at the fixed pressure of 0.5 Torr. The inset is a schematic diagram of the lf-GD deposition system.

We obtained device-quality rf-GD films from the U. S. National Renewable Energy Laboratory and measure their properties using the same apparatuses and conditions. These rf-GD results are reported below for purpose of comparison.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

In Table I, we summarize measured optoelectronic properties of the 1- $\mu\text{m}$  lf-GD  $a\text{-Si:H}$  prepared at optimal

temperature and pressure. The properties we measure for device-quality rf-GD 1- $\mu\text{m}$  films are shown for comparison. We next discuss these results in detail.

#### A. Photoconductivity and dark conductivity

Figure 1 shows photoconductivity and dark conductivity of lf-GD films. We measured photoconductivities with  $2.5 \text{ mW/cm}^2$  of 0.633  $\mu\text{m}$  illumination from a He-Ne laser. The measurements are performed at room temperature in a coplanar electrode configuration. The data scatter shown is for repeated film depositions at nominally identical conditions.

The highest photo-to-dark conductivity ratio is obtained only for 0.5 Torr of  $\text{SiH}_4$  pressure and  $T_s$  between 150 and 170 °C. The low flow rate yields a better ratio than the high flow rate. The other optoelectronic and structural indicators of film quality also indicated the same narrow range of optimal film deposition parameters. The photo-to-dark conductivity ratio of  $7.5 \times 10^4$  of our lf-GD films is about 20% lower than in rf-GD films. The small difference may simply reflect a slightly higher optical band gap and smaller absorption in the lf-GD films. The lf-GD films have a room temperature value of  $\sigma_d \approx 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  and a dark conductivity activation energy  $E_a$  of about 0.7 eV. With the measured  $E_g \sim 1.72\text{--}1.8 \text{ eV}$  this indicates a Fermi energy near midgap. There is a rapid falloff in film quality for values of  $T_s$  above and below the optimal range. For example, films deposited at 230 °C have a greatly reduced  $\sigma_{ph}/\sigma_d < 10^4$  and  $E_a \approx 0.3 \text{ eV}$ .

The dependence of photoconductivity on intensity in the range,  $I = 1\text{--}100 \text{ mW/cm}^2$  can be expressed as  $\sigma_{ph} \approx I^\gamma$  for both lf-GD and rf-GD films. The value of  $\gamma$  is comparable in the two types of films. This suggests that roughly the same recombination pathways determine the lf-GD and rf-GD steady-state photoconductivities.

#### B. Near-Infrared absorption

Figure 2 shows the absorption coefficient spectra from which we derive  $E_0$  and  $N_d$ . The spectra are taken by the constant photocurrent method (CPM).<sup>9</sup>  $E_0$  is about 10 meV wider in our lf-GD films than in the rf-GD films, indicating a somewhat broader valence bandtail state distribution. We calculate the absolute magnitude of  $N_d$  by multiplying the absorbance at 1.2 eV by a calibration factor of  $1.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , as suggested by Smith *et al.*<sup>10</sup> However, measurements in other laboratories on nominally identical rf-GD films suggest that the absolute magnitude of  $N_d$  we determine may be too high by a factor of 2 or 3 due to calibration error. In any case, the defect optical absorption in the best lf-GD film is twice as high as in rf-GD  $a\text{-Si:H}$ .

#### C. Diffusion length and transient photoconductivity

We measure the ambipolar diffusion length by the steady-state photocarrier grating technique.<sup>11</sup>  $L_d$  is about 130 nm for the high flow of lf-GD films, comparable to the value in rf-GD films. It is only about 83 nm in low-flow lf-GD films. The measurements were made in the low elec-

TABLE I. Properties of the best lf-GD films compared to a device-quality rf-GD film. The estimated measurement error is also shown.

	Units	lf-GD			rf-GD	Error
		High flow	Low flow			
$T_s$	°C	170	170	240	± 10	
$\sigma_d$	( $\Omega \text{ cm}$ ) <sup>-1</sup>	$0.7 \times 10^{-9}$	$1.3 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-9}$	20%	
$\sigma_d$ activation energy $E_a$	eV	0.7	0.65	0.71	± 0.05	
$\sigma_{ph}$	( $\Omega \text{ cm}$ ) <sup>-1</sup>	$2 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	20%	
$\sigma_{ph}/\sigma_d$	...	$3 \times 10^4$	$7.5 \times 10^4$	$1 \times 10^5$	40%	
$\gamma$ from $\sigma_{ph} \sim I^\gamma$	...	0.66	0.85	0.67	± 0.05	
$E_0$	meV	58	54.5	46	± 4	
$N_d$ from CPM	cm <sup>-3</sup>	$2 \times 10^{16}$	$3 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{16}$	± 100%	
$L_d$	nm	130	83	130	± 10	
$\mu$	rel. units <sup>a</sup>	1	...	0.9	± 20%	
$\beta$ from $\Delta\sigma_{ph} \sim (t)^{-\beta}$	...	1.03	...	1.05	± 0.05	
$E_g$	eV	1.73	1.80	1.75	± 0.05	
$R$	...	0.3	0.25	0.065	± 30%	
Hydrogen content	at. %	16	12	8	± 20%	

<sup>a</sup>Absolute values are estimated to be between 0.1 and 0.5 cm<sup>2</sup>/V s.

tric field (< 1 kV/cm) and ambipolar regimes<sup>12</sup> in which  $L_d$  is governed by hole transport in the material.

We performed a transient photoconductivity study of our films by using 4 ns laser pulse excitation at  $\lambda=0.59 \mu\text{m}$ . In this intensity range (< 10  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) photoconductivity is a linear function of intensity. We find the early time mobility  $\mu$  at the peak of photoresponse from the expression  $\mu = \Delta G h \nu L^2 / e(1-R)\epsilon$ . Here  $\Delta G$  is the measured conductance,  $R=0.3$  is the assumed reflectivity from surface,  $h\nu$  is the photon energy,  $L$  is the length of the photoconductive gap, and  $\epsilon$  is the pulse energy. We find that in the high-flow lf-GD sample,  $\mu$  is between 0.1–0.5 cm<sup>2</sup>/V s, comparable to our rf-GD result. As an indicator

of the density of shallow conduction bandtail traps,<sup>13</sup> we measure the decay of photoconductivity from 10 to 400 ns. It follows  $\sigma_{ph} = t^{-\beta}$ , with  $\beta \approx 1.03$ . Because  $\beta$  and  $\mu$  are nearly identical in rf-GD films, we suggest there are similar conduction bandtails.

#### D. IR spectrum

Figure 3 shows the IR absorption spectra of optimized low-flow and high-flow lf-GD films together with the spectrum of an rf-GD film. By integrating the wagging mode peak (640 cm<sup>-1</sup>) and multiplying the proportionality constant  $1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^2$ ,<sup>15</sup> we determine the hydrogen content in the films. The frequency of this 640 cm<sup>-1</sup> vibration does not seem to depend on the preparation conditions.<sup>14,15</sup> The H content is between 13–20 at. % in high-flow and 10–15 at. % in low-flow lf-GD films, but is between 7 and 9 at. % in rf-GD films.

A small band-bending mode (840–890 cm<sup>-1</sup>) peak is observed in our lf-GD, as in those of Ref. 7. It appears that isolated SiH<sub>2</sub> groups, having a mode at 875 cm<sup>-1</sup>, are

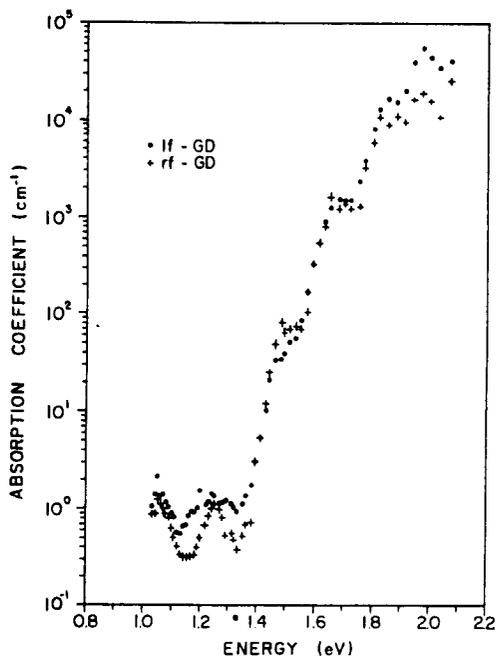


FIG. 2. Constant photocurrent method absorption coefficient spectra for high-flow lf-GD and rf-GD films.

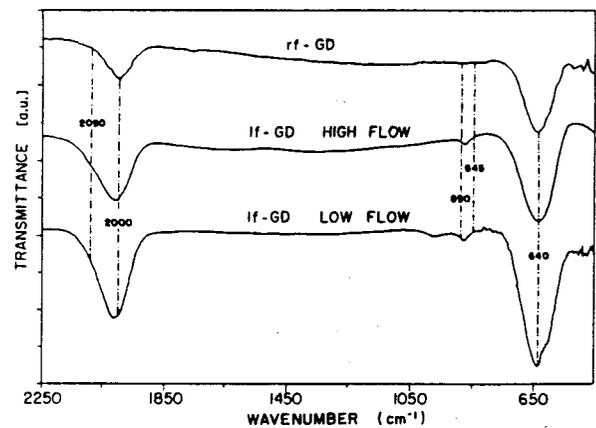


FIG. 3. IR absorption spectra of rf-GD and lf-GD films. Absorption peak positions discussed in text are indicated by dot-dashed lines.

present, rather than polymerized  $(\text{SiH}_2)_n$  groups with their scissors modes at 845 and 890  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>14</sup> The lf-GD film also shows a small peak at 980  $\text{cm}^{-1}$ , which was identified as an oxygen-related hydrogen complex<sup>14</sup> and suggest some O contamination. Within the stretch-mode peak, the ratio of the 2090  $\text{cm}^{-1}$  to the 2000  $\text{cm}^{-1}$  peak areas,  $R$ , is commonly adopted as a microstructure parameter of  $\alpha$ -Si:H. It is a factor of 4 greater in the lf-GD film than in the rf-GD film, most likely due to the isolated  $\text{SiH}_2$  groups.

