

FERNANDO JOSEPETTI FONSECA

**CONTRIBUIÇÃO À UTILIZAÇÃO DA
IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE FÓSFORO E POTÁSSIO
NA DOPAGEM DO SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia.

São Paulo
1994

FERNANDO JOSEPETTI FONSECA

**CONTRIBUIÇÃO À UTILIZAÇÃO DA
IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE FÓSFORO E POTÁSSIO
NA DOPAGEM DO SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração:
Microeletrônica

Orientador:
Adnei Melges de Andrade

São Paulo
1994

Fonseca, Fernando Josepetti

Contribuição à utilização da implantação iônica de fósforo e potássio na dopagem do silício amorfo hidrogenado. São Paulo, 1994.

123p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Eletrônica.

**1. Microeletrônica 2. Silício amorfo 3. Implantação iônica
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Eletrônica. II. t**

Este trabalho foi realizado no Istituto di Chimica e Tecnologia dei Materiali e dei Componenti per L'Elettronica (LAMEL) do Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Bolonha, Itália e no Laboratório de Microeletrônica (LME) do Departamento de Engenharia Eletrônica da Escola Politécnica da USP com o apoio financeiro das seguintes entidades:

- CNPq/RHAE - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- CNR - Consiglio Nazionale delle Ricerche (Itália)
- ICTP - International Centre of Theoretical Physics (Itália)
- OTAN - Organização do Tratado do Atlântico Norte

À Mônica, Daniel, Rafael, Paula e Giovanni

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Adnei Melges de Andrade, pela orientação do trabalho, amizade, ajuda fraterna e incentivo nestes anos de convivência e trabalho.

Ao Dott. Roberto Galloni pela orientação do trabalho em Bolonha, pela amizade, estímulo e pela possibilidade de trabalhar no LAMEL.

Às colegas Caterina Summonte e Rita Rizzoli pela amizade, auxílios, discussões e sugestões na execução do trabalho.

À todo o grupo de silício amorfo do LAMEL, Prof. Flavio Zignani, Prof. Agostino Desalvo, Marta Ruth, Donato Reginelli, Daniella Leone e Stefano pela amizade e discussões na execução do trabalho.

Ao Dott. Paolo Rava e aos colegas Ely A. T. Dirani e Mario S. Sanematsu pelas deposições de Si-a:H e ao colega Carlos Alberto Sasaki pela confecção dos desenhos.

Ao Prof. Nylandsted Larsen pelas implantações de potássio.

À todos os colegas e funcionários do LAMEL e do LME pela ajuda no desenvolvimento do trabalho.

A todos aqueles que, de alguma forma, colaboraram para a realização do trabalho e cujos nomes foram involuntariamente omitidos.

À Itália que nos acolheu tão carinhosamente e que tanta saudades e amizades nos deixou.

Aos meus pais e irmão pelo carinho, incentivo e pela possibilidade que me deram de ter acesso à universidade.

Agradeço à minha querida Mônica e aos meus filhos por estes anos felizes e difíceis que passamos juntos, por terem me amado, suportado, incentivado, compreendido e principalmente pela paciência até o término deste trabalho.

A Deus Pai que me deu a chance de viver, a Jesus Cristo que me mostra o caminho da Vida e ao Espírito Santo que me conduz na Paz.

Sumário

Lista de figuras.....	i
Lista de tabelas	ix
Simbologia.....	x
Resumo.....	xii
"Abstract"	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 DOPAGEM DO SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO.....	8
2.1 Introdução aos semicondutores amorfos.....	8
2.1.1 O silício amorfo hidrogenado.....	9
2.1.2 Mecanismos de transporte elétrico.....	14
2.1.3 Caracterização eletro-óptica das películas.....	20
2.2 Dopagem do Si-a:H em fase gasosa.....	24
2.3 Dopagem do Si-a:H por implantação iônica.....	31
3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	35
3.1 Obtenção das películas de Si-a:H não dopadas.....	35
3.1.1 Reator PECVD monocâmara do Laboratório de Micro- eletrônica da Escola Politécnica da USP.....	36
3.1.2 Reator PECVD multicâmaras do Instituto LAMEL.....	39
3.2 Implantações iônicas.....	42
3.3 Recozimento e caracterização eletro-óptica.....	44
4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	47
4.1 Implantação iônica de fósforo em Si-a:H.....	48
4.2 Implantação iônica de potássio em Si-a:H.....	59
4.3 Implantação iônica de silício em Si-a:H.....	69

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	76
5.1 Análise das características eletro-ópticas em função da temperatura de recozimento	76
5.2 Comparação entre as implantações de fósforo, potássio e silício.....	84
6 CONCLUSÕES.....	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96

Lista de Figuras

Figura	Legenda	Página
1.1	Condutividade no escuro versus concentração de dopantes dos grupos III e V introduzidos por implantação iônica [1].....	3
1.2	Perfil esquemático de um Transistor de Filme Fino (TFF) com estrutura do tipo "escalonado invertido", onde L é o comprimento do canal.....	6
2.1	Estrutura cristalina do silício [26].....	9
2.2	Efeito da diminuição da distância nuclear interatômica sobre as bandas de energia do silício. Há um hiato de energia E_g entre esta banda e a banda híbrida anti-ligada sp^3 vazia [27].	11
2.3	Bandas proibidas no silício cristalino e no silício amorfo.....	12
2.4	Efeito da adição de hidrogênio no silício amorfo, onde BV e BC são as bandas de valência e de condução, respectivamente	13
2.5	Diagrama de densidade de estados para o Si-a:H. As letras da figura representam os possíveis mecanismos de condução no Si-a:H: (a) condutividade entre estados estendidos, (b) "hopping" entre estados da cauda e a banda de condução, (c) e (d) "hopping" entre estados profundos ...	15
2.6	Esquematização do gráfico de $\log \sigma$ versus $10^3/T$ levando em conta os mecanismos de condução enumerados na figura 2.5.....	20

Figura	Legenda	Página
2.7	Esquema dos contatos sobre amostra para medida de condutividade, onde d é a distância entre os eletrodos, l é a largura dos eletrodos e t é a espessura da película.....	21
2.8	Gráfico da condutividade no escuro (σ_D) versus $10^3/T$, para obtenção da energia de ativação (E_A) e fator pré-exponencial (σ_0) da condutividade.....	23
2.9	Variação da condutividade à temperatura ambiente para películas de Si-a:H dopadas através da introdução de fosfina e diborana no gás durante o processo de deposição [6].....	25
2.10	Exemplos da dependência da condutividade com a temperatura para Si-a:H (a) tipo n e (b) tipo p. Os dados correspondem a níveis de dopagem em fase gasosa de 1 ppm a 2% [1].....	26
2.11	Fósforo em coordenação 3 (eletricamente não ativo): (a) representa a configuração eletrônica do fósforo no estado fundamental P_3^0 , ou seja, na configuração de mínima energia. À direita do diagrama está representada a configuração energética de um átomo de fósforo isolado, no centro é mostrada a configuração energética de ligação e à esquerda as bandas no interior do Si-a:H. Em (b) é representada a configuração da ligação dentro do retículo amorfo	27

Figura	Legenda	Página
2.12	Modelo de Street para a dopagem no Si-a:H. Na representação (a) o fósforo cede um elétron a uma ligação insatisfeita, T_3^0 , que saturada torna-se um centro T_3^- . Na representação (b) é apresentada a configuração eletrônica e em (c) está a representação do grupo $P_4^+ - Si_3^-$ no retículo amorfo	29
2.13	(a) Perfis obtidos através da implantação iônica e (b) exemplo de como variando a energia e a dose é possível obter uma série de perfis gaussianos que resultam no perfil desejado.....	32
2.14	(a) Representação esquemática da definição de alcance; (b) probabilidade de obter um certo alcance em função do próprio alcance.....	33
2.15	(a) Perfil gaussiano de íons implantados em condição aleatória. O desvio padrão ΔR_p representa a metade da largura da gaussiana à altura $(1/\sqrt{e}) N_p$ (b) Distribuição diferencial de penetração de íons em material amorfo	34
3.1	Esquema do reator PECVD do Laboratório de Microeletrônica da EPUSP.....	37
3.2	Vista esquemática superior do reator PECVD multicâmaras do Istituto LAMEL/CNR, Bolonha, Itália [45]	40
3.3	Perfil típico de implantação de fósforo utilizado para obtenção de dopagem uniforme (tipo bloco)	43
4.1	Condutividade no escuro (σ_D) versus tempo de recozimento para implantação de fósforo.....	49

Figura	Legenda	Página
4.2	Condutividade no escuro (σ_D) versus temperatura de recozimento (T_{REC}) parametrizada pela concentração de pico (N_p^*) para implantação de fósforo.....	50
4.3	Produto $\eta\mu\tau$ versus temperatura de recozimento (T_{REC}) parametrizada pela concentração de pico (N_p^*) para implantação de fósforo.....	51
4.4	Energia de Ativação (E_A) versus temperatura de recozimento (T_{REC}) parametrizada pela concentração de pico (N_p^*) para implantação de fósforo.....	52
4.5	Fator pré-exponencial (σ_0) versus temperatura de recozimento (T_{REC}), parametrizada pela concentração de pico (N_p^*), para implantação de fósforo.....	53
4.6	Condutividade no escuro (σ_D) versus concentração de pico (N_p^*) parametrizadas pela temperatura de recozimento (T_{REC}) para implantação de fósforo.....	54
4.7	Produto $\eta\mu\tau$ versus concentração de pico (N_p^*) parametrizadas pela temperatura de recozimento (T_{REC}) para implantação de fósforo.....	55
4.8	Energia de ativação (E_A) versus concentração de pico (N_p^*) parametrizadas pela temperatura de recozimento (T_{REC}) para implantação de fósforo.....	56
4.9	Fator pré-exponencial (σ_0) versus concentração de pico (N_p^*), parametrizadas pela temperatura de recozimento (T_{REC}) para implantação de fósforo.....	57
4.10	Perfil característico de implantação de potássio obtido por simulação através do programa CODEPROF (ver item 3.2)..	60

Figura	Legenda	Página
4.11	Condutividade no escuro (σ_D) versus temperatura de recozimento (T_{REC}), parametrizada pela concentração de pico (N_p^*), para implantação de potássio.....	61
4.12	Produto $\eta\mu\tau$ versus temperatura de recozimento (T_{REC}), parametrizada pela concentração de pico (N_p^*), para implantação de potássio.....	62
4.13	Energia de Ativação (E_A) versus temperatura de recozimento (T_{REC}), parametrizada pela concentração de pico (N_p^*), para implantação de potássio.....	63
4.14	Fator pré-exponencial (σ_0) versus temperatura de recozimento (T_{REC}), parametrizada pela concentração de pico (N_p^*), para implantação de potássio.....	64
4.15	Condutividade no escuro (σ_D) versus concentração de pico (N_p^*), parametrizadas pela temperatura de recozimento (T_{REC}), para implantação de potássio.....	65
4.16	Produto $\eta\mu\tau$ versus concentração de pico (N_p^*), parametrizadas pela temperatura de recozimento (T_{REC}), para implantação de potássio.....	66
4.17	Energia de ativação (E_A) versus concentração de pico (N_p^*), parametrizadas pela temperatura de recozimento (T_{REC}), para implantação de potássio.....	67
4.18	Fator pré-exponencial (σ_0) versus concentração de pico (N_p^*), parametrizadas pela temperatura de recozimento (T_{REC}), para implantação de potássio.....	68
4.19	Condutividade no escuro (σ_D) versus temperatura de recozimento (T_{REC}), parametrizada pela concentração de pico (N_p^*), para implantação de silício.....	71

Figura	Legenda	Página
4.20	Produto $\eta\mu\tau$ versus temperatura de recozimento (T_{REC}), parametrizada pela concentração de pico (N_p^*), para implantação de silício.....	72
4.21	Energia de ativação (E_A) versus temperatura de recozimento (T_{REC}), parametrizada pela concentração de pico (N_p^*), para implantação de silício.....	73
4.22	Fator pré-exponencial (σ_0) versus temperatura de recozimento (T_{REC}), parametrizada pela concentração de pico (N_p^*), para implantação de silício.....	74
4.23	Razão da fotocondutividade/condutividade no escuro (σ_L/σ_D) versus temperatura de recozimento (T_{REC}) para implantações de silício. parametrizada pela concentração de pico (N_p^*), para implantação de silício.....	75
5.1	Condutividade no escuro (a) e Energia de Ativação (b) versus temperatura de recozimento (T_{REC}) parametrizada pela concentração de pico (N_p^*) para implantação de fósforo.....	77
5.2	Gráfico da relação de Meyer-Nelder (equação (5.1)): fator pré-exponencial (σ_0) versus energia de ativação (E_A) para amostras implantadas com diferentes concentrações de fósforo e diferentes temperaturas de recozimento entre 180° C e 420°C (dados obtidos das figuras 4.4 e 4.5).....	78
5.3	Condutividade no escuro (a) e produto $\eta\mu\tau$ (b) versus temperatura de recozimento (T_{REC}) parametrizada pela concentração de pico (N_p^*) para implantação de fósforo.....	79

Figura	Legenda	Página
5.4	Dependência de σ_D versus T_I : (a) P_I e Si_I implantados com 10^{21} átomos.cm ⁻³ , P_I (curva tracejada), implantado com 1×10^{20} átomos.cm ⁻³ . Todas as amostras de Si-a:H foram depositadas a $T_d = 250^\circ\text{C}$. (b) Curvas P_I para amostras depositadas a $T_d = 250^\circ\text{C}$ e $T_d = 400^\circ\text{C}$ (---), mostrando que a temperatura de recozimento ótima é atingida quando $T_I \approx T_d$. [11].....	81
5.5	Condutividade no escuro (a) e energia de ativação (b) versus concentração de fósforo implantado e posteriormente recozido a 260°C por 1 hora (curvas pontilhadas). O modelamento teórico é apresentado pela linha contínua [16].	83
5.6	Condutividade no escuro (a) e energia de ativação (b) versus concentração de fósforo na melhor temperatura de recozimento (\square) e a 260°C (+). O modelo teórico semelhante ao da figura acima, também foi incluído [21].....	83
5.7	Taxa de evolução de hidrogênio versus temperatura para amostras de a-Si:H dopado e não dopado (ND) e temperatura de deposição (T_d) igual a: (a) 40°C e (b) 300°C [54].....	86
5.8	Condutividade no escuro versus temperatura de recozimento para amostras depositadas a 194°C , 250°C e 300°C e implantadas com a mesma concentração de fósforo de $3,2 \times 10^{19}$ átomos.cm ⁻³	87
5.9	Condutividade no escuro (σ_D) versus concentração de pico (N_p^*) para amostras implantadas com fósforo (\blacksquare) e potássio (\bullet) depois de recozimento a 340°C . Os (\square) são dados de amostras implantadas com fósforo e recozidas a 260°C	89

Figura	Legenda	Página
5.10	Produto $\eta\mu\tau$ versus concentração de pico (N_p^*) para amostras implantadas com fósforo (■) e potássio (●) depois de recozimento a 340°C. Os (□) são dados de amostras implantadas com fósforo e recozidas a 260°C.....	89
5.11	Energia de ativação (E_A) versus concentração de pico (N_p^*) para amostras implantadas com fósforo (■) e potássio (●) depois de recozimento a 340°C. Os (□) são dados de amostras implantadas com fósforo e recozidas a 260°C.....	90
5.12	Fator pré-exponencial (σ_0) versus concentração de pico (N_p^*) para amostras implantadas com fósforo (■) e potássio (●) depois de recozimento a 340°C. Os (□) são dados de amostras implantadas com fósforo e recozidas a 260°C.....	90
5.13	Produto $\eta\mu\tau$ versus temperatura de recozimento (T_{REC}) parametrizado pela concentração de pico para implantação de silício.....	92

Lista de Tabelas

Tabela	Legenda	Página
4.1	Dados relativos à implantação iônica de fósforo em películas de Si-a:H.....	48
4.2	Dados relativos à implantação iônica de potássio em películas de Si-a:H.....	59
4.3	Dados relativos à implantação iônica de silício em películas de Si-a:H.....	69

Simbologia

- d - Distância entre os eletrodos na medida de condutividade
- D - Dose implantada
- D - Coeficiente de difusão
- e - Carga eletrônica
- E_a - Energia do limiar da cauda da banda de condução
- E_A - Energia de Ativação da condutividade
- E_b - Energia do limiar da cauda da banda de valência
- E_C - Energia do limiar da banda de condução
- E_F - Nível de Fermi
- E_V - Energia do limiar da banda de valência
- $f(E)$ - Distribuição de Fermi
- $g(E)$ - Distribuição da densidade de estados
- k - Constante de Boltzmann
- I - Corrente elétrica.
- i_{PH} - Corrente sob iluminação
- l - Largura dos eletrodos na medida de condutividade
- n - Concentração de posições substitucionais
- N_C - Densidade de estados na banda de condução
- N_d - Concentração total de doadores
- N_P - Concentração de pico num perfil gaussiano
- N_P^* - Concentração de pico num perfil bloco
- N_{PH} - Densidade de fótons
- $N(x)$ - Concentração de dopantes em função da profundidade x
- r - Distância que separa dois estados localizados na condução por saltos
- R - Refletividade
- R_{TOT} - Alcance total
- \hat{R} - Alcance mais provável

- R_{MAX} - Alcance máximo
 \bar{R} - Alcance médio
 R_P - Alcance médio projetado segundo a direção de incidência.
 R_{\perp} - Alcance médio projetado perpendicular à direção de incidência
 $S_e(E')$ - Poder de freiamento eletrônico para um íon de energia E' .
 $S_n(E')$ - Poder de freiamento nuclear para um íon de energia E' .
 t - Espessura implantada
 T_d - Temperatura de deposição
 T_I - Temperatura de implantação
 T_{REC} - Temperatura de recozimento
 V - Tensão aplicada para a medida de condutividade
 W_1, W_2 - Diferença de energia entre os estados na condução por saltos
 α - Coeficiente de absorção
 δ - Coeficiente linear da temperatura
 δ_F - Taxa de variação da energia em função de T
 ΔR_P - Desvio padrão do alcance
 Δx - Espessura da amostra
 η - Eficiência quântica de excitação de portadores
 $\mu(E)$ - Mobilidade em função da energia
 μ_C - Mobilidade dos portadores na banda de condução
 μ_{est} - Mobilidade nos estados estendidos
 ν_{PH} - Frequência do fonon
 $\sigma(T)$ - Condutividade em função da temperatura
 σ_0 - Fator pré-exponencial da condutividade
 σ_D - Condutividade no escuro à temperatura ambiente
 σ_{600} - Condutividade para o comprimento de onda de 600 nm
 τ - Tempo de vida de portadores
 τ'_n - Tempo de recombinação dos elétrons

Resumo

Com o objetivo de melhor entender os processos de dopagem por implantação iônica de dopantes substitucionais e intersticiais, foram estudadas as propriedades eletro-ópticas de películas de silício amorfo hidrogenado implantadas com fósforo e potássio. As faixas de concentrações de pico estudadas foram de oito vezes dez elevado a quinze a um e meio vezes dez elevado a vinte e um átomos por centímetro cúbico no caso do fósforo e, de cinco vezes dez elevado a dezoito a cinco vezes dez elevado a vinte no caso do potássio.

As películas foram depositadas em diferentes reatores do tipo PECVD e posteriormente implantadas à temperatura ambiente. As películas sofreram tratamento térmico a fim de recuperar os danos introduzidos pela implantação e ativar os dopantes. Em função da temperatura de recozimento, mediu-se a condutividade no escuro, o produto η - μ - τ , a energia de ativação e o fator pré-exponencial da condutividade. Quando foi conveniente mediu-se também a fotossensibilidade.

Para estudar o efeito dos danos introduzidos pela implantação, independentemente do efeito da dopagem, implantou-se silício em películas de silício amorfo não dopadas. Estas amostras foram submetidas aos mesmos tratamentos térmicos.

Verificou-se uma grande variação de valores da condutividade em função da temperatura de recozimento, variação atribuída ao deslocamento do nível de Fermi. Confirmou-se também a maior eficiência de dopagem do potássio (dopante intersticial) com respeito ao fósforo (dopante substitucional), tendo sido obtidas diferenças de duas a quatro ordens de grandeza no valor da condutividade de películas implantadas com os dois dopantes.

Verificou-se que a melhor temperatura de recozimento, após a implantação, independe da temperatura de deposição das amostras não dopadas para uma grande faixa de concentração de dopantes (menores que um vezes dez elevado a vinte e um átomos por centímetro cúbico). A temperatura ótima é cerca de trezentos e quarenta graus centígrados e se mostra válida para os dois tipos de dopantes estudados. Para doses elevadas, que resultam em concentrações maiores ou iguais a um vezes dez a vinte e um átomos por centímetro cúbico, a melhor temperatura de recozimento é cerca de duzentos e sessenta graus centígrados e os danos introduzidos pela implantação não são totalmente recuperados através de tratamento térmico.

Abstract

Aiming at a better understanding of the doping processes by ion implantation of substitutional and interstitial dopants, the electro-optical properties of hydrogenated amorphous silicon films implanted with phosphorus and potassium were studied. The studied peak concentration range was 8×10^{15} to 1.5×10^{21} atoms.cm⁻³ for phosphorus and 5×10^{18} to 5×10^{20} atoms.cm⁻³, in the case of potassium.

Two different PECVD-type reactors were used to deposit the amorphous silicon films. The ion implants were done at ambient temperature. A post-implant thermal annealing step was done to activate the dopants and to recover implant structural damages. The dark conductivity, the $\eta\mu\tau$ product, the activation energy and the conductivity pre-exponential factor were studied as a function of the temperature. Photo-sensitivity measurements were also done.

Silicon ions were implanted in the amorphous silicon films in order to study the radiation damage effects independently of the doping effects. The same thermal annealing procedures of the dopant implants were used.

A wide variation of conductivity values as a function of the annealing temperature, ascribed to the Fermi level shift, was found. The better doping efficiency of the interstitial dopant, potassium, when compared to phosphorus, an interstitial dopant, was confirmed. Two to four orders of magnitude differences in the conductivity values of amorphous silicon films implanted with phosphorus and potassium were found.

It was verified that the best post-implant annealing temperature is not dependent on the amorphous silicon film deposition temperature in a wide range of dopant concentration ($< 1 \times 10^{21}$ atoms.cm⁻³). The optimum temperature is $\sim 340^\circ\text{C}$ for both dopants, phosphorus and potassium. For doses resulting in concentrations higher than 1×10^{21} atoms.cm⁻³, the best annealing temperature was found to be $\sim 260^\circ\text{C}$. For those high ion doses, the implant damage could not be totally annealed.

The present study was meant to contribute for the viability of the ion implant processing in the fabrication of amorphous silicon electronic devices.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Motivadas pela possibilidade de controlar, em uma larga faixa as propriedades elétricas de muitos semicondutores cristalinos, através da incorporação intencional de impurezas, muitas tentativas foram feitas nos últimos trinta anos com a finalidade de dopar os materiais amorfos [1].

O fracasso inicial destas tentativas era explicado por Mott em 1969 [2] pela suposição de que em semicondutores amorfos o número de coordenação de um átomo de dopante ajustava-se de tal maneira que todos os elétrons eram considerados ligados. Visto que os efeitos da dopagem em semicondutores cristalinos geralmente se davam com átomos tendo um elétron (ou lacuna) não ligado, a dopagem de semicondutores amorfos parecia ser impossível por razões físicas.

As primeiras indicações de que a proposição de Mott sobre a insensibilidade dos semicondutores amorfos à dopagem poderia não ser obedecida pelo silício amorfo podem ser tiradas do trabalho de Chittick *et al.* de 1969 [3]. Estes autores publicaram que a condutividade de películas de silício amorfo (Si-a) preparadas pelo método de descarga luminosa ("glow-discharge") decompondo SiH_4 (silano), aumentava da ordem de 10^2 a 10^4 vezes quando se adiciona ao silano 200 ppm e 4% de fosfina (PH_3), respectivamente. Nesta última condição de deposição a condutividade atingia $1 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. Entretanto, a instabilidade constatada nestas películas levantava a dúvida se este aumento era realmente um efeito da dopagem ou, ao invés, um efeito dos defeitos, visto que já se sabia à época que estes poderiam causar até aumentos maiores da condutividade [4].

A guinada na história da dopagem dos semicondutores amorfos foi conseguida pelo grupo de pesquisadores de Dundee, Escócia, em 1975, [5, 6 e 7] ao mostrar pelas medidas de efeito de campo que o Si-a obtido por descarga luminosa (que devido ao seu alto conteúdo de hidrogênio passou a ser chamado de Si-a:H) podia ser preparado com baixa concentração de defeitos. Mostraram também que adicionando fosfina (PH_3) ou diborano (B_2H_6) poderiam ser obtidos, respectivamente, materiais tipo n e p com condutividades tão altas como 10^{-2} $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. A primeira evidência direta de dopagem substitucional no Si-a:H pelos elementos do grupo V da tabela periódica foi apresentada por Knights *et al.* em 1977 [8]. Estes autores foram capazes de mostrar através de estudos com EXAFS ("extended x-ray absorption fine structure") que o aumento da condutividade por incorporação de arsênio estava relacionado com o aumento de átomos quadri-coordenados desta impureza.

Já Beyer e Fischer, em 1977 [9], abordaram de modo diferente a dopagem do Si-a:H. Eles mostraram que poderia ser obtida dopagem do tipo n através da incorporação intersticial de lítio colocado dentro da película tanto por difusão como por implantação iônica. Posteriormente foi provado por Müller *et al.* [10] que é possível introduzir dopantes substitucionais no Si-a:H por implantação iônica. Estes mesmos autores demonstraram posteriormente os efeitos de dopagem de diversos elementos dos grupos I (incluindo o potássio), III e V da tabela periódica através de experimentos com implantação iônica [11]. O trabalho de Kalbitzer *et al.* [11] passa a ser um marco quanto à dopagem do silício amorfo por implantação iônica. Nele foram apresentados resultados sobre características ópticas e elétricas para uma série de dopantes, tanto substitucionais (P, As, Sb, Bi, B, Al, Ga, In e Tl) como intersticiais (Na, K, Rb e Cs). Foram analisados aspectos como eficiência de dopagem, compensação de dopantes, danos de radiação e sua recuperação através de recozimento durante a implantação.

A figura 1.1, apresenta um gráfico da condutividade no escuro (σ_D) versus concentração de dopantes para vários destes dopantes.