Finally, the ratio of the stretching to the wagging band areas in both high- and low-flow lf-GD films is up to 70% larger than in the rf-GD films. There may be an unusually large oscillator strength of the H stretch mode in the lf-GD films. Shanks *et al.*<sup>16</sup> previously found that the oscillator strength decreases with increasing H content in rf-sputtered films annealed below 260 °C. Here we observe the opposite behavior: higher H content in lf-GD films is correlated with an increase of the oscillator strength of the stretch-mode band. It should be noted that Tochtiani *et al.*<sup>7</sup> grew high-quality lf-GD films with a ratio of stretching to wagging Si-H modes that appears similar to the ratio observed in rf-GD  $\alpha$ -Si:H.

We speculate that the differences between lf-GD deposition and previous rf-GD and dc-GD deposition results are caused by a low-energy, periodic ion bombardment of the growing lf-GD  $\alpha$ -Si:H surface. Ions are basically immobile in discharges of frequencies above about 1 MHz, but bombardment can occur at lower frequencies. For our lf-GD deposition, we are using a three-electrode geometry similar to that used in proximity dc-GD deposition to prevent ion bombardment of the sample.<sup>6</sup> However, in lf-GD, the voltage reverses twice per cycle and is near zero for a sizable portion of the cycle. At 10 V, an  $\text{H}^+$  ion is accelerated across typical electrode spacings in about 1  $\mu\text{s}$  and this time decreases with voltage as  $V^{-1/2}$ . Consequently, for our 60 Hz applied voltage of 450 V, some lower-energy ions will reach the substrate while the applied voltage is low. This may cause a periodic etching and deposition at the  $\alpha$ -Si:H surface similar to that investigated by Tsuo *et al.*<sup>17</sup> Because the ion bombardment supplies energy for the mass transport required to prevent formation of coordination defects and microstructure, it may explain the low substrate temperature that optimizes lf-GD of  $\alpha$ -Si:H.

#### IV. CONCLUSIONS

To summarize, we deposited high-quality  $\alpha$ -Si:H by a 60-Hz glow discharge from  $\text{SiH}_4$  gas. The lf-GD films have

optoelectronic properties nearly as good as those of device-quality rf-GD  $\alpha$ -Si:H. Further optimization of lf-GD deposition parameters should improve the properties still further by control of ion bombardment.

The present film quality is sufficient to enable  $\alpha$ -Si:H deposition, research and device fabrication without the use of frequency conversion equipment. The reduced substrate temperature at which the best lf-GD films are deposited presents opportunities to use  $\alpha$ -Si:H with temperature-sensitive materials and in novel device structures.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank R. S. Crandall of the National Renewable Energy Laboratory for supplying rf-GD  $\alpha$ -Si:H samples, J. G. Ferreira for assistance with optical absorption measurements, and Y. S. Tsuo for helpful discussions. V. G. acknowledges CNPq/RHAE for a research fellowship at IFQSC/USP.

<sup>1</sup>For a review, see Y. S. Tsuo and W. Luft, *Appl. Phys. Commun.* 10, 71 (1990).

<sup>2</sup>H. Fujita, H. Handa, M. Nagano, and H. Matsuo, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, 1112 (1987).

<sup>3</sup>F. Boulitrop, N. Proust, J. Magarino, E. Criton, J. F. Peray, and M. Dupre, *J. Appl. Phys.* 58, 3494 (1985).

<sup>4</sup>A. Matsuda, T. Kaga, H. Tanaka, and K. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 23, L567 (1984).

<sup>5</sup>H. Curtis, N. Wyrsh, and A. Shah, *Electron. Lett.* 23, 228 (1987).

<sup>6</sup>D. E. Carlson, C. W. Magee, and J. H. Thomas III, *Solar Cells* 1, 371 (1980).

<sup>7</sup>G. Tochtiani, M. Shimozuma, and H. Tagashira, *J. Appl. Phys.* 72, 234 (1992).

<sup>8</sup>J. F. Fragalli, L. Misoguti, A. N. Nakagaito, H. M. Branz, V. Grivicak, and V. S. Bagnato, *Proceedings of Workshop on Crystalline and Amorphous Silicon and its Alloys, CNPq-NSF, Campinas, Brazil, May, 1992*, p. 11.

<sup>9</sup>M. Vanevek, J. Kovka, J. Stuchlik, Z. Kozisek, O. Stika, and A. Trivka, *Sol. Energy Mater.* 8, 411 (1983).

<sup>10</sup>Z. E. Smith, V. Chu, K. Shepard, S. Aljishi, D. Slobodin, J. Kolodzey, S. Wagner, and T. L. Chu, *Appl. Phys. Lett.* 50, 1521 (1987).

<sup>11</sup>D. Ritter, E. Zeldov, and K. Weiser, *Appl. Phys. Lett.* 49, 79 (1986).

<sup>12</sup>D. Ritter, E. Zeldov, and K. Weiser, *Phys. Rev. B* 38, 8296 (1988); I. Balberg and S. Z. Weisz, *Appl. Phys.* 59, 1726 (1991).

<sup>13</sup>J. Kovka, C. E. Nebel, and C. D. Abel, *Philos. Mag.* B 63, 221 (1991).

<sup>14</sup>G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler, and W. Czubytyj, *Phys. Rev. B* 28, 3225 (1983).

<sup>15</sup>J. P. Conde, K. K. Chan, J. M. Blum, and M. Arienzo, *J. Appl. Phys.* 71, 3990 (1992).

<sup>16</sup>H. Shanks, C. J. Fang, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond, and S. Kalbitzer, *Phys. Status Solidi B* 100, 43 (1980).

<sup>17</sup>S. Tsuo, R. Weil, S. Asher, A. Nelson, Y. Xu, and R. Tsu, in *Proceedings of the 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, New York, 1987), p. 705.

**REVISTA DE FÍSICA APLICADA E INSTRUMENTAÇÃO**  
**SOCIEDADE BRASILEIRA DE FÍSICA**

Editor: CARLOS HENRIQUE DE BRITO CRUZ  
Instituto de Física - Unicamp  
Caixa Postal 6165  
13083-970 Campinas, SP  
Fone: (0192) 39-7150 e 39-7272  
Fax : (0192) 39-3127

RFAI-CT 014/94

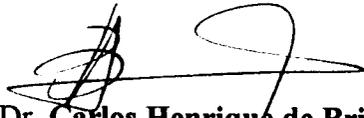
Campinas, 12 de Maio de 1994

Ilmo. Sr.  
**Prof. Dr. Lino Misoguti**  
IFQSC - Grupo de Ótica  
Caixa Postal 369  
13560-970 São Carlos, SP

Prezado Senhor,

Valho-me da presente para informá-lo que o seu artigo "Técnica SSPG (Steady State Photocurrent Grating) para a medida do comprimento de difusão em isolantes fotocondutores" foi aceito para publicação na Revista de Física Aplicada e Instrumentação.

Cordialmente.

  
Prof. Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz  
Editor

CHBC/cti

## ATOMIC FORCE MICROSCOPY STUDIES ON VARIOUS TYPES OF PHOTOLUMINESCENT POROUS SILICON

V. Grivickas<sup>1</sup>, V. Baranauskas<sup>2</sup>, C.R. Rodrigues<sup>2</sup>, P. Basmaji<sup>3</sup> and L. Misoguti<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Semiconductor Physics, Vilnius University, Lithuania

<sup>2</sup> Department of Semiconductor & Photonics, Faculty of Electrical Engineering  
State University of Campinas - SP - Brazil.

<sup>3</sup>Institute of Physics and Chemistry of São Carlos - University of São Paulo - SP -Brazil.

### ABSTRACT

The structural characteristics of anodically-etched porous silicon (P-Si) layers emitting at different levels of energies and having various luminescence fatigue strengths, as has been recently classified into (A), (B) and (C) types, are compared using Atomic Force Microscopy (AFM). Quantum size micro particles have been observed in (A) type P-Si within amorphous-like contrast, but only fairly rough amorphous grain-like structures have been observed in (B) and (C) type P-Si. We also report a drastic photoluminescence quenching in the P-Si layer after deposition of the capping amorphous silicon layer.

## 1. INTRODUCTION

P-Si layers that exhibit a strong visible photoluminescence (PL) are normally manufactured by anodic etching of crystalline Si wafers. The PL peak position can be tuned intentionally by means of etching chemistry [1-5]. However, the origin of PL in this material is a matter of controversy. It has been suggested that the PL arises from quantum size structures [2,5]. Other publications have proposed siloxen  $\text{SiO}_y\text{H}_x$  derivatives [1] or  $\text{SiH}_x$  compounds [3] as possible structures responsible for PL in P-Si. It was shown that P-Si layers exhibit changes of optical and structural properties due to the sample aging in air [5-7]. Also, a strong luminescence fatigue is observed with light irradiation at energy  $E \geq 2.5$  eV and at a power above several  $\text{mW}/\text{cm}^2$  [1-4, 8-10]. According to the fatigue rates, Grivickas et al., recently, have classified a variety of P-Si luminescing layers into the three types (A), (B) and (C) [8]. In this paper, we investigate the structure of similar P-Si type samples using the Atomic Force Microscopy (AFM) and also study the P-Si emitting properties with the capping a-Si:H layer. We show that each type of P-Si has single micro-structure features, which can be further used for understanding the mechanism of the visible luminescence in these samples.

## 2. SAMPLE PREPARATION

Anodically etched P-Si films were produced by conventional anodic etching process in HF solutions on p-type (111) Si wafers with resistivity 1-10  $\Omega\text{cm}$  [7,8]. The relationship between type of film, PL peak range and sample porosity is depicted in Table 1. The (A) type films were obtained at relatively low etching currents ( $< 20$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) and etching times ( $< 5$  min) while (B) type films were obtained at higher values. The (C) type films were obtained by doping the etching solution with RbF or CsF. The AFM structure observations of the fresh as-etched samples were made in air at

room temperature using silicon nitride tips of 60° angle and radii of about 10 nm [2]. Both surface and lateral cross-sections (of the small delaminated pieces) have been studied in a variety of P-Si samples. Hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) films of device quality have been deposited from silane on top of P-Si with a thickness from 0.15 to 0.45 μm in order to assert compatibility with P-Si. We used a 60 Hz glow-discharge deposition system optimized for 150°C substrate temperature for the a-Si:H deposition on crystalline Si. This system permits a lower temperature than those obtained in a conventional radio frequency deposition [11]. The PL spectra were excited by an Ar<sup>+</sup> laser chopped line at 457.9 nm. PL fatigue transients have been measured at high power of 450 mW/cm<sup>2</sup> of the same light, in the manner described in detail elsewhere [8].

**Table 1.** Spectral characteristics of P-Si types

Sample type	$\lambda_{PL}$ peak (nm)	Porosity (%)
P-Si (A)	720-850	40-60
P-Si (B)	610-720	65-85
P-Si (C)	540-570	> 65

### 3. EXPERIMENTAL RESULTS

Figures 1(a), 1(b), 1(c) and 1(d) shows AFM images of the surface of a fresh sample (A) type P-Si at different magnifications. We can observe from Fig.1(a) and 1(b) that the surface morphology is composed by a large texture that we denote in this paper by micropores and by a superimposed fine texture that we first denote therein by nanopores. The typical lateral size of the micropores seen in Fig.1(a) have been



measured by Fourier transformation and are in the range between 2208 nm and 1150 nm. The micropore depth distribution measured by a height histogram shown a near gaussian distribution with maximum depth of 106.4 nm and medium depth at 51.2 nm. From the data obtained at sub-micron scale (see Fig. 1(b) and 1(c)) we measured, also by Fourier transform that the lateral size of the nanopores are in the range of 10.3 nm to 13.6 nm. The depth of the nanopores presents an approximate gaussian distribution, as well, with 12.1 nm medium depth. Therefore the aspect-ratio of micropores, this is, the medium depth of the features divided by their lateral size are close to 1 (0.89 to 1.17). We do not observed diverse nanopore features inside or outside the micropore areas. A high AFM magnification of the nanopore surface is shown in Fig.1(d). The interatomic line spacing, measured by the Fourier transform of typical scanning lines (see inserts to Fig.1(d) ) are 0.25 nm, 0.31 nm and 0.65 nm. These values are representative of the Si-Si bonds (0.235nm), and the Si (111) interplane distances (0.313 nm and 2 X 0.313 nm), respectively. These distance measurements suggest that the nanopores have the (111) morphology, with disturbances, as rotation, for instance. This observation is in agreement with the results of Cole et al. obtained by transmission electron microscopy (TEM) under careful P-Si sample preparation (milling) in a liquid-nitrogen cooled stage [12].

Fig.2(a) shows the sub-micron AFM image of the surface structure of (B)-type P-Si sample after aging in air for few months. The scale used in this image is close to the used Fig.1(b) for the sake of comparison between them. The (B)-type P-Si surface is structured by corrugation, with lateral size features measured by Fourier transform in the range of 56 nm to 107 nm. However the depth profile histogram shown a non-gaussian distribution with maximum depth at 15.9 nm and effective depth (50%) at 10.3 nm. The lateral size is in agreement with results from other publications [13] that supports that the P-Si surface is structured by corrugation on the < 100 nm scale. Fig. 2(b) shows details of surface connections between the grains of this sample. We do not

observed nanopore features similar to the fresh-sample images. The cross-section AFM image of an as-delaminated (B)-type P-Si sample is shown in Fig. 2(c). We observed that the narrow connections between grains also appears in the lateral profile of this sample. The nanometer scale image of the lateral connection is shown in Fig. 2(d). The inter-spacing measured by the Fourier transform shown periodical distances of 0.55 nm, 0.69 nm and 1.63 nm (see inserts to Fig.2(d)). The first number is in well accordance with the crystalline Si lattice (0.542 nm). The other periodicity's, and the planar zig-zag structure may be interpreted as contributions due to some polymeric Si compound grown on certain places of the grain particles.

Fig. 3(a) shows the surface structure of an a-Si:H sample. In agreement with results from other publications [13], the a-Si:H surface is textured mainly by grain-like features. The grain size is in the range of 36.4 nm to 60.7 nm (see Fig. 3(b)) but several coalesced grains show features in the range of 110 nm to 114 nm (see Fig. 3(a) and Fig. 3(b)). The depth distribution is near a gaussian only between 10.2 nm to 28.6 nm, giving an effective depth of 20.4 nm. Comparing the a-Si:H surface (Fig 3(a)) with the aged (B)-type P-Si (Fig. 2(a)) we can see that the lateral size features are more regular for the aged (B)-type P-Si (56 nm to 107 nm) than to the a-Si:H (36.4 nm to 114 nm). Also in the aged (B)-type P-Si surface the statistical medium depth of the features (10.3 nm) is close to half the value of the a-Si:H statistical depth of sample surface (20.4 nm).

Fig. 4 shows AFM surface images of (B)-type P-Si after film etching for 2 min. (refresh) in HF solution. In contrast with aged film structure (Fig. 2), a well- defined chain-grain texture is superimposed. Coalesced structures have their lateral size in the range of 200 to 1250 nm, and effective depth of 91 nm. The higher magnification over the islands surface reveals lateral extension of the smaller interconnection net within the size range <100 nm. (see Fig. 4(b)). It is not possible to identify similar Si quantum structures as in (A)-type P-Si (Fig. 1(b,c)). Therefore, small crystallite particles in the order of nm, may exist inside of big grain particles

Fig. 5(a) shows (C)-type P-Si (fresh sample) surface AFM image. The large grains (lateral size between 100nm to 300nm) and wider spaces can be identified. Fig. 5(b) shows a further image amplification of this sample. The statistical depth of features is 89 nm. As in (B)-type films, neither atomic scale features nor the quantum skeleton could be detected. After sample aging in air this structure becomes similar to (B)-type (Fig. 2(a)). We note that the PL peak in the green (Table 1) has been observed only in the aged (C)-type films [7,8]. The freshly prepared (C)-films also contain a wide and strong yellow-red spectrum resembling as that of (B)-type P-Si. This part of the spectrum, however, gradually vanishes in the period from 2 to 6 weeks.

The PL spectrum (insert to Fig. 6) has been measured in (B)-type P-Si fresh films before and after a-Si:H capping layer deposition. Prior to the deposition, the sample has been cleaned in flowing nitrogen for three hours. The spectral PL changes have been compared at low excitation power  $<5 \text{ mW/cm}^2$ . In this range, irradiation induced fatigue is negligible, and the PL signal is proportional to excitation power. From Fig. 6 it is important to note that deposition reduces PL intensity by a factor of 10 and produces blue shift of the spectrum. This strong reduction can be only in part (by a factor of 2) accounted for by the emitted light absorption in the capping a-Si:H layer [11]. The PL intensity reduction after the capping layer deposition has to be interpreted as incompatibility of a-Si:H with luminescing species of P-Si. The PL peak fatigue transients in Fig. 6 have been measured at illumination of  $450 \text{ mW/cm}^2$ . In general, the dependence before and after a-Si:H deposition have the same strength. The observed changes in the transient shape may be explained in part by the difference of excitation power transmitted through the a-Si:H layer. From the fatigue transient tail we, therefore, can not exclude the possibility of PL recovery on the longer time scale. This type of non reversible fatigue dependence was previously observed in (A)-type P-Si during the first cycles of irradiation [8]. From Fig. 6 we may conclude that deposition of a capping

a-Si:H layer does not protect from fatigue. This fact imply that photoinduced oxidation is not responsible for the fatigue effect.

In Fig.7 the Fourier transmission infrared spectra (FTIR) of (B)-type P-Si are shown in the characteristic wavenumber region of Si-H stretching vibration mode. The lines at 2089, 2117 and 2165  $\text{cm}^{-1}$  of Si-H<sub>1</sub>, Si-H<sub>2</sub> and Si-H<sub>3</sub> groups and the corresponding lines of O-Si-H<sub>j</sub> groups (2200, 2250  $\text{cm}^{-1}$ ) are seen from uncovered film. These lines represent surface bonds of silicon clusters in P-Si. The sub-oxides species (O-Si-H<sub>j</sub>) appear as the result of P-Si aging in air and is related to substantial PL increase and stabilization [5,6]. From Fig.7 it is clear that these lines are damped after a-Si:H layer deposition. The additional vibration lines at 2000, 2080 and 2100  $\text{cm}^{-1}$  appear from amorphous Si phase [11]. The large PL reduction (Fig.6) demonstrate that there is no direct correlation between a-Si:H network and the visible PL from P-Si.

#### 4. CONCLUSIONS AND SUMMARY

The origin of PL fatigue is not clear enough. This process is reversible since emitting properties are restored within days when the sample is kept in the dark at room temperature [8]. A similar but not identical reversible fatigue, is observed in special glasses [8] as well as in many organic polymer materials emitting in green light. Moreover, the reversible fatigue was recently observed in the cathodic electroluminescence (EL) of P-Si immersed in persulphate electrolyte [9]. Similarity between EL and PL fatigue imply that both have the similar origin in P-Si.

The mechanism by which that PL fatigue results is beyond the scope of this paper, but we suppose that this mechanism is probably the excitonic-Auger recombination between carriers trapped in the amorphous film around of neighboring silicon crystallites. This process would produce single charged carriers trapped apart of each

other. Such carriers should highly increase the probabilities for nonradiative Auger recombination of the excited (geminate) electron-hole pair in the crystallite.