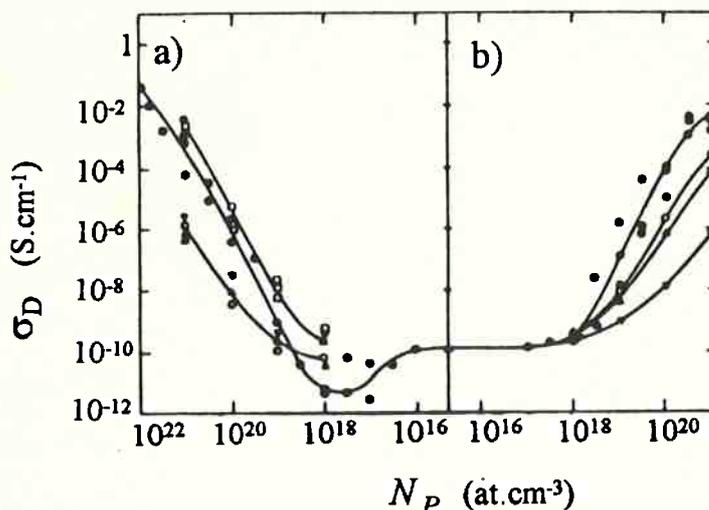


Figura 1.1 - Condutividade no escuro versus concentração de dopantes dos grupos III e V introduzidos por implantação iônica. (a) \bullet , B; \circ , Al; Δ , Ga; ∇ , In; \square , Tl. (b) \bullet , P; \circ , As; Δ , Sb; ∇ , Bi. [1]

A pesquisa sobre a dopagem por implantação iônica prossegue estimulada por vantagens, sobre os métodos de dopagem por fase líquida ou gasosa, tais como:

- (i) a possibilidade da dopagem além dos valores de equilíbrio termodinâmico;
- (ii) a diminuição dos efeitos de precipitação;
- (iii) a alta pureza da espécie iônica selecionada; e
- (iv) a possibilidade de introduzir diferentes espécies atômicas independentemente.

A literatura do período correspondente aos trabalhos de Kalbitzer, Beyer e Fischer sugere que a dopagem do Si-a:H com implantação iônica possui uma eficiência de dopagem menor que a obtida pelo processo tradicional de dopagem por fase gasosa. Esta limitação parecia ser devida à desordem adicional

introduzida pela implantação que, para doses suficientemente altas, não podia ser removida completamente por recozimento térmico. [12]

A utilização crescente do Si-a:H em aplicações (como sensores de imagem, circuitos controladores de mostradores de cristal líquido, células solares, etc...) que por um lado exigem ou beneficiam-se com características de condução melhores (tais como condutividade e mobilidade), mas permitem a obtenção de dispositivos de áreas grandes e custos não excessivamente elevados, estimulou a continuação do estudo da aplicação da implantação iônica neste material. A dopagem por implantação iônica readquire um novo interesse devido, entre outras, às seguintes considerações:

(a) As experiências iniciais (por exemplo Kalbitzer *et al.* [11]) foram realizadas com amostras com cerca de 0,1 μm de espessura devido às limitações de energia dos implantadores utilizados. Na mesma época foi demonstrado por Ast *et al.* [13] e posteriormente comprovado por Mannsperger *et al.* [14] e Galloni *et al.* [15], que as condutividades medidas usando amostras finas ($\leq 0,1 \mu\text{m}$) são consideravelmente menores que aquelas medidas em amostras mais espessas contendo a mesma concentração de dopantes, independentemente da forma como foi realizada a dopagem. Portanto, seria no mínimo desaconselhável a comparação da eficiência de dopagem entre amostras de espessuras diferentes.

(b) Películas de silício amorfo não dopadas, depositadas por descarga luminosa a cerca de 260°C apresentam o melhor comportamento eletrônico. Por essa razão, aquela temperatura tem sido escolhida [11] para o recozimento da película após a implantação. Entretanto, este procedimento se mostra insuficiente para o recozimento de danos de radiação introduzidos durante a implantação de altas doses. A possibilidade de passivação do dano residual (representado basicamente por ligações não satisfeitas) por hidrogenação através de uma fonte iônica de baixa energia, do tipo Kaufman, representava uma solução interessante, principalmente para as altas doses implantadas [15, 16].

Muitas aplicações necessitam da fabricação de películas de Si-a:H dopadas, de alta qualidade. Em particular, as células solares de silício amorfo baseiam-se em camadas n^+ e p^+ altamente condutivas e com boas propriedades fotovoltaicas [17, 18]. A estrutura utilizada é a p-i-n onde a camada n^+ é usualmente dopada com fósforo por fase gasosa e apresenta um valor de condutividade no escuro máxima de cerca de 10^{-2} ($S.cm^{-1}$), com energia de ativação da condutividade no escuro de cerca de 0,20 eV. Diminuindo a energia de ativação desta camada, o potencial interno ("built-in potential") da junção e conseqüentemente o V_{oc} aumentariam.

Na fabricação de transistores de filme fino (TFF) utiliza-se uma camada n^+ sobre as regiões de fonte e dreno (de modo a melhorar o comportamento ôhmico dos contatos) entre o metal (geralmente alumínio) e o semiconductor (silício amorfo intrínseco). No método usual de fabricação de TFFs esta camada dopada é depositada após a deposição da camada intrínseca em um reator de descarga luminosa. Após a deposição e definição das geometrias dos contatos, as regiões onde a camada n^+ não é desejada são removidas através de ataque químico convencional, úmido ou por plasma, usando-se o alumínio como máscara. A estrutura do TFF que apresenta os melhores resultados é a do tipo "escalonado invertido" (figura 1.2). Neste tipo de estrutura a camada n^+ permanece sobre a superfície oposta àquela onde é formado o canal de condução pela polarização da porta [19]. Esta situação impõe uma camada de espessura reduzida (de baixa condutividade) entre os contatos e a região do canal (no máximo igual à espessura da camada intrínseca).

Num processo para a fabricação dos TFF utilizando a implantação iônica, são depositadas as camadas isolantes e intrínseca, como no método descrito acima, mas não a camada n^+ . Após a proteção da região do canal através de fotoresiste, por exemplo, implantam-se as regiões de fonte e dreno com dopante tipo n (geralmente fósforo). Os metais para os contatos são depositados e

definidos como no método tradicional. Este processo evita a remoção da região n^+ (realizada geralmente através de decapagem por plasma) e os problemas relacionados a esta etapa, como exposição da região do canal ou remoção incompleta da camada n^+ [19, 20].

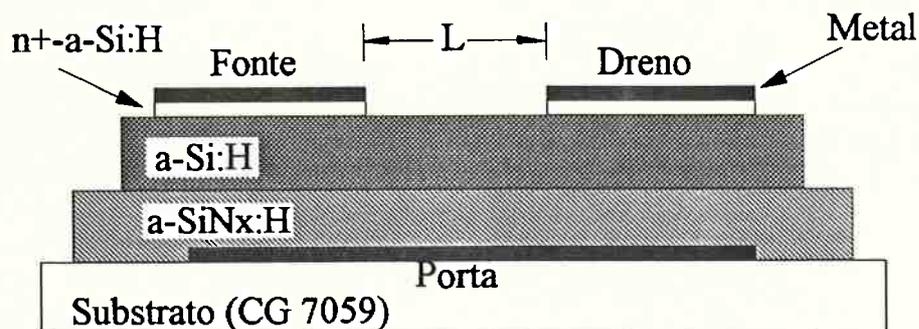


Figura 1.2 - Perfil esquemático de um Transistor de Filme Fino (TFF) com estrutura do tipo "escalonado invertido", onde L é o comprimento do canal.

Um aspecto importante a ser considerado quando se utiliza a implantação iônica é a eliminação ou diminuição do dano causado pela espécie implantada. A desordem introduzida pela implantação iônica soma-se à desordem característica do material amorfo. Para que o efeito da dopagem apareça é necessário que a desordem inicial seja mínima e aquela introduzida pela implantação desapareça ou seja muito reduzida, caso contrário não se verificará efeito apreciável na condutividade do material. Este aspecto foi tratado anteriormente [11] para o caso de altas doses implantadas (concentrações $\geq 1 \times 10^{20}$ at.cm⁻³). As conclusões obtidas para esta faixa não se mostraram completamente válidas para uma faixa mais ampla de concentração e, principalmente, para baixas doses. O presente trabalho analisou o efeito da implantação iônica numa faixa de dopagem mais ampla e obteve contribuições para o avanço do conhecimento quanto:

- (i) ao estudo da ativação de dopantes implantados e,

(ii) ao estudo da recuperação dos danos criados pela implantação iônica em películas de Si-a:H, para concentrações de dopantes tipo n, substitucionais (fósforo) e intersticiais (potássio), entre 8×10^{15} e $1,5 \times 10^{21}$ átomos.cm⁻³.

Durante o desenvolvimento do trabalho foi possível a publicação dos seguintes artigos:

(1) "Electrical activation of potassium and phosphorus ions implanted in hydrogenated amorphous silicon", "Philosophical Magazine B" em janeiro de 1993 [21];

(2) "Determination of the optimal annealing temperature for ion implanted doping of hydrogenated amorphous silicon" apresentado no Workshop on Materials Science and Physics of Non-Conventional Energy Sources de 1992, em Buenos Aires, Argentina [22];

(3) "Estudo comparativo da implantação iônica de potássio e fósforo em silício amorfo para utilização em contatos injetores" apresentado no VII Congresso da Sociedade Brasileira de Microeletrônica de 1992, em São Paulo [23];

A tese está apresentada da seguinte maneira: o capítulo 2 apresenta um resumo da teoria de dopagem do silício amorfo hidrogenado; no capítulo 3 são descritos os métodos experimentais utilizados para a obtenção das películas de silício amorfo, sua dopagem e caracterização eletro-óptica; no capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais das implantações de fósforo, potássio e silício, que são analisados no capítulo 5. A tese termina com as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

DOPAGEM DO SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO

2.1 - Introdução aos semicondutores amorfos

Durante as últimas décadas, houve um rápido aumento no interesse sobre as propriedades físicas dos sólidos amorfos. Podemos supor duas razões para este desenvolvimento: primeiramente, a pesquisa dos materiais no estado amorfo revelou problemas fundamentais novos e desafiadores para os físicos de estado sólido, químicos e engenheiros eletrônicos; em segundo lugar, havia (como foi confirmado posteriormente) uma grande possibilidade de alguma área do desenvolvimento dos materiais amorfos levar a aplicações altamente interessantes no campo da eletrônica de estado sólido. [24]

O primeiro grande impulso tecnológico no campo dos semicondutores amorfos aconteceu com o silício amorfo. Este material, hidrogenado, dopado ou não, apresentava uma grande potencialidade quanto à sua utilização na fabricação de células solares devido, entre outros aspectos, à sua alta fotossensibilidade (no caso do material não dopado comparado ao silício cristalino), à possibilidade de poder ser depositado em grandes áreas e sobre substratos de baixo custo e, à perspectiva de um custo de produção reduzido. Num segundo estágio de desenvolvimento, o silício amorfo hidrogenado passou a ser utilizado na fabricação de dispositivos da chamada eletrônica de grandes áreas (mostradores de cristal líquido de matriz ativa, "scanners" para fac-símile, detetores de imagens, reprografia, etc..). A seguir será apresentada uma visão geral sobre as

características óptico-eletrônicas dos semicondutores amorfos, com destaque para o silício amorfo hidrogenado (Si-a:H).

2.1.1 - O silício amorfo hidrogenado

Os sólidos amorfos não possuem uma estrutura ordenada como é o caso de um cristal. Embora não exista uma ordem a longa distância, mesmo assim existe, de maneira significativa, ordem a curta distância determinada pelas ligações químicas na estrutura do material. A figura 2.1 mostra a estrutura do silício cristalino. O silício é um cristal que apresenta estrutura do tipo diamante, onde quatro átomos posicionados nos ápices de um tetraedro regular estão ligados covalentemente com um átomo de silício posicionado no centro. O silício possui uma constante de rede de 5,431 Å tendo seus átomos arrumados com uma periodicidade tri-dimensional [25].

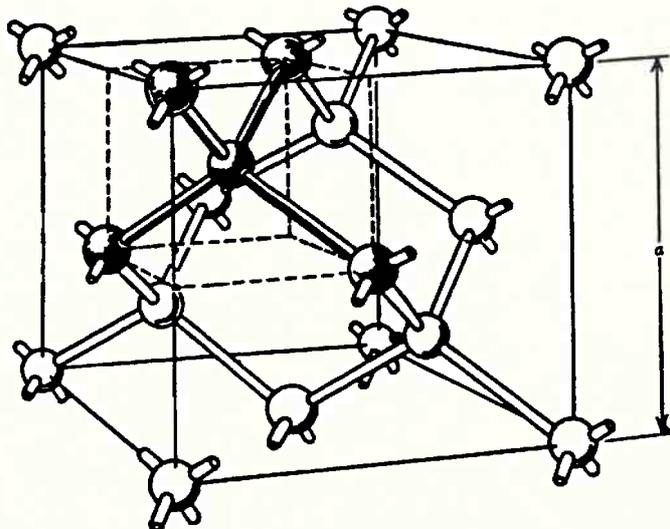


Figura 2.1 - Estrutura cristalina do silício [26]

Ao contrário, o silício amorfo não tem uma periodicidade de longo alcance ou simetria semelhante a um cristal. Por isso, pode ser chamado também de não-cristalino. No silício amorfo os átomos de silício dão a impressão de estarem completamente desordenados, mas num sólido, um átomo de silício deve estar covalentemente ligado ao átomo ao seu lado e conseqüentemente precisa estar relacionado de alguma maneira com a posição dos outros átomos que o circundam. No caso do silício amorfo, o número de ligações (número de coordenação), o ângulo de ligação, o comprimento da ligação, etc.. de um átomo de silício considerado individualmente são semelhantes àqueles do silício cristalino. Entretanto, se considerarmos vários átomos ou várias dezenas de átomos, a periodicidade não é preservada. Por isso é dito que o silício amorfo tem uma ordem a curta distância mas não preserva esta ordem a longa distância. Esta consideração é muito importante para compreender o seu comportamento eletro-óptico.