The AFM images in Fig. 1 to Fig 5 show that the three investigated types of P-Si have single structure features. The quantum size micro particles are observed in (A) type P-Si. After aging, these structures exhibit less fatigue and PL decay time is of the order of hundreds  $\mu$ s; and pronounced infrared stretching vibrations of  $\text{SiO}_y\text{H}_x$  radicals are present [6,8]. Similar parameters are observed in siloxenized glass layer [1,8]. Thus, the PL mechanism in (A)-type P-Si may be attributed to "smart" quantum wells [17]. In freshly etched P-Si these particles are mainly terminated by hydrogen radicals [3] while in the aged ones the termination by siloxen derivatives is possible [1]. After photoexcitation at a high energy an electron-hole pair is created and at least one part (electron or hole) has relaxed to a surface state of surrounding amorphous surface. Optical PL transitions, thus, occur between "geminate" carriers from localized state. Because of the spread of Si crystallite size and thickness of amorphous surface, PL widths are inhomogeneously broadened. In contrast to (A)-type, only fairly rough amorphous/polymer-like microstructures in (B) and (C) type P-Si are observed in close agreement with recent AFM studies of P-Si [14] and a-Si:H [13,16] of other workers. Some similarity between PL fatigue in fluorindate, hydrophylic glass and that of the (C)-type P-Si has been noted before [8]. The metal ion ( $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) exchange effect was recently demonstrated in (C)-type P-Si without changing PL properties [7]. These ions form fluorine compounds, which was observed by infrared vibration lines. In this sense, the zeolite type structure with micropores in the nanometer range was postulated for (C)-type P-Si [7]. Such structures may be exist inside grain particles and, therefore, can not be observed with AFM directly. At this point, we only may speculate that PL shift to high energies (Table 1) is caused by size reduction of Si crystallites (Si cages) and by a difference in local stress of the surrounding amorphous surface.

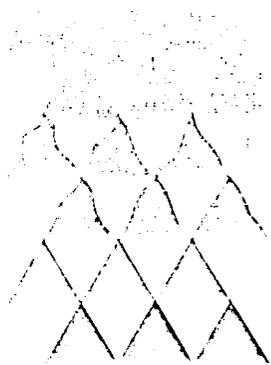
#### 4. ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge FAPESP and CNPq (Brazil) for partial support of this research.

#### REFERENCES

- [1] H.D. Fuchs, M. Stutzmann, M.S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber and M. Cardona, *Phys. Scripta* T45, 309 (1992).
- [2] Z.Y. Xu, M. Gal and M. Gross, *Appl. Phys. Lett.* 60, 1375 (1992).
- [3] R.T. Collins, M.A. Tischler and J.H. Stathis, *Appl. Phys. Lett.* 61, 1649 (1992).
- [4] P. Basmaji, V.Grivickas, G. Surdutovich, R. Vitlina and V. Bagnato, *MRS autumn meeting proc.* (1992).
- [5] L.T. Canham, M.R. Houlton, W.Y. Leong, C. Pickering and J.M. Keen, *J. Appl. Phys.*70, 422 (1991).
- [6] V. Grivickas and P. Basmaji, *Thin Solid Films*, 235, 234 (1993).
- [7] B. Matvienko, P. Basmaji and V. Grivickas, *Solid State Communic.* 87, 89 (1993).
- [8] V. Grivickas, A. Bernussi, P. Basmaji, B. Matvienko and J. Kolenda, *Mat.Res.Soc. Symp. Proc.* Vol. 298, 217 (1993).
- [9] L.T. Canham, W.Y. Leong, M.I.J. Beale, T.I. Cox and L. Taylor, *Appl. Phys.Lett.* 61,2563 (1992).
- [10] L.T. Canham and A.J. Groszek, *J. Appl. Phys.* 72, 1558 (1992).
- [11] J. Fragalli, L. Misoguti, K. Nakahaito, V. Grivickas, H. Branz and V. Baganato, *J. Appl.Phys.* 74, 668 (1993).
- [12] M.W. Cole, J.F. Harvey, R.A. Lux and D.W. Eckart, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992).
- [13] J.J. Boland and G.N. Parsons, *Science*, 256, 1304 (1992).
- [14] T. George, M.S. Anderson, W.T. Pike, T.L. Lin, R.W. Fathauer, K.H. Jung and D.L.Kw, *Appl. Phys. Lett.*60, 2359 (1992).

- [15] G.B. Amisola, R. Behrensmeier, J.M. Galligan and F.A. Otter, *Appl. Phys. Lett.* 61, 2595 (1992).
- [16] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamanaki, A. Ishizaki and T. Nakagiri, *Appl. Phys. Lett.* 56, 2379 (1990).
- [17] F. Koch, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 298*, 319 (1993)



---

X V Encontro Nacional de  
FÍSICA DA  
MATÉRIA CONDENSADA

---

Caxambu, 5 a 9 de Maio de 1992

---

SOCIEDADE BRASILEIRA DE FÍSICA

OTI/08:30/6a.

MEDIDA DO COMPRIMENTO DE DIFUSÃO DE FILMES FINOS DE a-Si:H USANDO A FORMAÇÃO DE UMA GRADE DE FOTOPORTADORES EM ESTADO ESTACIONÁRIO. J.F. Fragalli, L. Misoguti, A.N. Nakagaito e V.S. Bagnato. Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, Cx. Postal 369, 13560 São Carlos, SP.

O comprimento de difusão é um parâmetro importante que caracteriza a qualidade de um material semicondutor. Além disso, é o comprimento de difusão do portador minoritário que limita o desempenho de uma célula solar de a-Si:H. Métodos desenvolvidos para medir o comprimento de difusão em semicondutores cristalinos foram inapropriados para o a-Si:H, inclusive o método de fotovoltagem superficial. Alguns anos atrás um novo método foi desenvolvido por Ritter et al (1) que é baseado na criação em estado estacionário de uma grade de fotoportadores de pequena amplitude, sobre um fundo de portadores uniforme.

Atualmente estamos em fase final de implantação desta técnica em nosso laboratório.

(Suporte: CNPq-RHAE)

(1) D. Ritter, E. Zeldov and K. Weiser; Appl. Phys. Lett., 49, 791 (1986)

SEM/11:15/6a.

REDES TRANSIENTES EM FILMES FINOS SEMICONDUCTORES DE a-Si:H E a-SiC:H

R.M. RIBEIRO, M. MARGULIS - PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA/RJ-Cx POSTAL 38071  
22452, RIO DE JANEIRO RJ

E

L. GUEDES, L. MISOGUTI, J.F. FRAGALLI, V.S. BAGNATO - DFCH-IPQSC-Cx POSTAL 369 13560 S. CARLOS SP

Ativês da técnica de mistura de duas ondas (M2O) efetuamos uma série de experimentos sobre redes transientes em filmes finos de a-Si:H e a-SiC:H.

Observamos visualmente a autodifração em 532 nm com pulsos de 10 ns operando em 10 Hz de um laser de Nd:YAG. Neste trabalho serão apresentados resultados provenientes de uma série de medidas tais como: tempo de vida dos portadores, eficiência de difração, influência de dopagem e concentração de H, efeito bombardeamento com raios X.

A referida técnica permite a caracterização ótica/elétrica dos filmes, levando ao conhecimento de propriedades que são fundamentais em várias aplicações.

SEM 101/14:00/6a.

SSPG E CPM: DUAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES

FINOS DE a-Si:H. L. Misoguti, J.F. Fragalli, A.N. Nakagaito e V.S. Bagnato. Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, Cx. Postal 369, 13560 São Carlos, SP.

Filmes finos de a-Si:H encontram-se entre os mais recentes e promissores materiais eletrônicos, principalmente devido ao baixo custo de obtenção e grandes áreas obtidas na deposição. A caracterização de suas propriedades elétricas e ópticas é portanto um imperativo para uma melhor utilização deste material. Dentre as técnicas existentes selecionamos duas delas para implantar em nosso laboratório. A técnica SSPG (Steady State Photocurrent Grating) utiliza a interferência de dois feixes de laser para criar uma grade de fotoportadores sobre o filme de a-Si:H; com esta técnica determinamos o comprimento de difusão destes portadores. Na técnica CPM (Constant Photocurrent Method), é medida o fluxo de fótons necessário para manter a fotocorrente constante, quando se varia o comprimento de onda de luz incidente; com esta técnica determinamos o espectro do coeficiente de absorção na região do infra-vermelho próximo, e a partir deste espectro determinamos o Urbach edge ( $E_0$ ) do filme.

(Suporte: CNPq-RHAE)

SEM 102/14:00/6a.

CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL

PARA MEDIDAS DE "DARK CONDUCTIVITY" DE FILMES DE a-Si:H. Antonio N. Nakagaito, Lino Misoguti, José F. Fragalli e Vanderlei S. Bagnato. Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, Cx. Postal 369, 13560 São Carlos, SP.

Neste trabalho apresentamos um sistema construído para a realização de medidas de "dark conductivity" em filmes finos de a-Si:H. Este experimento tem como finalidade caracterizar o material no tocante a qualidade bem como determinar valores para a condutividade no escuro e a energia de ativação do processo de ativação térmica.



Workshop on

**CRYSTALLINE AND AMORPHOUS  
SILICON AND ITS ALLOYS**

May 27-29, 1992

Instituto de Fisica "Gleb Wataghin"  
Universidade Estadual de Campinas  
Campinas - SP- Brazil

CNPq - NSF

IFGW - 25 anos

PRODUCTION OF HIDROGENATED AMORPHOUS SILICON  
FILMS FROM A LOW FREQUENCY GLOW DISCHARGE

*J.F. Fragalli, L. Misoguti, A.N. Nakagaito, H. Branz\**

*V. Grivickas\*\* and V.S. Bagnato*

Instituto de Física e Química de São Carlos

Universidade de São Paulo

Caixa Postal 369, São Carlos, SP, Brasil

e-mail FRAGALLI@USPFSC.IFQSC.USP.BR

Phone: 0055 (162) 71-2012; Fax: 0055 (162) 71-3613

Hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) is an important electronic material with an increasing interest, mainly because its photovoltaic properties combined with the facility of producing large areas films. In spite of its unusual properties, a-Si:H has a problem, the so called Staebler-Wronski effect; this effect is a degradation in the material properties when it is exposed to light. One way to resolve this problem is to seek new methods for production a-Si:H. There is a good review of a-Si:H preparation technics from Tsuo et al<sup>1</sup>, where we can find a large number of methods. However, to our knowledge, low frequency glow discharge has not frequently used.