A figura 2.2 mostra um modelo da formação das bandas de energia no silício cristalino. Por conveniência, supõe-se que cada átomo de silício é posicionado a uma distância tal que não ocorre interferência recíproca. Dos quatro elétrons de valência do silício, dois estão no orbital 3s e dois no orbital 3p. Quando a distância interatômica se torna pequena, os átomos de silício podem estar unidos por ligações covalentes. Nesta configuração um elétron que está girando em torno de um determinado átomo de silício começa a orbitar também em torno de outro átomo de silício. O resultado é a formação de um novo orbital híbrido "sp³". O orbital híbrido compreende um orbital ligado e um orbital anti-ligado com quatro elétrons em cada orbital. De fato, visto que há quatro elétrons de valência no silício, somente serão ocupados por elétrons os orbitais ligados de energia mais baixa (banda de valência) e os orbitais anti-ligados permanecerão vazios (banda de condução). A banda proibida do silício cristalino é de 1,1 eV à temperatura ambiente e, sua posição é determinada pela constante da rede do silício.

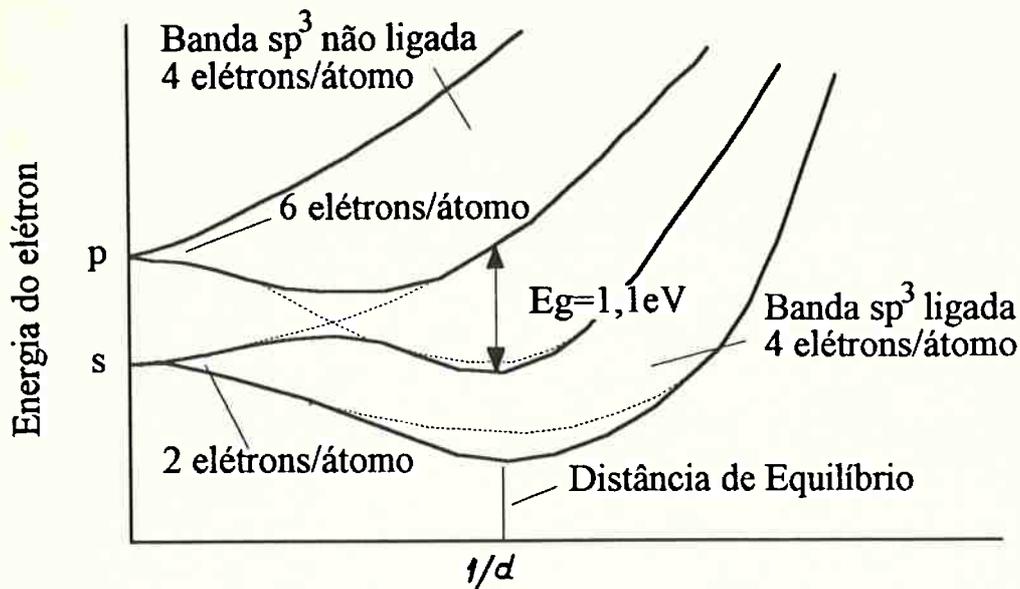


Figura 2.2 - Efeito da diminuição da distância nuclear interatômica sobre as bandas de energia do silício. As linhas inteiras mostram os limites superiores e inferiores de energia da banda híbrida, as linhas tracejadas mostram a hibridização ou aproximação s e p. Esta banda p do silício estaria normalmente ocupada por elétrons. De fato forma-se uma banda híbrida sp^3 , que é preenchida completamente por quatro elétrons. Há um hiato de energia E_g entre esta banda e a banda híbrida anti-ligada sp^3 vazia [27].

Embora o silício amorfo tenha uma ordem a curta distância, ele está em estado amorfo, de modo que há uma ligeira flutuação no comprimento da ligação Si-Si. O resultado é que a banda proibida é ligeiramente diferente dependendo da localização. Com respeito a esta condição (figura 2.3 (b)), o resultado é que as bandas de energia diminuem gradualmente nas suas extremidades até se encontrarem (são as chamadas "caudas" da banda de energia). Consequentemente, não se consegue determinar a largura da banda proibida de modo convencional, visto que ela não existe no sentido de um semiconductor típico. De qualquer modo, é extremamente útil que haja alguma maneira de determinar uma banda proibida que seja válida como indicativa do caráter do semiconductor.

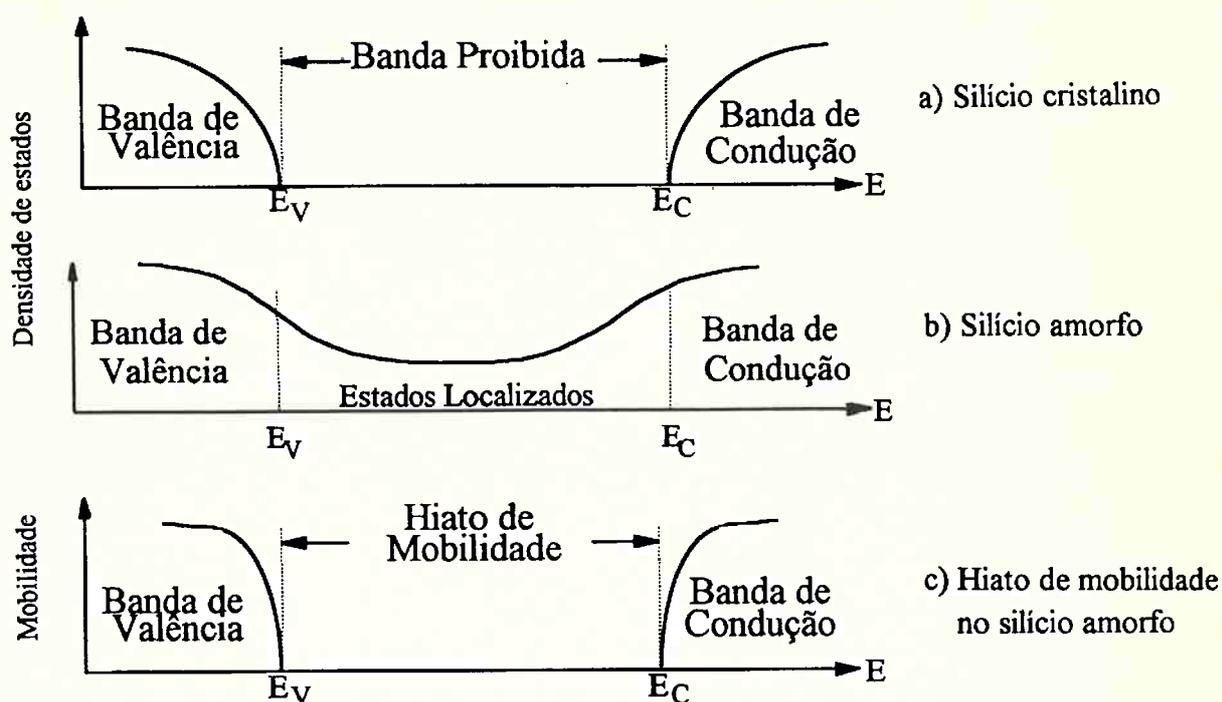


Figura 2.3 - Bandas proibidas no silício cristalino e no silício amorfo

No caso do silício amorfo, os níveis de energia presentes na banda proibida são chamados de estados localizados. Quando elétrons ou lacunas conduzem através do sólido, sua mobilidade na banda de condução ou banda de valência, respectivamente, é grande. A condução entre estados localizados, entretanto, é uma condução por saltos ("hopping"), resultando em uma forte diminuição da mobilidade. Se a mobilidade for expressa em função da energia, aparece uma região em que a mobilidade cai drasticamente (figura 2.3 (c)). Embora este seja chamado de "hiato de mobilidade" ou pseudo-hiato, não é possível de fato a medida do hiato de mobilidade. Conseqüentemente, o hiato óptico obtido da medida do coeficiente de absorção [25] é frequentemente empregado como uma forma de medida da banda proibida.

O silício amorfo pode ser obtido por diversos métodos. Entretanto, no silício amorfo obtido, por exemplo, por evaporação a vácuo, aparecem muitas ligações não satisfeitas ("dangling-bonds") e estas produzem os níveis de defeitos e a cauda da banda.

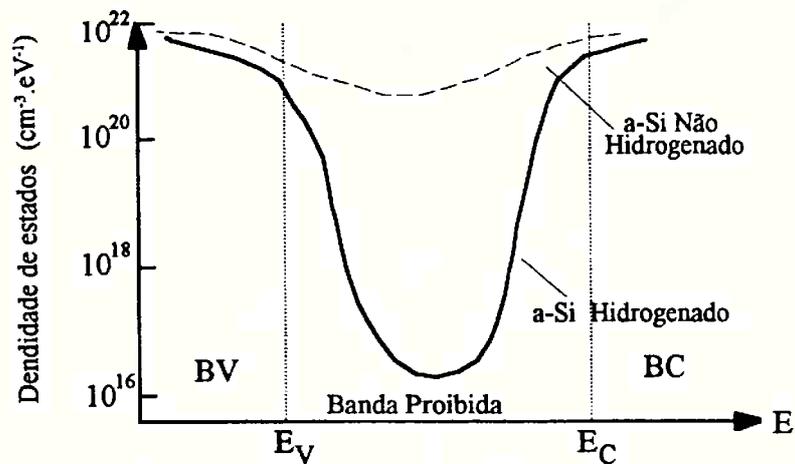


Figura 2.4 - Efeito da adição de hidrogênio no silício amorfo, onde BV e BC são as bandas de valência e de condução, respectivamente.

Quando os níveis de defeitos são numerosos, como representado pela linha tracejada da figura 2.4, torna-se impossível determinar a estrutura das bandas de energia. Não se consegue, também, produzir mudanças pela introdução de impurezas (dopagem), visto que os níveis de defeitos já presentes são enormes. Portanto, é impossível a obtenção de regiões p e n.

No silício amorfo obtido da decomposição do silano, em plasma por descarga luminosa ("glow-discharge"), o conteúdo de hidrogênio se situa tipicamente entre 5-15%, e o hidrogênio passiva (neutraliza) as ligações insatisfeitas. Quando o hidrogênio liga-se com o silício, visto que os níveis dos defeitos encontram-se entre a banda de condução e a banda de valência, diminui fortemente a densidade de estados localizados e torna-se possível a obtenção de materiais do tipo p ou n pela adição de dopantes (linha cheia na figura 2.4).

No silício amorfo com nenhum conteúdo de hidrogênio, as ligações insatisfeitas representam menos de 1% da densidade de átomos de silício. Silício amorfo hidrogenado de boa qualidade tem aproximadamente 15% de hidrogênio, e passa a ser na verdade uma liga de Si e H. Por isso é conveniente representá-lo como Si-a:H. O hidrogênio não serve somente para neutralizar os estados

insatisfeitos, mas, também relaxa a tensão localizada da rede, preservando a ordem a curta distância. Além disso, quando o hidrogênio é adicionado ao silício, visto que a energia de ligação Si-H (3,4 eV) é maior que a energia de ligação Si-Si (2,2 eV), o hiato de energia aumenta com a adição de hidrogênio. De 1,1 eV no caso do silício cristalino, o hiato de energia aproxima-se de 1,7 eV para o silício amorfo.

2.1.2 - Mecanismos de transporte elétrico

A mais importante característica dos semicondutores amorfos é a continuidade dos estados localizados interiormente ao hiato de mobilidade. Estes estados podem ser divididos em duas partes [28]:

- i) estados inerentes devido à desordem, que determinam estados nas caudas das bandas;
- ii) defeitos pontuais (devido às ligações não satisfeitas), que determinam uma densidade de estados no meio do hiato de mobilidade.

Assim, a densidade de estados pode ser representada pelo diagrama da figura 2.5, onde estão indicados os estados da cauda e os estados profundos originados por defeitos. A energia E_C , limiar da banda de condução, separa os estados localizados dos estados estendidos. Pode-se fazer a mesma consideração para E_V . Esta delimitação permite distinguir diferentes processos de transporte, como é apresentado a seguir.

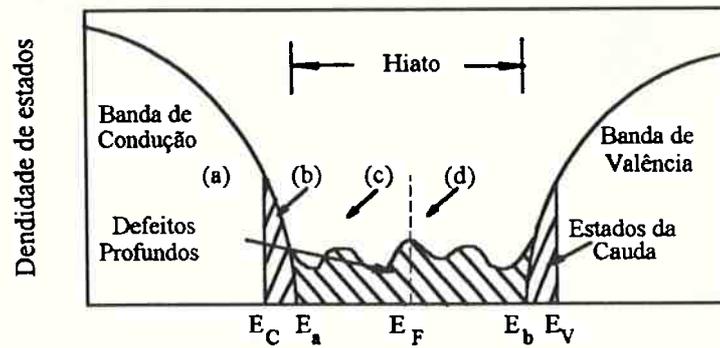


Figura 2.5 - Diagrama de Densidade de Estados para o Si-a:H. As letras da figura representam os possíveis mecanismos de condução no Si-a:H: (a) Condutividade entre estados estendidos, (b) "hopping" entre estados da cauda e a banda de condução, (c) e (d) "hopping" entre estados profundos.

a) Condutividade em estados estendidos

O transporte por estados estendidos acontece através da excitação de portadores além do hiato de mobilidade para estados não localizados com energia $E > E_C$ ou $E < E_V$. ((a) da figura 2.5). A condutividade, σ , para um semiconductor não degenerado pode ser escrita como:

$$\sigma \cong e \int g(E) \mu(E) f(E) dE \quad 2.1$$

onde "e" é a carga eletrônica, $g(E)$ é a distribuição da densidade de estados, $\mu(E)$ é a variação da mobilidade com a energia e $f(E)$ é a distribuição de Fermi. Como este tipo de condução deve ocorrer em torno de kT do limiar da mobilidade, em $E = E_C$, a condutividade do material tipo n pode ser escrita como:

$$\sigma = e g(E_C) \mu_{est} \cdot kT \exp \left[-\frac{(E_C - E_F)T}{kT} \right] \quad 2.2$$

onde μ_{est} é a mobilidade nos estados estendidos. De maneira mais compacta pode-se reescrever (2.2) como:

$$\sigma = \sigma_{\min} \exp \left[-\frac{(E_C - E_F)_T}{kT} \right] \quad 2.3$$

onde σ_{\min} é a condutividade metálica mínima, e representa o menor valor não nulo da condutividade a $T = 0$ K. Esta condutividade metálica mínima é estimada em [28] como $\sigma_{\min} \approx 200$ S/cm.

Levando em conta que as energias E_C e E_F dependem da temperatura e supondo que esta dependência seja linear, onde δ_F representa a taxa de variação da energia em função de T , pode-se escrever que:

$$(E_C - E_F)_T = (E_C - E_F)_O - \delta_F T \quad 2.4$$

É notório que o hiato óptico no Si-a:H diminui com o aumento da temperatura, comportamento análogo ao que acontece no caso dos materiais cristalinos. Então a condutividade torna-se:

$$\sigma = \sigma_O \exp[-(E_C - E_F)_O / kT] \quad 2.5$$

e o fator pré-exponencial da condutividade é dado por:

$$\sigma_O = \sigma_{\min} \exp \delta_F T \approx 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$$

o valor de μ_{est} pode ser avaliado usando-se as equações (2.2) e (2.3) e escrito como

$$\mu_{est} = \frac{\sigma_{\min}}{e g(E_C) kT} \quad 2.6$$

Conhecendo a densidade de estados em E_C ($g(E_C) \approx 1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$) pode-se obter que o valor de μ_{est} é da ordem de $10 \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$.

A idéia de σ_{min} não é completamente clara e é inaplicável em muitos sistemas físicos [29]. Portanto, as equações e resultados que envolveram o conceito de σ_{min} são questionáveis e foram apresentadas aqui para fornecer uma ordem de grandeza para o processo de condução apresentado.

b) Condutividade nos estados da cauda

Os estados da cauda mostrados na figura 2.5, consequência da desordem, alinham-se nas faixas de energia de $E_a < E < E_C$ e $E_V < E < E_b$, respectivamente para a banda de condução e banda de valência. A condução para uma energia arbitrária $E = E_X$ nos estados da cauda, como indicado pela letra (b), pode ser escrita como:

$$\sigma = e\mu_{\text{HOP}} \int_{E_a}^{\infty} g(E_X) \exp\left(-\frac{E_X - E_F}{kT}\right) dE \quad 2.7$$

onde $(E_X - E_F)_T = (E_X - E_F)_O - \delta T$. A mobilidade "hopping", μ_{HOP} , pode ser estimada do coeficiente de difusão D [30]:

$$D = \frac{1}{6} v_{\text{PH}} r^2 e^{-W_1/kT} \quad 2.8$$

onde o fator $1/6$ surge de um cálculo médio, v_{PH} é a frequência do fonon, r é a distância do salto e W_1 é a diferença de energia entre os estados. Usando a relação de Einstein, $\mu = e D / k T$, a mobilidade "hopping" pode ser escrita como:

$$\mu_{\text{HOP}} = \frac{1}{6} v_{\text{PH}} \left(\frac{er^2}{kT}\right) e^{-W_1/kT} \quad 2.9$$

Se o caminho de condução predominante no material tipo n é por E_X ($E_a < E_X < E_C$), então a condutividade nos estados da cauda é dada por:

$$\sigma = e \mu_{HOP} g(E_X) kT \exp\left(-\frac{E_X - E_F + W_1}{kT}\right) \quad 2.10$$

c) Condutividade por saltos ("hopping")

O salto de portadores entre estados localizados situados no meio da região do hiato ($E_a < E < E_b$) ocorre a alta ou baixa temperatura em materiais com alta densidade de defeitos. Esta região está indicada pela letra (c) na figura 2.5.

A probabilidade de que o portador salte de um estado localizado para outro estado de energia mais alta dependerá dos seguintes fatores:

- do desnível entre os dois estados, que pode ser expresso por $\exp(-W_2 / kT)$;
- do espectro fonônico, ν_{PH} , pois a possibilidade deste estados localizados participarem do transporte elétrico depende da contribuição das vibrações fonônicas;
- da sobreposição das funções de onda, expressa por $e^{-2\alpha r}$, onde r é distância que separa os dois estados localizados.

Considerando somente os elétrons a E_F , a condutividade para campo elétrico fraco pode ser escrita, segundo Mott e Davis [31], como:

$$\sigma = 2e^2 r^2 \nu_{PH} g(E_F) e^{-2\alpha r} \exp(-W_2 / kT) \quad 2.11$$

Quando existe forte localização dos estados ($\alpha \gg 1$), é de se esperar o salto entre vizinhos mais próximos. Entretanto, no caso de fraca localização dos estados, os elétrons terão a possibilidade de escolher dentro de uma larga faixa de centros

para onde poderão saltar. Neste caso diz-se que o material possui uma faixa variável de "hopping" [32]. Assim, a distância r aumenta com a diminuição da temperatura visto que os elétrons terão maior probabilidade de saltar para um sítio mais distante, onde a diferença de energia entre os estados seja menor. Maximizando esta probabilidade, pode ser mostrado que a condutividade é dada por:

$$\sigma = e^2 g(E_F) r^{*2} v_{PH} \exp(-B / T^{1/4}) \quad 2.12$$

onde r^* e B são coeficientes dependentes de α , $g(E_F)$ e T [28]. Considerando a equação (2.12) tem-se que $\ln \sigma$ é proporcional a $T^{-1/4}$, conhecida também como a lei de Mott para o caso de transporte tridimensional.

Considerando os mecanismos a), b) e c), pode-se escrever a condutividade para os elétrons, σ , como uma função de T (equações 2.2, 2.10, 2.11 e 2.12) como:

$$\begin{aligned} \sigma = & \sigma_{01} e^{\delta/k} \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) + \sigma_{02} \exp\left(-\frac{E_X - E_F - W_1}{kT}\right) \\ & + \sigma_{03} \exp\left(-\frac{W_2}{kT}\right) + \sigma_{04} \exp\left(-\frac{B}{T^{1/4}}\right) \end{aligned} \quad 2.13$$

O gráfico de $\ln \sigma$ versus $10^3/T$ para as várias regiões está representado na figura 2.6, onde as letras correspondem aos mecanismos já relacionados na figura 2.5. Pode-se obter equações similares para as lacunas. Detalhes da densidade de estados determinam qual mecanismo de condução e qual tipo de portador domina o transporte elétrico em cada faixa de temperatura.

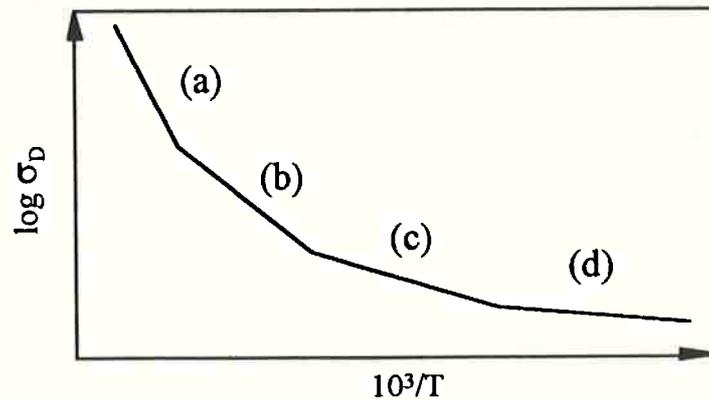


Figura 2.6 - Esquematização do gráfico de $\log \sigma$ versus $10^3/T$ levando em conta os mecanismos de condução enumerados na figura 2.5.

2.1.3 - Caracterização eletro-óptica das películas

São apresentados sucintamente, alguns dos métodos fundamentais para a avaliação das características eletro-ópticas das películas de Si-a:H [25].

Apesar de simples, a medida de condutividade é de fundamental importância na caracterização do Si-a:H. As medidas de condutividade no escuro (σ_D) e de fotocondutividade (σ_L) sob certas condições de iluminação (geralmente com um simulador solar na condição AM1¹ e a 100 mW.cm^{-2}), permitem obter informação sobre a fotossensibilidade do material.

A configuração utilizada para as medidas de condutividade está apresentada na figura 2.7. A película é depositada sobre um isolante, geralmente um vidro de alta qualidade com baixo conteúdo iônico. A espessura da película deve ser tal a não afetar a medida. A película não deve ter espessura menor que $0,2 \mu\text{m}$, para eliminar problemas devido ao efeito de espessuras finas [13]. Devido a este efeito, caso a espessura seja muito fina, a condutividade obtida é menor que a real devido ao encurvamento das bandas de energia na superfície do filme. Por outro lado, se a espessura for muito grande, os fótons não penetrarão em todo o sício amorfo, falseando a medida.

¹Condição AM1 corresponde ao espectro solar filtrado e atenuado após passar pela atmosfera na condição do sol no azimute terrestre.

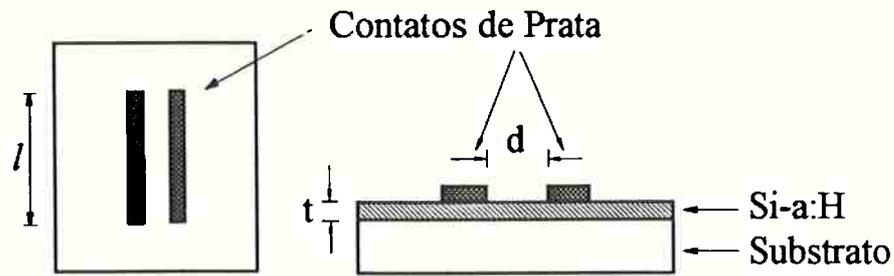


Figura 2.7 - Esquema dos contatos sobre amostra para medida de condutividade, onde d é a distância entre os eletrodos, l é largura dos eletrodos e t é a espessura da película

Quanto maior a diferença entre os valores da condutividade no escuro e sob iluminação, melhor é o material para aplicações como células solares, sensores de imagem, etc.... Vários fatores afetam a fotocondutividade, tais como a temperatura do substrato durante a deposição da película, a potência de RF e a presença de impurezas (dopantes), etc... Os melhores resultados quanto à fotocondutividade são obtidos quando a deposição é feita com a temperatura do substrato é $\sim 250^{\circ}\text{C}$. Os valores ideais variam em torno de $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ para σ_D e $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ para σ_L [33].

Apesar de muito utilizada, a comparação entre medidas de σ_L de amostras diferentes é muito afetada pela reflexão da superfície e pelo fato da espessura das películas não ser sempre a mesma. Para uma discussão mais precisa sobre a fotocondutividade é mais conveniente calcular a densidade de fótons N_{PH} que é realmente injetada e absorvida no Si-a:H, usando luz de comprimento de onda longo (para que seja absorvida uniformemente pelo filme). Com N_{PH} pode-se calcular o produto $\eta\mu\tau$ pela equação (2.14):

$$i_{PH} = \frac{eN_{PH}\eta\mu\tau V}{\Delta x} \quad 2.14$$

onde i_{PH} é a corrente sob iluminação, $\eta \sim 1$ é a eficiência quântica de geração de portadores, μ é a mobilidade dos portadores, τ é o tempo de vida dos portadores, V é a tensão aplicada e Δx , a espessura da amostra.

Quando a película de Si-a:H é de qualidade muito boa, o gráfico de $\ln\sigma$ versus $10^3/T$ é uma linha reta por várias ordem de grandeza (figura 2.8) e por isso exhibe uma energia de ativação bem definida para a condução. Películas deste tipo apresentam coeficiente de Seebeck (S) maior que zero; o mecanismo de condução é dominado por elétrons. Visto que os dados da condutividade e do potencial termoelétrico destes filmes geralmente dão a mesma energia de ativação, pode-se concluir que a condução ocorre por estados estendidos [28]. Em função disto pode-se expressar a condutividade pela equação (2.2), que corresponde à condução por estados estendidos. Para uma energia de ativação da condutividade $E_A \geq 0,8$ eV obtém-se uma condutividade no escuro à temperatura ambiente $\sigma_D \sim 10^{-10}$ S.cm⁻¹. A equação (2.5) será a expressão simplificada da condutividade utilizada no ajuste do gráfico $\ln\sigma$ versus $10^3/T$,

$$\sigma_D = \sigma_0 \exp[-(E_C - E_F)_0 / kT] \quad 2.5$$

onde $E_A = E_C - E_F$ é avaliada pela inclinação da região linear da curva, e σ_0 é o fator pré-exponencial da condutividade. Portanto, a energia de ativação E_A é frequentemente usada como uma indicação do nível de Fermi, mesmo em amostras dopadas. Por exemplo, se $E_A = 0,70$ eV em uma amostra não dopada, o nível de Fermi está a 0,15 eV do centro da banda proibida e mais próximo à banda de condução, supondo uma largura do hiato óptico de 1,7 eV.