Here we present a low frequency (60 Hz) glow discharge system for the production of a-Si:H films with good optical and electrical properties. The deposition system is very similar to the usual RF glow discharge system; the only and significative diference is that, instead of using a RF source, we use a high voltage AC (60 Hz) power supply (3000 V and 30 mA). Typical regime is 450 V and 4 mA, which represents a 1.8 W of power. The electrodes are capacitives, and the voltage is applied in both of them; the substrate holder is grounded and it is kept above the electrodes. SiH<sub>4</sub> is used as the silicon source; the best films are achieved without H<sub>2</sub> dilution, in operating with a substrate temperature of 150 to 180° C, and the deposition pressure of 0.5 torr; the temperature is less than the usual

ones used in RF glow discharge systems. Although the films show good properties, this method has an inconvenience: its deposition rate is low, since that for producing a 1  $\mu\text{m}$  sample we need around 3 hours. We are investigating now procedures to increase this rate, without losing the good properties.

Optical and electrical techniques are used to characterize our films. The optical bandgap is obtained from the visible spectrum and its value is 1.7 eV. The IR spectrum shows the characteristic Si-H bond peak at  $2010\text{ cm}^{-1}$ . The CPM technique<sup>2</sup> allows us to get Urbach edge down to 50 meV. The photo-dark conductivity ratio is  $10^5$  using a 5 mW He-Ne laser. The activation energy measured in our films is 0.7 eV. Finally, the diffusion length measured from the SSPG technique<sup>3</sup> is of 1000 Å.

After obtaining good quality films our goals are to study the metastability of films from 60 Hz glow discharge system. We are also investigating film properties using short pulses in a transient regime. New results on transient carrier decay, and a comparison between 60 Hz produced films and conventional ones (13.56 MHz) are discussed.

Partially supported from Projeto RHAEC/CNPq.

## BIBLIOGRAPHIC REFERENCES

1. Tsuo, Y.S. and Luft, W., Appl. Phys. Commun. 10, 71-141, 1990.
2. Venecek, M. et al, Solar Energy Materials 8, 411-423, 1983.
3. Ritter, D. et al, J. Appl. Phys. 62, 4563-4570, 1987.

\* Present address: National Renewable Energy Laboratory, 1617 Cole Boulevard, Golden, CO, USA.

\*\* Permanent address: Vilnius University, Vilnius Lithuania.



**V SIMPÓSIO ESTADUAL DE  
LASERS E APLICAÇÕES**

*26 a 28 de Outubro de 1992*

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

Vytautas Grivickas<sup>\*</sup>, Jan Linros<sup>\*\*</sup>, Pierre Basmaji,  
and Lino Misoguti - IFQSC - USP

The pulse laser induced absorption (LIA) decay, as obtained in perpendicular and parallel geometry of measurement, have been extended for the study of metastable defects in crystalline silicon. Two types of defects are clearly distinguished: bulk defects related to iron contamination and surface defects related to silicon dangling bonds. Also LIA was used to measure excitonic - type Auger recombination in nano-crystallites of porous Si. It is shown that this type of recombination is responsible for luminescence degradation of porous silicon.

\* On leave from Vilnius University, Lithuania

\*\* Swedish Institute of Microelectronics

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE SILÍCIO AMORFO  
HIDROGENADO (a-Si:H) POR DESCARGA LUMINESCENTE A 60 Hz

Lino Misoguti, José F. Fragalli, Antonio N. Nakagaito,  
Vytautas Grivickas (Vilnius Univ.) e V.S. Bagnato - IFQSC-USP

Silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) é um importante material optoeletrônico cujo interesse vem aumentando, principalmente por suas propriedades fotovoltaicas, combinadas com a facilidade de produção em grandes áreas. Há vários métodos de produção de a-Si:H que resultam em filmes com propriedades diferentes. Neste trabalho fizemos um estudo de filmes produzidos por descarga luminescente de baixa frequência (60 Hz).

Técnicas de caracterizações óticas e elétricas são usadas para determinação da qualidade dos filmes, como "gap" ótico, energia de ativação, comprimento de difusão dos fotoportadores, entre outras técnicas.

**ABSTRACT MODEL 1993 SPRING MEETING**  
**ABSTRACT DEADLINE: NOVEMBER 15, 1992**

Submit Abstract To:

Submitted to Symposium B (Letter)  
 Symposium Title: Silicon-based Optoelectronic Mater.

Materials Research Society  
 ATTN: ABSTRACT ENCLOSED  
 9800 McKnight Road  
 Pittsburgh, PA 15237

NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES AND FATIGUE EFFECT IN POROUS SILICON, Vytautas Grivickas, Jonas Kolenda, Vilnius University, Vilnius, Lithuania; and Lino Misoguti, Pierre Basmaji, Sergio Zilio, IFQSC/USP, São Carlos, SP, Brazil.

We report nonlinear refractive index and optical absorption changes of the spectra range 1.9-2.3 eV in porous silicon (PSi) with porosity ranging between 60% and 85%. The nonlinear optical measurements have been performed in the ns and ps relaxation-time-range using pulse laser pump and CW-laser probe in the perpendicular geometry of measurement or by using z-scan technique. We observe transient bleaching in PSi at higher porosity above the absorption edge  $E_0=2.1$  eV and photoinduced absorption below it. The steady-state photoluminescence in PSi exhibit a strong fatigue effect under exposure to DC light and air ambient. The luminescence ability is restored in dark within few hours. Here, we emphasize the dependence of nonlinear effects on the strength of fatigue effect. We interpret our results in terms of the model of photolability of silicon and other polymeric structures that origin on the porous silicon skeleton.

**Contact Author:**

Name J. Kolenda  
 Institution IFQSC/USP  
 Department Physics  
 Street/P.O. Box 369  
 City São Carlos  
 State/Zip Sao Paulo  
 Country Brazil  
 Telephone (0162) 71 2012  
 FAX (0162) 71 3616

**Presenting Author:**

Name V. Grivickas  
 Institution Vilnius University  
 Department Semiconductor Phys.  
 Street/P.O. Box Sauletekio 10  
 City Vilnius  
 State/Zip 2054  
 Country Lithuania  
 Telephone (0122) 76 9503  
 FAX (0122) 76 7313

**Co-Author:**

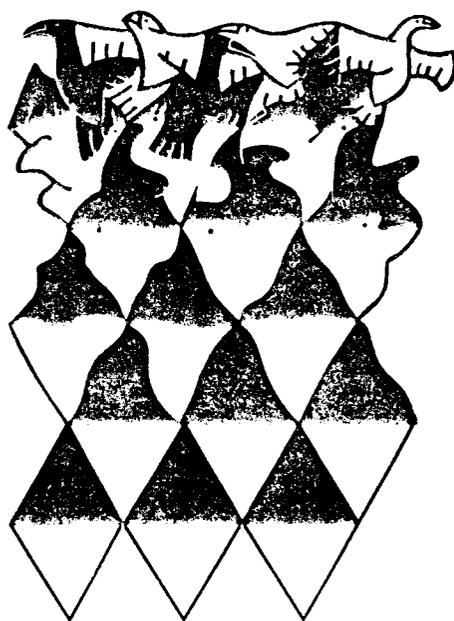
Name L. Misoguti  
 Institution IFQSC/USP  
 Department see above  
 Street/P.O. Box \_\_\_\_\_  
 City \_\_\_\_\_  
 State/Zip \_\_\_\_\_  
 Country \_\_\_\_\_  
 Telephone \_\_\_\_\_  
 FAX \_\_\_\_\_

**Co-Author:**

Name P. Basmaji  
 Institution IFQSC/USP  
 Department see above  
 Street/P.O. Box \_\_\_\_\_  
 City \_\_\_\_\_  
 State/Zip \_\_\_\_\_  
 Country \_\_\_\_\_  
 Telephone \_\_\_\_\_  
 FAX \_\_\_\_\_

**Please check, if appropriate:**

- Duplicate of fax submitted earlier
- Corrected/revise copy of abstract submitted earlier
- Change in title/author
- Change in text
- MRS Reference No. \_\_\_\_\_
- Send a 1993 Spring Graduate Student Award application to \_\_\_\_\_ (graduate student and an author of above abstract)



**XVI FÍSICA DA  
MATÉRIA  
CONDENSADA**

**Programa e Resumos**

### Z-SCAN WITH TEMPORAL RESOLUTION

MISOGUTI, L.; FRAGALLI, J. F.; ZILIO, S. C.;  
BAGNATO, V. S.  
IFQSC, USP - São Carlos  
KOLENDA, J.  
Vilnius University - Vilnius

The z-scan technique (ZST) provides the possibility to investigate optical refractive and absorptive nonlinearities in the simple way. This technique enables to obtain the real and imaginary part of the third or higher orders nonlinear susceptibility. Using ZST one get the definition of the sign of the optical nonlinearity, what is not possible to determine from light induced grating (LIG) method, because LIG signal is proportional to the square of  $\chi^{(3)}$ . The ZST provides the possibility to overpower this and other difficulties. In this works we show a like two colours z-scan technique to investigate the magnitude and temporal behavior of the absorption coefficient and refraction index degenerated as well nondegenerated nonlinearities. This method was employed for experimental investigations of optical nonlinearities in CdSSe microcrystals containing glasses (commercial Shott OG550 filters). The estimated value of the real part of  $\chi^{(3)} = 1.910^{-8}$  esu at time overlap of pump and probe pulses. The experimental results obtained by other groups are in range  $10^{-8} - 10^{-12}$  esu.