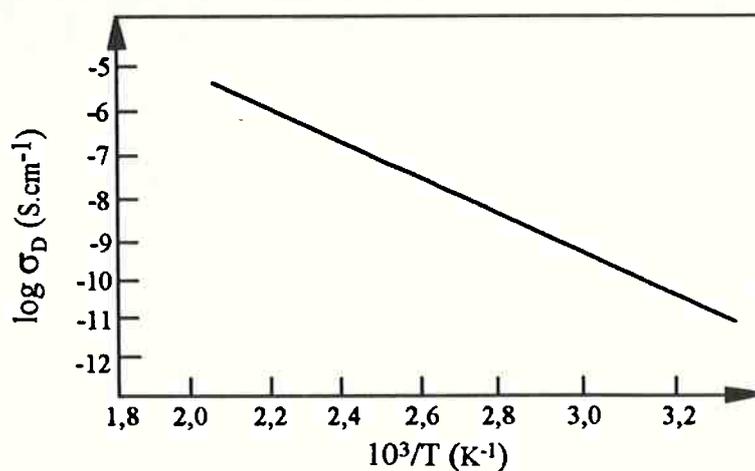


Figura 2.8 - Gráfico da condutividade no escuro (σ_D) versus $10^3/T$, para obtenção da energia de ativação (E_A) e fator pré-exponencial (σ_0) da condutividade.

Com o gráfico de $\log \sigma$ versus $1/T$ pode-se determinar E_A por:

$$E_A = -kT \frac{d \log \sigma}{d(1/T)} \quad 2.6$$

Do mesmo modo a intersecção em $1/T = 0$ fornece o valor de σ_0 :

$$\sigma_0 = \sigma \exp(E_A / kT) \quad 2.7$$

2.2 - Dopagem do Si-a:H em fase gasosa

Em 1975 Spear e LeComber publicaram resultados de seus trabalhos em que o Si-a:H poderia ser dopado pela adição de boro ou fósforo; seus dados de condutividade estão reproduzidos na figura 2.9. Esta primeira observação da dopagem eletrônica em um semiconductor amorfo deu início a uma nova fase do desenvolvimento da tecnologia eletrônica do Si-a:H. O acréscimo, durante a deposição, de pequenas quantidades de fosfina ou diborana ao silano resulta em mudanças de até 10^8 vezes na condutividade a temperatura ambiente. A energia de ativação passou de 0,7 a 0,8 eV no material não dopado para cerca de 0,15 eV quando o material é dopado com fósforo e cerca 0,3 eV para a dopagem de boro. Estes resultados foram obtidos acrescentando durante a deposição, e de modo controlado, pequenas quantidades de fosfina (PH_3), para dopagem com fósforo, ou de diborana (B_2H_6), para dopagem com boro, ao fluxo de silano (SiH_4). Experimentos subsequentes confirmaram que a mudança da condutividade era devido ao deslocamento do nível de Fermi e que poderia ocorrer tanto condução do tipo p como do tipo n [6].

A figura 2.9 mostra a variação da condutividade à temperatura ambiente, σ_D , de películas de Si-a:H em função das concentrações relativas de fosfina ou diborana em silano introduzida no reator em fase gasosa. A região central do gráfico representa σ_D do Si-a:H não dopado (ou intrínseco), que é tipicamente da ordem de 10^{-10} S.cm⁻¹. Pode-se observar, por exemplo, que a presença de uma molécula de PH_3 sobre um milhão de moléculas de silano durante a deposição aumenta a condutividade de um fator 10. Aumentando a concentração de fosfina obtém-se silício amorfo hidrogenado do tipo n com uma condutividade superior a 10^{-2} S.cm⁻¹. No caso da dopagem do tipo p, a adição de pequena quantidade de diborano determina uma diminuição da condutividade abaixo do valor do material não dopado. Isto acontece porque o material não dopado é levemente do tipo n,

com o nível de Fermi deslocado ligeiramente do centro do hiato para o lado da banda de condução [25]. Isto pode ser confirmado pela medida de potencial termoelétrico que mostra um coeficiente de Seebeck negativo, característico de uma condução dominada por elétrons [28]. Portanto, a introdução de pequenas quantidades de diborana desloca o nível de Fermi para o centro do hiato, dando a condição de máxima compensação. Aumentando a concentração de boro, a condutividade chega a valores como 10^{-2} S.cm⁻¹.

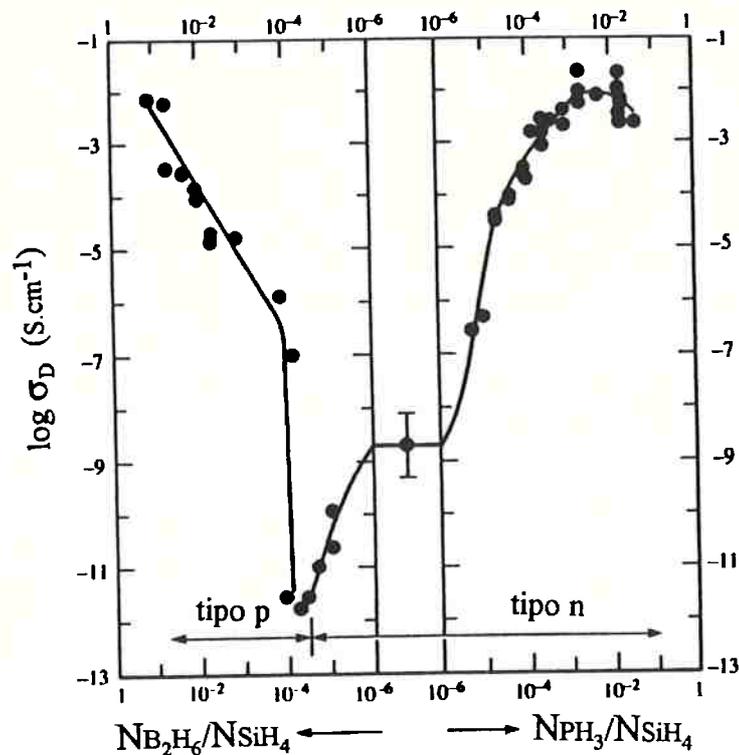


Figura 2.9 - Variação da condutividade à temperatura ambiente para películas de Si-a:H dopadas através da introdução de fosfina e diborana no gás durante o processo de deposição [6]

A figura 2.10 mostra alguns exemplos da dependência da condutividade ($\sigma(T)$) com a temperatura, para Si-a:H do tipo n e do tipo p [1]. A condutividade $\sigma(T)$ termicamente ativada implica que o nível de Fermi (E_F) permanece sempre entre os estados localizados e que nunca ocorre condutividade metálica [35]. O E_F não pode atingir os estados de condução acima do limiar da mobilidade devido

à alta densidade de estados localizados da cauda e também devido à baixa eficiência do processo de dopagem. A condutividade das amostras tipo p é menor que as do tipo n, porque a maior extensão da cauda da banda de valência não permite E_F se aproximar do limiar de mobilidade.. A extrapolação para as altas temperaturas na curva de $\sigma(T)$ é uma indicação de que a condutividade devida aos portadores livres é da ordem de 100 S.cm^{-1} . Embora a condutividade seja termicamente ativada, há uma mudança na inclinação da curva próximo aos 100°C , ainda mais evidente para o material tipo n (figura 2.10(a)). Este efeito origina-se das mudanças induzidas termicamente na estrutura do material.

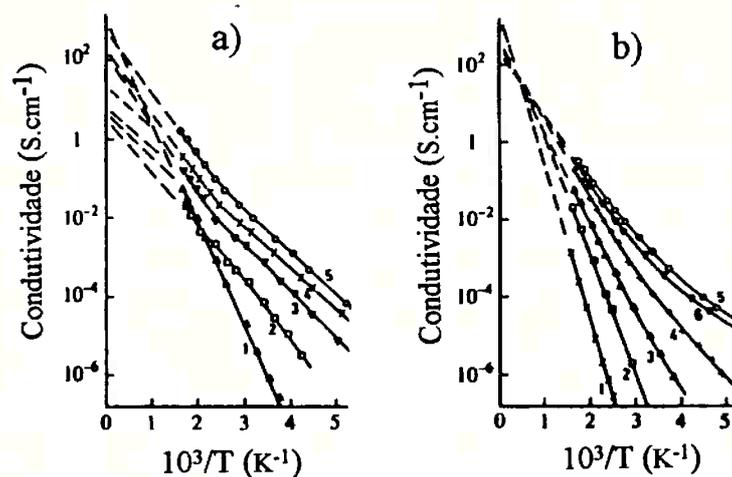


Figura 2.10 - Exemplos da dependência da condutividade com a temperatura para Si-a:H (a) tipo n e (b) tipo p. Os dados correspondem a níveis de dopagem em fase gasosa de 1 ppm a 2% [1].

A eficiência de dopagem (o número de impurezas eletricamente ativas em relação ao total de impurezas introduzidas) é extremamente baixa, ao contrário do que acontece no caso cristalino, no qual a eficiência de dopagem é quase unitária. Por baixo nível de dopagem entende-se que apenas cerca de 20% dos átomos de boro ou fósforo se incorporam de maneira a ter atividade elétrica mensurável no material [34]. O elevado número de átomos dopantes dos grupos III e V da tabela periódica eletricamente ativos no silício cristalino é atribuído à notável

energia de deformação necessária para introduzir uma posição em coordenação não tetraédrica (em particular em coordenação 3 e portanto, eletricamente não ativada) em sua rede cristalina tetraédrica. Estas considerações referem-se aos dopantes mencionados (P e B) e não são válidas para dopantes alcalinos, por exemplo, que são eletricamente ativos mesmo em posição intersticial [9].

Ao contrário, no Si-a:H as posições substitucionais eletricamente ativas são muito menos numerosas que as de ligação a coordenação 3 e eletricamente não ativadas. A presença de posições ligadas (chamadas assim para distinguí-las das posições substitucionais) do tipo B_3^0 e P_3^0 (figura 2.11) além de diminuir a eficiência de dopagem no Si-a:H, introduz estados adicionais defeituosos, que agem como centros de recombinação [36]. Tanto o boro como o fósforo apresentam-se frequentemente em coordenação 3 no retículo amorfo desordenado, sendo que enquanto o fósforo apresenta 3 elétrons no orbital 3p, no boro ocorre uma hibridização sp^2 . Estes satisfazem a própria valência e dão lugar a três ligações. Deste modo aumenta o número de ligações não satisfeitas no material em que se encontram.

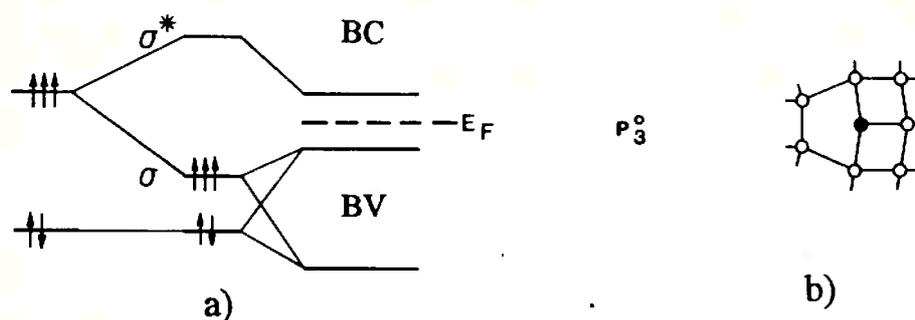


Figura 2.11 - Fósforo em coordenação 3 (eletricamente não ativo): (a) representa a configuração eletrônica do fósforo no estado fundamental P_3^0 , ou seja, na configuração de mínima energia. À direita do diagrama está representada a configuração energética de um átomo de fósforo isolado, no centro é mostrada a configuração energética de ligação e à esquerda as bandas no interior do Si-a:H. Em (b) é representada a configuração da ligação dentro do retículo amorfo.

Pode-se citar pelo menos dois tipos de explicações para a presença de posições substitucionais no Si-a:H. A primeira é a de Robertson [37] e baseia-se na suposição da presença de um pequeno número de posições substitucionais violando a regra do "8-N" [38] na presença de uma largura de banda finita de estados defeituosos.

A teoria que tem merecido um grande número de citações é a formulada por Street [35]. Ela sugere que as posições substitucionais são estáveis somente quando ionizadas, como por exemplo no caso do fósforo, na forma P_4^+ . Em certas condições o fósforo doa um elétron a um estado defeituoso energeticamente mais baixo mas dentro do hiato, que recebe a notação de D (lembrando o termo em inglês "dangling bond") e satisfaz a seguinte reação:



O princípio da neutralidade da carga elétrica relaciona a concentração total de fósforo, N_d , e a concentração de posições substitucionais, "n", por:

$$[P_4^+] = [D^-] = n \quad 2.16$$

$$[P_3^0] = [P] - [P_4^+] = N_d - n \quad 2.17$$

A lei da ação das massas sendo escrita como:

$$n^2 / (N_d - n) = K \quad 2.18$$

fornece uma eficiência de dopagem $\beta = n/N_d$ que varia com $N_d^{-1/2}$ para $n \ll N_d$ como pode observado experimentalmente. O estado defeituoso D corresponde a uma ligação não satisfeita isolada T_3^0 , que recebendo um elétron torna-se um centro T_3^- , ou seja, uma ligação não satisfeita carregada negativamente. Portanto,

a configuração eletricamente ativa será dada por $P_4^+ - Si_3^-$, como representado na figura 2.12.