### NOVO MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS ÓPTICOS DE FILMES FINOS ANISOTRÓPICOS.

FRAGALLI, J. F.; MISOGUTI, L.; SURDOTOVICH, G.;  
VITLINA, R.  
IFQSC, USP - São Carlos

É proposto um método para a determinação das componentes superficiais paralelas  $N_x$  e perpendicular  $N_z$  do índice de refração de filmes anisotrópicos sobre substratos isotrópicos. O método é baseado na medida das oscilações na refletividade da luz polarizada S e P, variando-se o ângulo de incidência. Para a polarização S o padrão de interferência depende apenas da componente  $N_x$ , ao passo que para a polarização P ele depende também da componente  $N_z$ . Variando-se o ângulo de incidência  $\phi$ , a diferença de caminho óptico  $\gamma_P$  e  $\gamma_S$  serão diferentes e dependerão do grau de anisotropia  $\beta = (N_z/N_x) - 1$ . Para  $\beta \ll 1$  esta diferença toma a forma  $\gamma_P - \gamma_S = \beta \sin^2(\phi)\gamma_S/(N_x^2 - \sin^2(\phi))$ . Para filmes com espessuras da ordem de  $2-3\lambda$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz incidente, e anisotropia  $\beta$  entre 0.1 e 0.2 o número de oscilações das polarizações S e P podem diferir por 20 a 30% quando se varia  $\phi$  de 0 a  $\pi/2$ . Uma estimativa deste efeito em filmes de silício poroso sobre substratos de silício cristalino demonstra uma excelente oportunidade para observar o efeito, mesmo com medidas simples de refletividade, sem usar dados de elipsometria. O efeito se torna mais claro para casos onde  $N_x - 1 < 1$  que é típico em filmes de silício poroso com porosidade suficientemente grande.

### DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DE RECOMBINAÇÃO DOS PORTADORES MAJORITÁRIO EM FILMES DE a-Si:H PELA TÉCNICA DE SSPG.

MISOGUTI, L.; FRAGALLI, J. F.; NAKAGAITO, A. N.;  
BAGNATO, V. S.  
IFQSC, USP - São Carlos  
KOLENDA, J.  
Vilnius University - Vilnius

A técnica conhecida como SSPG (Steady State Photo-carrier Grating technique) foi introduzido recentemente por Ritter et al, permite a medida do comprimento de difusão ambipolar dos fotoportadores em filmes finos de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H). Esta técnica é baseada na criação em estado estacionário de uma grade de fotoportadores de pequena amplitude sobre um fundo uniforme de fotoportadores. Para produção da grade de fotoportadores utilizamos um laser de He-Ne sintonizável. Esta mesma técnica pode ser utilizada para determinação da velocidade de recombinação superficial em filmes de a-Si:H com a utilização de comprimentos de ondas diferentes para produção da grade de fotoportadores. As considerações teóricas e os resultados são analisados.

### OPTICAL PROPERTIES OF AMORPHOUS SILICON MEASURED USING Z-SCAN TECHNIQUE

KOLENDA, J.; GRIVICKAS, V.  
Vilnius University - Vilnius  
MISOGUTI, L.; FRAGALLI, J. F.; ZILIO, S. C.;  
BAGNATO, V. S.  
IFQSC, USP - São Carlos

The investigations of amorphous hydrogenated silicon (a-Si:H) in recent time have attract many attention due to the possible applications of this layers in optical devices. The technology of a-Si:H, compared to the crystalline semiconductors, is inexpensive and there is at present time the possibility to produce the large surface area of the a-Si:H thin films of good optical quality. The involving of this material in devices, based on nonlinear optics effects predicts the estimation of nonlinear optical properties of a-Si:H. In many works the time-resolved photo induced absorption (PA) and light induced grating (LIG) methods was used to estimate photoinduced changes of the optical dielectric function and carrier dynamics in amorphous silicon films. In this letter we employ z-scan technique (ZST) to investigate the third order nonlinear susceptibility of a-Si:H films produced by glow-discharge technique. The excitation of the samples was performed using light pulses produced by Rh6G dye laser pumped with second harmonic light pulses of actively mode-locked Nd:YAG laser. We consider the change of absorption coefficient caused by carriers above optical gap absorption. The influence of the overlapping effects (interference effect and thermal effect) on experimental results is discussed.

Programa Iberoamericano de Ciência e Tecnologia  
para o Desenvolvimento - **CYTED-D**

**OFICINA DE PROPRIEDADES DE MATERIAIS  
DE CAMADA FINA PARA APLICAÇÕES  
FOTOVOLTÁICAS, MICROELETRÔNICAS E  
RECOBRIMENTOS**

*9 a 11 de Fevereiro de 1994*

Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Física "Gleb Wataghin"  
Campinas, São Paulo, Brasil

# MEDIDAS DO COMPRIMENTO DE DIFUSÃO EM FILMES FINOS DE $\alpha$ -SiC:H USANDO UMA GRADE DE PORTADORES EM ESTADO ESTACIONÁRIO (SSPG)

*Lino Misoguti, José F. Fragalli, Jonas Kolenda, Antônio N. Nakagaito,*

*Luis R. Ramos, Vanderlei S. Bagnato*

Instituto de Física e Química de São Carlos - USP

Av. Dr. Carlos Botelho 1465 Caixa Postal 369 CEP 13560-970 S. Carlos, SP

e-Mail "FRAGALLI@USPFSC.IFQSC.USP.BR"

Alguns anos atrás, Ritter *et al*<sup>1</sup> desenvolveram uma técnica em estado estacionário para medir o comprimento de difusão de portadores em materiais isolantes fotocondutivos. A técnica, conhecida como "steady state photocarrier grating" (SSPG), baseia-se na criação de uma grade de portadores em estado estacionário através da interferência de dois feixes laser, e a magnitude da fotocorrente perpendicular às franjas da grade é medida; a medida é então repetida quando os dois feixes estão incoerentes. Da determinação destas duas fotocorrentes como função do período da grade, o comprimento de difusão dos fotoportadores pode ser obtido. Esta técnica é largamente utilizada para determinar o comprimento de difusão ambipolar dos portadores em silício amorfo hidrogenado ( $\alpha$ -Si:H) e suas ligas.

Uma destas ligas, o carbeto de silício amorfo hidrogenado ( $\alpha$ -SiC<sub>x</sub>:H) tem grande aplicação como janela de contato em células solares. Um dos aspectos importantes deste tipo de liga amorfa é a possibilidade de variar continuamente o seu "gap" óptico alterando a concentração do carbono. Daí ser importante a determinação dos parâmetros de transporte neste tipo de semiconductor, dentre estes o comprimento de difusão.

Usando o reator de "glow discharge" a baixas frequências (60 Hz) desenvolvido em nosso laboratório<sup>2</sup>, conseguimos obter amostras de  $\alpha$ -SiC<sub>x</sub>:H com boa característica fotocondutiva quando a concentração de carbono é suficientemente baixa, adequada portanto para aplicação da técnica SSPG. Medidas preliminares revelam um aumento no comprimento de difusão nestas ligas, quando comparadas com o  $\alpha$ -Si:H puro.

---

<sup>1</sup>D. Ritter, K. Weiser, and E. Zeldov, J. Appl. Phys. **62**, 4563 (1987)

<sup>2</sup>J. F. Fragalli, L. Misoguti, A. N. Nakagaito, V. Grivickas, H. M. Branz, and V. S. Bagnato, J. Appl. Phys. **74**, 668 (1993)



## OBTENÇÃO DE CARBETO DE SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO A PARTIR DE DESCARGA LUMINESCENTE A 60 Hz

FRAGALLI, J. F.

*Departamento de Física - Campus de Bauru - UNESP*  
NAKAGAITO, A. N.; MISOGUTI, L.; RAMOS, L. R.;  
BAGNATO, V. S.  
IFQSQ, USP - São Carlos

Nós obtivemos filmes de carbeto de silício amorfo hidrogenado ( $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ) com um reator de descarga luminescente tendo como gerador do plasma um transformador 0-3000 V a 60 Hz. Usualmente um gerador de rádio-frequência (RF) a 13.56 MHz é utilizado na obtenção de tais filmes. As condições nas quais estes filmes são preparados são: a) temperatura do substrato entre 150 e 200 C; b) pressão de deposição de 0.5 torr, com mistura de silana ( $\text{SiH}_4$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ) em diferentes pressões parciais; c) tensão no transformador de 450 V e corrente no plasma de 3 mA, indicando uma potência de 1.35 W. Resultados preliminares indicam que filmes de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  com baixo teor de carbono apresentam significativa foto-sensibilidade, e à medida que mais carbono é incorporado mais resistivo torna-se o filme.

## RECRISTALIZAÇÃO DE FILMES DE SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO INDUZIDA POR LASER DE ARGÔNIO

RAMOS, L. R.; MISOGUTI, L.; NAKAGAITO, A. N.;  
BAGNATO, V. S.  
IFQSQ, USP - São Carlos  
FRAGALLI, J. F.

*Departamento de Física - Campus de Bauru - UNESP*

Filmes de silício amorfo hidrogenado ( $a\text{-Si:H}$ ) preparados por descarga luminescente a 60 Hz foram irradiados com laser de argônio (cw  $\text{Ar}^+$  laser) de alta intensidade. Duas regiões distintas são observadas no filme ao longo do raio do feixe incidente. No centro o filme apresenta-se quase transparente indicando um processo de recristalização acelerado. Em regiões periféricas o filme apresenta uma alteração em sua cor: inicialmente vermelho, após a incidência do laser o filme torna-se amarelo. A transição entre estas duas regiões é abrupta. A formação destas duas regiões está associada ao caráter gaussiano do feixe. A recristalização é fortemente dependente da temperatura local, que por sua vez é mais intensa no centro do feixe laser, onde sua intensidade é maior. Figuras de microscopia eletrônica de varredura (SEM) são mostradas, e medidas da transmiância do filme em cada região são realizadas.

## ESTUDO DE DEFEITOS METAESTÁVEIS INDUZIDOS POR RAIOS-X EM FILMES DE SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO

FRAGALLI, J. F.

*Departamento de Física - Campus de Bauru - UNESP*  
MISOGUTI, L.; NAKAGAITO, A. N.; RAMOS, L. R.;  
BAGNATO, V. S.  
IFQSQ, USP - São Carlos

Filmes de silício amorfo hidrogenado preparados por descarga luminescente a 60 Hz foram submetidos a radiação eletromagnética de alta energia (Raios-X na faixa de 1.5 keV). A radiação provoca o surgimento de defeitos metaestáveis no filme, similares àqueles provocados por luz visível, conhecido na literatura por Efeito Staebler-Wronski. Os valores da energia de ativação da condutividade aumentam após a irradiação, indicando um abaixamento do Nível de Fermi; o valor do "Urbach edge" também aumenta, indicando o aumento na densidade de defeitos no "gap". As propriedades originais do filme são recuperadas após recozimento do filme em torno de 150 C. Propriedades elétricas relacionadas ao transporte de portadores, e propriedades ópticas relacionadas à estrutura dos filmes foram medidas em três situações: antes da irradiação, após a irradiação, e após o recozimento.

## MEDIDA DO PRODUTO MOBILIDADE-TEMPO DE VIDA EM ESTADO ESTACIONÁRIO DOS DOIS PORTADORES NO $a\text{-Si:H}$ USANDO A TÉCNICA DE SSPG

MISOGUTI, L.; NAKAGAITO, A. N.; RAMOS, L. R.;  
BAGNATO, V. S.  
IFQSQ, USP - São Carlos  
FRAGALLI, J. F.

*Departamento de Física - Campus de Bauru - UNESP*

A técnica de SSPG (Steady State Photocurrent Grating technique), atualmente largamente utilizado para medida de comprimento de difusão ambipolar dos portadores no silício amorfo hidrogenado ( $a\text{-Si:H}$ ) e suas ligas, no regime de altos campos elétricos permite determinar o valor preciso do produto mobilidade-tempo de vida ( $\mu\tau$ ) para ambos portadores. Estes dois parâmetros são de fundamental importância para as propriedades optoeletrônicas do material,  $\mu$  contém informações sobre mecanismos de transporte, e  $\tau$  mecanismo de cinética de recombinação. Portanto há um grande interesse de se conhecer o valor exato destas grandezas. Analizamos esta nova técnica de medida com os métodos tradicionais de fotocondutividade, que tem uma grande imprecisão devido a dificuldades inerentes de difícil solução, e comparamos os resultados e o regime de validade.



**CONTROLLABLE ALL-OPTICAL FIBRE  
COUPLER BASED ON EVANESCENT  
LIGHT COUPLING**

KAWASE, L. R.

*CEPEL e CETUC/PUC-Rio*

RIBEIRO, R. M.; MARGULIS, W.

*Dept. Física/PUC-Rio*

MISOGUTI, L.

*IFQSC/USP-São Carlos*

LIDGARD, A.

*Ericsson-Sweden*

We present the technological feasibility of an all-fibre-optic controllable coupler. Typical optical couplers present a fixed value for coupling ratio, but depending on the system, this characteristics can be troublesome. In this work we report the observation of an all-optical fibre device where coupling ratio is controlled by light. The device is based on the effect of evanescent light coupling from the fibre to a semiconductor, changing its complex refractive index. Thus, some amorphous semiconductors (e.g.  $\alpha$ -Si,  $\alpha$ -Si:H and  $\alpha$ -SiC:H) deposited on the flat surface of a D-fibre, can be affected by light which propagates inside the fibre. Depending on the semiconductors, pump and probe light characteristic, the probe signal coupling ratio can be controlled.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R. Dalven, *Introduction to Applied Solid State Physics*, Second Edition (Plenum Press, New York and London, 1990).
2. C. Kittel, *Introduction to Solid Physics*, Sixth Edition (John Wiley & Sons, New York, 1986).
3. A. S. Grove, *Physics and Technology of Semiconductor Devices*, (John Wiley & Sons, New York 1967).
4. N. W. Ashcroft, and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, (Hold, Rinchart and Winston, New York, 1976).
5. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Second Edition, (John Wiley & Sons, New York, 1981).
6. R. K. Ahrenkel, *Eletro-optical Characterization of Semiconductors*, (The Education Committee American Vacuum Society, 1989).
7. M. Jaros, *Deep Levels in Semiconductors*, (Adam Hilger Ltd, Bristol, 1982).
8. R. H. Bube, *Photoconductivity in Solids*, (John Wiley & Sons, New York, 1960).
9. D. Cogan, *Solid State Devices, A Quantum Physics Approach*, (Macmillan Education, Ltd, 1987).
10. S. Reynolds, and R. E. Belford, *Phys. Technol.* **18**, 193 (1987).
11. D. E. Carson, *Solid State and Mat. Sci.* **16**, 417 (1990).
12. J. I. Pankove, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 812 (1978).
13. A. Madan, S. R. Ovshinsky, and E. Benn, *Phil. Mag. B* **40**, 259 (1979).
14. S. R. Kurtz, Y. S. Tsuo, and R. Tsu, *Appl. Phys. Lett* **49**, 951 (1986).
15. M. A. Bosch, in *Semiconductor and Semimetals*, Vol. 21, Part D, edited by J. I. Pankove, (Academic Press, Inc., New York, 1984).
16. W. E. Spear, and P. G. LeComber, *Phyl. Mag.* **33**, 935 (1976).
17. D. E. Carson, and C. R. Wronsky, *Appl. Phys. Lett.* **28**, 671 (1976).

18. R. A. Street, J. Kakalios, C. C. Tsai, and T. M. Hayes, *Phys. Rev. B* **35**, 5666 (1987).
19. D. L. Staebler, and C. R. Wronski, *J. Appl. Phys.* **51**, 3262 (1980).
20. K. Miyachi, H. Tanaka, T. Igarashi, Y. Ohashi, and N. Fukuda, *Thechnical Digest of the International PVSEC-III, Tokyo, Japan*, 179 (1987).
21. D. Adler, in *Semiconductor and Semimetals*, Vol. 21, Part A, edited by J. I. Pankove, (Academic Press, Inc., New York, 1984).
22. T. Tiedje, and A. Rose, *Solid State Commun.* **37**, 49 (1981).
23. R. S. Crandal, in *Semiconductor and Semimetals*, Vol. 21, Part B, edited by J. I. Pankove, (Academic Press, Inc., New York, 1984).
24. W. Shockley, and W. T. Read, *Phys. Rev.* **87**, 835 (1952).
25. P. Nagels, in *Topics in Applied Physics*, Vol. 36, edited by M. H. Brodsky (Spring-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1979).
26. K. Weiser, R. Fischer, and M. H. Brodsky, *Proc. 10th Int. Conf. on the Phys. of Semic.*, 667 (1970).
27. B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, (John Wiley & Sons, New York, 1980).
28. J. Mort, and F. Jansen, *Plasma Deposited Thin Films*, (CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1986).
29. W. Luft, and Y. S. Tsuo, *Appl. Phys. Comm.* **8**, 1 (1988).
30. R. W. Griffith, in *Solar Material Science*, edited by L. E. Murr, (Academic Press, New York, 1980).
31. A. Matsuda, and K. Tanaka, *Thin Solds Films* **92**, 171 (1982).
32. J. C. Kinights, in *Topics in Applied Physics*, Vol. 55, edited by J. D. Joannopoulos and G. Lucovsky, ( Springer-Verlag, Berlin, 1984).
33. M. Bohm, A. E. Delahoy, F. B. Ellis Jr, E. Eser, S. C. Gau, F. J. Kampas, and Z. Kiss, *Conf. Record of the 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, 888 (1985).
34. C. R. Dickson, J. Pickens, and Wilizynski, *Solar Cells* **19**, 176 (1986).

35. M. Ohnishi, H. Nishiwaki, E. Enomoto, Y. Nakashima, S. Tsuda, T. Takahama, H. Tarui, M. Tanaka, H. Dojo, and Y. Kuwano, *J. Non-Cryst. Solids* **59&60**, 1107 (1983).
36. M. H. Brodsky, *Thin Solid Films* **40**, L23 (1977).
37. J. C. Knights, *Jpn. J. Appl. Phys.* **18-1**, 101 (1979).
38. R. C. Ross, and J. Jaklik, *J. Appl. Phys.* **55**, (1984).
39. M. Ueda, A. Chayahara, T. Hamasak, M. Hirose, and Y. Osaka, *Extended Abstract of 16th Conf. on Solid State Device and Material*, 546 (1984).
40. R. I. Patel, J. Shirck, D. L. Olsen, N. T. Tran, and K. A. Epstein, *Conf. Record of the 18th IEEE Photovoltaic Specialist Conf.*, (1985).
41. P. Sichenigust, M. Konagai, and K. Takahashi, *Proc. of International Photovoltaic Science and Engineering Conf.*, 187 (1984).
42. Y. H. Shing, J. W. Perry, D. R. Coulter, and G. Radhacrishnan, *Material Research Society Symposium Proc.*, **95**, 237 (1987).
43. A. Matsuda, K. Yagii, T. Kaga, and K. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, L576 (1984).
44. H. Curtins, M. Farre, N. Wyrsh, M. Brechet, K. Prasad, and A. V. Shah, *Proc. the 19th IEEE Photovoltaic Specialist Conf.*, 695 (1987).
45. H. Curtins, M. Farre, Y. Zeigher, N. Wyrsh, and A. V. Shah, *Mat. Res. Soc. Symp.* **118**, 159 (1988).
46. H. Curtins, N. Wyrsh, and A. V. Shah, *Electronics Lett.* **23**, 228 (1987).
47. M. Shimosuma, G. Tochitani, H. Ohno, H. Tagashira, and J. Nakahara, *J. Appl. Phys.* **66**, 447 (1989).
48. J. F. Fragalli, L. Misoguti, A. N. Nakagaito, V. Grivickas, H. M. Branz, and V. S. Baganto, *J. Appl. Phys.* **74**, 668 (1993).
49. S. R. Goldfarb, *Mass Spectrometry for IC Fabrication*, (Semiconductor International, 55-60 oct. 1986).
50. F. Jansen, J. Mort, and M. Morgan, *Canadian J. Chem.*, **63**, 217 (1985).
51. G. S. Selwyn, *Proc. 6th Symp. Plasma Processing, oct 1986, Electrochemical Soc.* **87-6**; Mathad, Scharfs, and Gottscho, eds, 1986, p. 220-253.