A condição fundamental para ocorrer uma dopagem apreciável é que o Si-a:H tenha uma baixa densidade de estados localizados no interior do hiato. Isto é importante já que a dopagem do Si-a:H é auto-limitada. Não existe degeneração no Si-a:H devido à dopagem elevada porque o nível de Fermi permanece armadilhado nos estados localizados, presentes em grande número na cauda da banda.

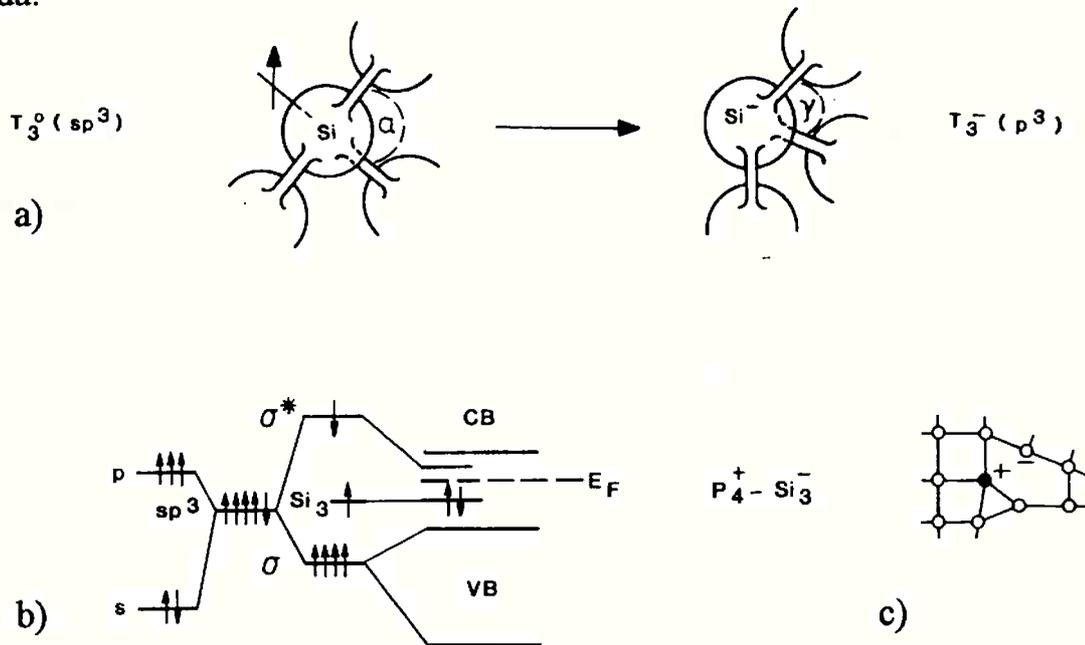


Figura 2.12 - Ilustração da dopagem eletricamente ativa no Si-a:H segundo o modelo de Street. Em (a) o fósforo cede um elétron a uma ligação insatisfeita, T_3^0 , que saturada torna-se um centro T_3^- . Em (b) é apresentada a configuração eletrônica e em (c) está a representação do grupo $P_4^+ - Si_3^-$ no retículo amorfo.

O nível de Fermi deve preencher todos os níveis energéticos permitidos que encontra, antes de poder deslocar-se. Se existem muitos níveis a serem preenchidos, ou seja, se existe uma densidade de estados localizados no hiato muito elevada, o deslocamento do nível de Fermi será limitado e portanto, a amostra será pouco sensível à dopagem.

Se por exemplo, forem introduzidos N_d átomos de fósforo em uma amostra de Si-a:H, dos quais somente "n" colocam-se em posição substitucionais, estará criada uma banda de níveis doadores abaixo da banda de condução [34]. Como consequência todos os elétrons em excesso se concentrarão nos estados não ocupados acima do nível de Fermi do material não dopado (E_{FI}), deslocado em direção de E_a (figura 2.5) da quantidade:

$$\delta E_F = E_F - E_{FI}$$

É possível determinar a posição do novo nível de Fermi do princípio da neutralidade de carga, que genericamente pode ser escrito como:

$$n = N_d^+ = \int_{E_{FI}}^{E_a} g(E) \left(1 - \exp\left[\frac{E - E_F}{kT}\right] \right)^{-1} dE + \delta n(E_C) \quad 2.19$$

Nos semicondutores amorfos o incremento da densidade eletrônica nos estados estendidos, $\delta n(E_C)$, é desprezível com relação ao primeiro termo, ao contrário do que acontece nos semicondutores cristalinos, nos quais $N_d^+ \approx \delta n(E_C)$.

Torna-se evidente que nos semicondutores amorfos as variações das propriedades elétricas são estreitamente relacionadas às variações na ocupação dos estados dentro do hiato.

2.3 - Dopagem do Si-a:H por implantação iônica

A utilização da implantação iônica para dopagem do Si-a:H tem sido tentada em função das suas vantagens (tais como, auto-controle das espécies implantadas, independência da concentração em relação à profundidade, etc..) sobre o método de incorporação dos dopantes durante a fase gasosa de deposição da película. No caso da implantação iônica, a distribuição dos átomos dopantes no material implantado depende tanto de parâmetros físicos que caracterizam a implantação (temperatura, energia, etc..) como do tempo e da temperatura de recozimento da amostra, após a irradiação.

O recozimento após a irradiação é indispensável para a reconstituição da estrutura cristalina (no caso do substrato ser um sólido cristalino) ou do retículo amorfo (na situação anterior à irradiação) danificados pelo bombardeamento, e para permitir aos átomos dopantes implantados colocarem-se em posições reticulares onde sejam eletricamente ativos [40].

A dificuldade em obter uma determinada aplicação reside em ajustar os vários parâmetros durante e depois da implantação, de modo a otimizar o efeito dos átomos implantados e obter as características desejadas.

Com o uso da implantação iônica é possível obter perfis particulares, como mostrado na figura 2.12 (a), obtidos simplesmente implantando a mesma amostra sucessivamente com íons de diversas energias e com doses diversas; obtém-se assim uma série de perfis gaussianos com características controladas, que somados geram o perfil final desejado. Este processo é ilustrado na figura 2.13 (b). A implantação iônica também permite a obtenção de junções muito rasas e altamente dopadas. Esta flexibilidade na obtenção de perfis variados é possível porque a implantação iônica introduz o dopante dentro do material semiconductor por processo que não depende do equilíbrio termodinâmico.

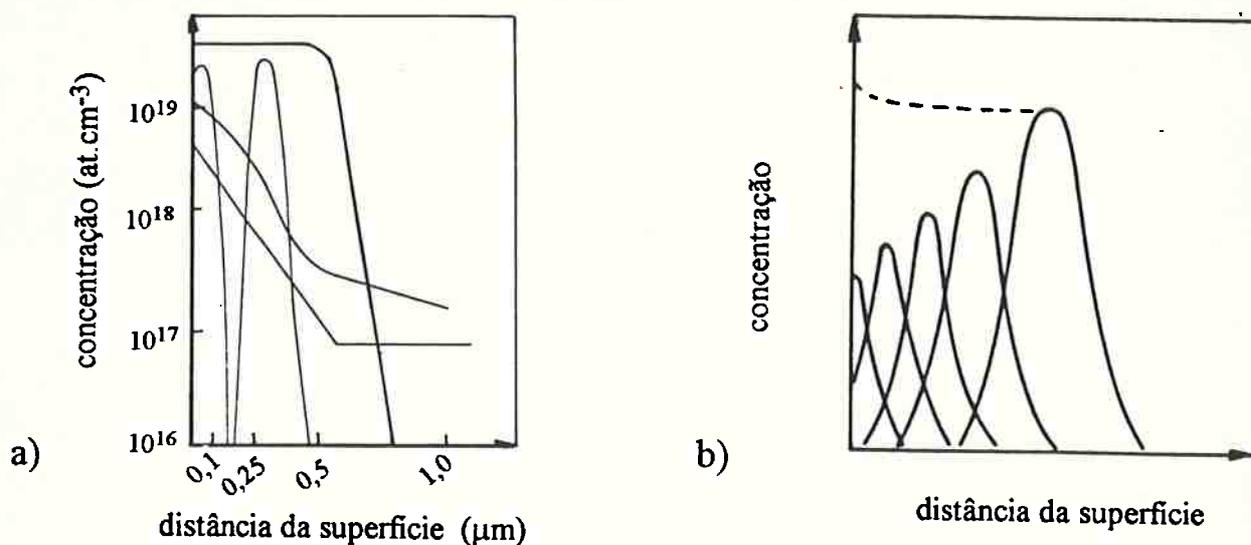


Figura 2.13 - (a) Perfis obtidos através da implantação iônica e (b) exemplo de como variando a energia e a dose é possível obter uma série de perfis gaussianos que resultam no perfil desejado (no exemplo, um perfil do tipo bloco).

Na implantação iônica o átomo dopante é ionizado, extraído de uma fonte e acelerado a dezenas de keV até penetrar no sólido, sofrendo interações com os elétrons e núcleos dos átomos do material do substrato. Nestas interações ocorrem transferências de energia com um consequente freamento e imobilização do íon a uma dada profundidade. Diz-se então que o íon está implantado. A integração da corrente iônica no tempo permite a medição da carga implantada por unidade de área do alvo, ou seja a dose [41].

Existem, entretanto, aspectos negativos da implantação iônica que não podem ser esquecidos. Ao longo do processo de implantação o substrato é danificado, impondo a necessidade de um recozimento térmico durante ou posteriormente ao processo. Dependendo da intensidade e do tipo do dano, este pode ser eliminado ou não [12, 42]. A complexidade do equipamento utilizado e a necessidade de controlar muitos parâmetros são outros inconvenientes da implantação iônica.

O comprimento total do percurso que o íon implantado viaja até sua imobilização é denominado de alcance. Quando este íon perde sua energia até

chegar a valores menores de 10 eV, não consegue mais passar entre um interstício e outro e é freado (termalização). O caminho percorrido entre o ingresso na superfície do material e o ponto de termalização é definido como alcance total (R_{TOT}). As flutuações estatísticas nos poderes de freiamento do material para o particular íon determinam flutuações correspondentes no alcance e torna-se necessário definir um alcance mais provável \hat{R} , um alcance máximo R_{MAX} e um alcance médio \bar{R} . Estes alcances, juntamente com o alcance médio projetado na direção de incidência, R_p , e na direção perpendicular, R_\perp , estão indicados na figura 2.14.

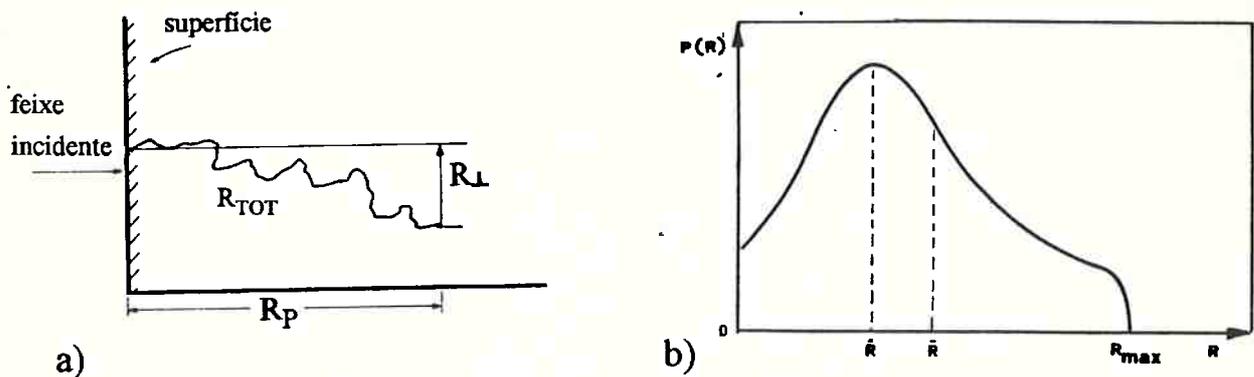


Figura 2.14 - (a) Representação esquemática da definição de alcance; (b) probabilidade de obter um certo alcance em função do próprio alcance.

O alcance médio de íons implantados com energia E pode ser avaliado por:

$$\bar{R}(E) = -\frac{1}{N} \int_0^E \frac{dE'}{[S_n(E') + S_e(E')]} \quad 2.20$$

onde $S_e(E')$ e $S_n(E')$ são respectivamente os poderes de freiamento eletrônico e nuclear para um íon de energia E' . As colisões nucleares introduzem desvios na direção do percurso dos íons, de forma que a trajetória assume o aspecto de um "zig-zag". Do ponto de vista prático, o parâmetro mais relevante é o alcance

médio projetado segundo a direção de incidência (R_p). A dispersão no alcance é descrita pelo desvio padrão do alcance projetado (ΔR_p), que é $\cong R_p/2,5$ para íons pesados. No caso de perfis gaussianos, a expressão analítica para o perfil ($N(x)$) é dada por:

$$N(x) = \frac{D}{\Delta R_p \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right] \quad 2.21$$

onde D é a dose implantada (átomos/cm²). A figura 2.15(a) mostra um típico perfil gaussiano implantado, onde são mostradas diversas grandezas definidas anteriormente. A figura 2.15(b) mostra um exemplo de andamento de R_p em função da energia dos íons implantados e o alargamento do desvio padrão com o aumento da energia dos íons incidentes.