52. J. Wormhoudt, A. C. Staton, and J. Silver, *Proc. of SPIE-International Soc. Optical Engineering, Spectroscopic Characterization Technique for Semiconductor Technology*, Vol 452, oct. 1983.
53. J. M. Jasinski, E. A. Whittaker, G. C. Bjorklund, R. W. Dreyfus, R. D. Ertes, and R. E. Walkup, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 1155 (1984).
54. N. Hata, and K. Tanaka, *J. Non-Crystalline Solids* **77&78**, 777 (1985).
55. N. Hata, *et al*, *Proc. of International Ion Engineering Congress-ISIAT' 83 & IPAT' 83, Int. of Electrical Engineering of Japan*, p. 1457 (1983).
56. N. Hata, A. Matsuda, K. Tanaka, K. Kajiyama, N. Moro, and K. Sajiki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, L1 (1983).
57. R. A. Gottcho, and M. L. Mandich, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**, 617 (1985).
58. R. M. Roth, K. G. Spear, and G. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 28 (1984).
59. R. W. Collins, and A. Pawlowski, *J. Appl. Phys.* **59**, 1160 (1986).
60. A. M. Antoine, B. Drevillon, and P. Roca i Cabarrocas, *J. Appl. Phys.* **61**, 2501 (1987).
61. R. W. Collins, H. Windischmann, J. M. Cavese, and J. Gonzalez Hernandez, *J. Appl. Phys.* **58**, 954 (1985).
62. R. W. Collins, C. Y. Huang, and H. Windischmann, *Solar Energy Materials* **12**, 1 (1985).
63. R. A. Street, in *Semiconductor and Semimetal*, Vol 21, Part B, edited by J. I. Pankove (Academic Press, New York, 1984).
64. G. H. Bauer, and G. Bilger, *Thin Solid Films* **83**, 223 (1981).
65. Y. Hishikawa, K. Watanabe, S. Tsuda, M. Ohnishi, and Y. Kuwano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, 385 (1985).
66. F. H. Pollak, and R. Tsu, *Proc. of the International Soc. for Optical Engineering*, Vol. 452, p. 26-43 (1993).
67. J. C. Kinights, in *Topics in Applied Physics*, Vol 55, edited by J. D. Joannopoulos and G. Lucovsky, (Spring-Verlag, Berlin, 1984).
68. P. C. Taylor, in *Semiconductor and Semimetal*, Vol 21, Part C, edited by J. I. Pankove (Academic Press, New York, 1984).

69. J. Tauc, in *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Chap. 4, edited by J. Tauc (Plenum Press, New York, 1974).
70. G. D. Cody, B. G. Brooks, and B. Abeles, *Solar Energy Material* **8**, 231 (1982).
71. M. H. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuono, *Phys. Rev. B* **16**, 3556 (1977).
72. G. Lucovsky, R. J. Nemanish, and J. C. Knights, *Phys. Rev. B* **19**, 2064 (1979).
73. H. Shanks, C. J. Fang, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond, and S. Kabitzer, *Phys. Stat. Sol.* **100**, 43 (1980).
74. G. Modell, D. A. Anderson, and W. Paul, *Phys. Rev. B* **22**, 1918 (1980).
75. B. Abeles, C. R. Wronski, T. Tiedje, and G. D. Cody, *Solid State-Comm.* **36**, 537 (1980).
76. J. R. Eggert, and W. Paul, *Phys. Rev. B* **35**, 7993 (1987).
77. W. B. Jackson, and N. M. Amer, *J. Appl. Phys.* **51**, 3343 (1980).
78. W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara, and D. Fournier, *Appl. Optics* **20**, 1333 (1981).
79. N. M. Amer and W. B. Jackson, in *Semiconductor and Semimetal*, Vol 21, Part B, edited by J. I. Pankove (Academic Press, New York, 1984).
80. M. Vanecek, J. Kocka, J. Stuchelik, and A. Triska, *Solid State Comm.* **39**, 1199 (1981).
81. H. Fritzsche, *Solar Energy Materials* **3**, 447 (1980).
82. A. J. Snell, W. E. Spear, and P. G. LeComber, *Phil. Mag. B* **43**, 407 (1981).
83. M. Silver, N. C. Giles, E. Snow, M. P. Slaw, V. Canella, and D. Adler, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 935 (1982).
84. K. D. Makenzie, P. G. LeComber, and W. E. Spear, *Phil. Mag. B* **46**, 377 (1982).
85. S. Furukawa, and N. Matsumoto, *Phys. Rev. B* **27**, 4955 (1983).
86. J. W. Orton, *Phil. Mag B* **49**, L1 (1984).
87. J. D. Cohen, in *Semiconductor and Semimetal*, Vol 21, Part C, edited by J. I. Pankove (Academic Press, New York, 1984).
88. J. M. Marshall, R. A. Street, and M. J. Thompson, *Phys. Rev B* **29**, 2331 (1984).

89. T. Tiedje, in *Semiconductor and Semimetal*, Vol 21, Part C, edited by J. I. Pankove (Academic Press, New York, 1984).
90. M. Stutzmann, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 21 (1985).
91. C. E. Evans, and R. J. Blattner, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **8**, 181 (1978).
92. N. A. Burnham, A. B. Swartzlander, A. J. Nelson, and L. L. Kazmerski, *Solar Cells* **21**, 135 (1987).
93. J. F. Smith, and D. C. Hinson, *Solid State Tech.*, 135 (nov. 1986).
94. B. G. Yakobi, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 695 (1984).
95. A. R. Moore, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 403 (1982).
96. S. Kumar, and S. C. Agarwal, *J. Appl. Phys.* **58**, 3798 (1985).
97. Y. S. Tsuo, X. J. Deng, E. B. Smith, Y. Xu, and S. K. Deb, *J. Appl. Phys.* **64**, 1604 (1988).
98. A. Matsuda, M. Koyama, N. Ykushi, Y. Imanishi, and K. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L54 (1986).
99. T. Watanabe, K. Azuma, M. Tanaka, M. Nakatami, T. Snobe, and T. Shimada, *Technical Digest of the International PVSEC-3, Tokio, Japan*, p. 57 (1987).
100. K. Mackenzie, J. Hanna, J. R. Eggert, Y. M. Li, Z. Sun, and W. Paul, *J. Non-Cryst. Solids* **77&78**, 881 (1985).
101. V. Peres Mendes, G. Cho, I. Fujieda, S. N. Kaplan, S. Oureshi, and R. A. Street, *Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 149*, 621 (1989).
102. S. Tsuda, T. Takahama, M. Isomura, H. Tarui, Y. Nakashima, Y. Hishikawa, N. Nakamura, T. Matsuoka, H. Nishiwaki, S. Nakano, M. Ohnishi, and Y. Kuwano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 33 (1987).
103. R. S. Crandal, *J. Appl. Phys.* **54**, 7176 (1983).
104. J. Dresner, D. J. Szostak, and B. Goldstein, *Appl. Phys. Lett.* **38**, 998 (1981).
105. B. Goldstain, J. Dresner, and D. J. Szostak, *Phil. Mag. B* **46**, 62 (1982).
106. D. Ritter, E. Zeldov, and K. Weiser, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 791 (1986).
107. D. Ritter, K. Weiser, and E. Zeldov, *J. Appl. Phys.* **62**, 4563 (1987).
108. I. Balberg, and S. Z. Weisz, *J. Appl. Phys.* **70**, 2204 (1991).
109. H. S. Casey, Jr. B. I. Miller, and E. Pinkas, *J. Appl. Phys.* **44**, 1281 (1973).

110. D. R. Wight, P. E. Oliver, T. Prentice, and V. W. Steward, *J. of Crystal Growth* **55**, 183 (1981).
111. R. J. Matson, R. Noufi, R. K. Ahrenkiel, R. C. Powell, and D. Cahen, *Solar Cells* **16**, 495 (1986).
112. R. J. Matson, R. Noufi, K. J. Bachmann, and D. Cahen, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 158 (1987).
113. D. Staebler, *J. of Non-Crys. Solids* **35/36**, 387 (1980).
114. A. R. Moore, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 327 (1980).
115. M. Konagai, H. Miyamoto, and K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 1223 (1980).
116. C. Wronki, *IEE Trans. Electron Devices ED* **24**, 351 (1977).
117. A. R. Moore, *J. Appl. Phys.* **54**, 322 (1983).
118. A. R. Moore, in *Semiconductor and Semimetal*, Vol 21, Part C, edited by J. I. Pankove (Academic Press, New York, 1984).
119. S. Kumuro, Y. Aoyagi, Y. Segawa, S. Namba, A. Massuyama, H. Okamoto, and Y. Yamakawa, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 968 (1983).
120. K. Hattori, T. Mori, H. Okamoto, and Y. Yamakawa, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1259 (1987).
121. I. Balberg, A. E. Delahoy, and H. A. Weaklien, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 992 (1988).
122. D. Ritter, E. Zeldov, and K. Weiser, *Phys. Rev B* **38**, 8296 (1988).
123. I. Balberg, *Phys. Rev B* **44**, 1628 (1991).
124. H. Haradim, E. Kurim, K. Weiser, and H. Mell, *J. of Non-Crys. Solids* **141**, 119 (1992).
125. R. A. Smith, *Semiconductor* (Cambridge, London, 1978)
126. A. Rose, *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems* (Wiley, New York, 1963).
127. A. Many, and G. Rakavy, *Phys. Rev* **126**, 1380 (1962).
128. H. S. Sommers, Jr. in *Methods in Experimental Physics*, Vol 6, Part B, edited by K. Lark Horovitz, and V. A. Johnson (Academic Press, New York, 1959).

129. K. D. Mackenzie, and W. Paul, *MRS Conf. Proc.* **95** (North-Holland, Amsterdam, 1987).
130. M. A. Parker, and E. A. Schiff, *Phys. Rev B* **37**, 10426 (1988).
131. R. S. Crandal, and I. Balberg, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 508 (1991).
132. L. Yang, A. Catalano, R. R. Arya, and I. Balberg, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 908 (1990).
133. I. Balberg, *J. Appl. Phys.* **67**, 6329 (1990).
134. K. Hattori, H. Okamoto and Y. Hamkauwa, *Phys. Rev. B* **45**, 1126 (1991)
135. K. Hattori, Y. Koji, S. Fukuda, W. Ma, H. Okamoto, and Y. Yamakawa, *J. Appl. Phys.* **73**, 3846 (1993).