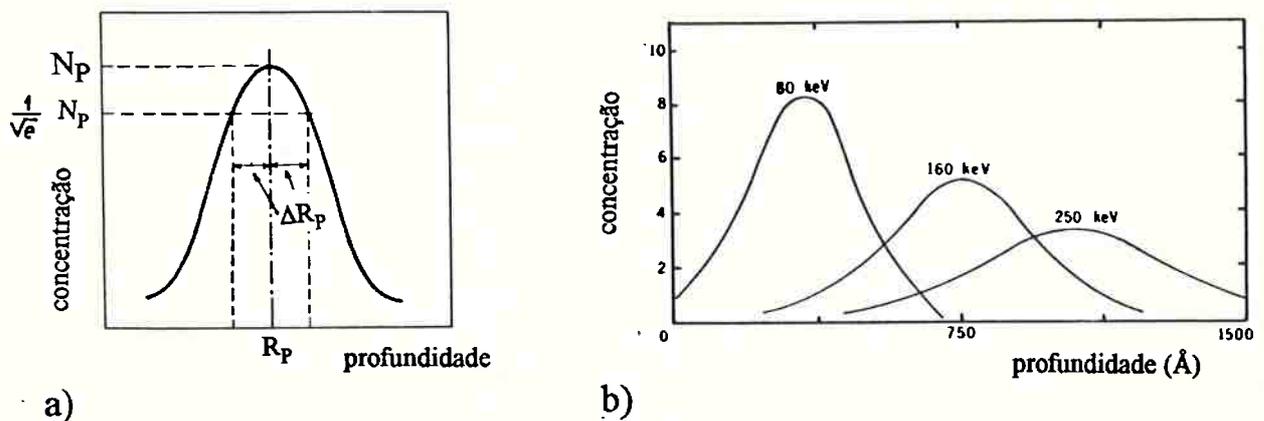


Figura 2.15 - (a) Perfil gaussiano de íons implantados em condição aleatória. O desvio padrão ΔR_p representa a metade da largura da gaussiana à altura $(1/\sqrt{e}) N_p$ (b) Distribuição diferencial de penetração de íons em material amorfo.

A concentração de pico (N_p , indicada na figura 2.15(a)) é dada por:

$$N_p = \frac{D}{\Delta R_p \sqrt{2\pi}} \cong \frac{0,4D}{\Delta R_p} \quad 2.22$$

CAPÍTULO 3

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentados os métodos de obtenção, dopagem e caracterização das amostras estudadas neste trabalho.

3.1 - Obtenção das películas de Si-a:H não dopadas

Todas as amostras utilizadas neste trabalho foram obtidas em reatores de descarga luminosa assistida por plasma ("plasma enhanced chemical vapor deposition" - PECVD). As amostras de películas de silício amorfo não dopado com espessuras entre 0,3 e 0,4 μm foram depositadas em substratos de Corning Glass 7059.

Foram utilizadas várias temperaturas para a deposição das películas dependendo do enfoque do experimento a ser feito. A temperatura típica de deposição foi de $250^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$.

Para analisar a influência da temperatura de deposição sobre as características estudadas, utilizaram-se amostras depositadas entre 190° e 300°C .

A espessura das camadas foi medida através de medidores de perfil em degraus feitos sobre a amostra através de mascaramento ou remoção de parte da película depositada.

Todas as amostras de Si-a:H não dopado utilizadas neste trabalho foram produzidas nos seguintes reatores:

- 1) Reator PECVD monocâmara do Laboratório de Microeletrônica da EPUSP, São Paulo, [43, 44];
- 2) Reator PECVD multicâmaras do Istituto LAMEL/CNR, Bolonha, Itália, [45].

A seguir estes dois reatores são descritos com mais detalhes.

3.1.1 - Reator PECVD monocâmara do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP.

O equipamento de deposição de Si-a:H e suas ligas do LME/EPUSP consiste de um reator PECVD de acoplamento capacitivo composto de uma única câmara de deposição, construído em 1983 no próprio laboratório através de um convênio entre a USP e a Universidade Nova de Lisboa. Seu esquema está apresentado na figura 3.1.

A fim de evitar problemas de aderência do filme depositado e que os substratos constituam-se numa fonte de contaminação, eles passam por um cuidadoso processo de limpeza para a remoção de resíduos orgânicos e inorgânicos [44].

Antes de cada conjunto de deposições a Câmara de Deposição (CD), constituída por um recipiente cilíndrico de aço inoxidável, é limpa mecanicamente e posteriormente levada ao vácuo, juntamente com todo o circuito de gases, com uso de um sistema que inclui uma bomba difusora e é mantido por cerca de uma hora a 10^{-6} torr. Podem ser feitas etapas preliminares de limpeza das paredes da câmara através de geração de plasmas de Freon 14, argônio e hidrogênio, com ou sem a presença das amostras, dependendo da condição da superfície do substrato, película previamente existente, etc...[46].

Os gases utilizados na deposição são introduzidos na Câmara de Mistura (CM) antes de atingirem a CD, possibilitando uma mistura homogênea dos

mesmos. A bomba mecânica e a bomba "Roots" constituem um sistema de alta vazão que permite a manutenção do fluxo dos gases e a regulação da pressão durante a deposição.

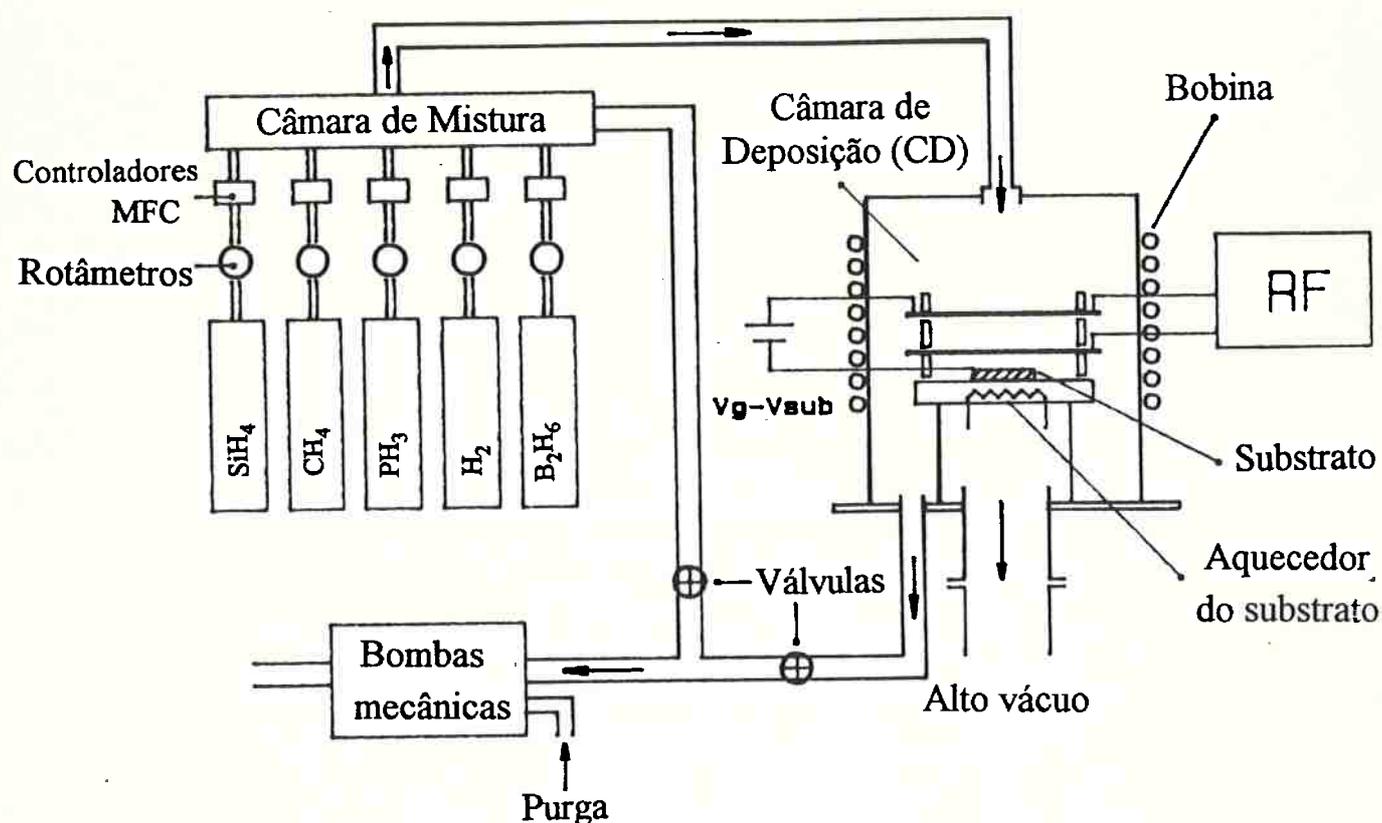


Figura 3.1 - Esquema do reator PECVD do Laboratório de Microeletrônica da EPUSP.

A temperatura do substrato é controlada através de um sistema de aquecimento resistivo colocado embaixo do porta-substratos. Pode-se regular a temperatura do substrato desde a temperatura ambiente até 290°C.

A potência variável de RF (de no máximo 600W), na frequência de 13,56 MHz, é aplicada em duas grades colocadas acima do porta-substratos, quando se deseja uma configuração triodo na deposição. Para uma configuração diodo o sinal de RF é aplicado entre o porta-substratos e uma das grades. Através de

espaçadores cerâmicos pode-se variar as distâncias relativas entre as grades e o porta-substrato. Na configuração triodo o porta-substratos funciona como o terceiro eletrodo e pode ser polarizado positiva ou negativamente em relação ao eletrodo ativo da fonte de RF. A aplicação do campo elétrico externo possibilita o controle do bombardeamento de íons sobre a película durante a deposição, resultando numa sensível melhora nas características elétricas da mesma [47].

O fluxo dos gases silano (SiH_4) e hidrogênio (H_2) é controlado por controladores tipo MFC e o dos gases argônio (Ar) e freon 14 (CF_4) por meio de rotâmetros. O reator permite, ainda, a deposição de camadas dopadas através do acréscimo de fosfina (PH_3) e diborana (B_2H_6) e de camadas isolantes, através do acréscimo de metano (CH_4) e amônia (NH_3) ao silano.

A bobina externa envolvendo a CD produz um campo magnético a fim de minimizar interações físico-químicas do plasma com as superfícies internas do reator, diminuindo os problemas de contaminação cruzada.

As condições típicas de deposição utilizadas para a obtenção de películas de silício amorfo não dopado para este trabalho foram as seguintes:

- Pressão de pré-deposição: entre 2×10^{-5} e 7×10^{-6} torr
- Pressão de deposição: 525 ± 25 mtorr
- Fluxo de silano: 20 ml/min
- Densidade de potência de RF na área do porta-substrato: 50 mW.cm^{-2}
- Temperatura do substrato: 180°C a 290°C
- Área útil máxima de deposição: $20 \times 20 \text{ cm}^2$
- Área padrão de cada substrato: $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ (1" x 1")
- Tensão de polarização das grades: +100 V

As deposições foram executadas seguindo um procedimento padrão para a deposição de películas não dopadas [44, 46], utilizando-se somente silano de alto grau de pureza (99,999%), a 100%, sem diluição.

Quando foi necessário modificar a temperatura do substrato em função de algum estudo neste sentido, esta foi variada entre 190°C e 290°C, sem que outras variáveis fossem alteradas.

O presente trabalho não teve intenção de estudar o processo de deposição de películas não dopadas, mas, a partir do conhecimento existente no LME, utilizar as películas não dopadas para a dopagem por implantação iônica. As características eletro-ópticas dos filmes utilizados foram aceitáveis dentro dos padrões conhecidos internacionalmente e para a realização deste trabalho [48].

3.1.2 - Reator PECVD multicâmaras do Istituto LAMEL

Este reator foi projetado pela MV Systems, Colorado, EUA, e fabricado pela Elettrorava SpA, Turim, Itália [45]. Por questões de segurança o reator não foi instalado nas dependências do "Istituto di Chimica e Tecnologia dei Materiali e dei Componenti per L'Elettronica" (LAMEL) do "Consiglio Nazionale delle Ricerche" (CNR) em Bolonha, permanecendo em uma sala devidamente preparada nas dependências da empresa Elettrorava SpA em Turim. Operadores do próprio fabricante executam as deposições de películas de Si-a:H solicitadas pelos pesquisadores de Bolonha.

O reator pode comportar até sete câmeras PECVD modulares de Ultra Alto Vácuo (UAV) construídas em aço inoxidável (chamadas de Zonas de Processo Modular ou ZPM) localizadas em torno de uma câmara central que contém o sistema de transporte (chamada de Zona de Transferência e Isolação ou ZTI); uma câmara "load lock" adicional permite a introdução dos substratos (10 cm x 10 cm) na ZTI. O reator pode ser comparado a uma margarida, onde as

pétalas seriam as ZPM e o centro da flor, a ZTI. (Vide figura 3.2). O carregador do substrato é movido por um braço transportador que utiliza um motor de passo, adequado para uso em vácuo, para o movimento linear. O braço gira em torno de um passador de vácuo colocado no centro da ZTI a fim de colocar o substrato na posição para ser introduzido em uma ZPM. Depois de processado o substrato é extraído da ZPM e pode ser introduzido em **qualquer** outra ZPM ou ser retirado do reator.

As ZPM e a câmara "load lock" são separadas da ZTI por meio de válvulas tipo gaveta, que são abertas somente durante a colocação e extração do substrato das ZPM e da câmara "load lock" sem quebra de vácuo. Otimizando-se o ajuste mecânico do sistema de transporte do substrato foi possível obter tempos de transferência do carregador entre as câmaras de processo menores que dois minutos. É importante ressaltar que o tipo de configuração deste reator permite a deposição de películas em qualquer sequência para produzir qualquer tipo de dispositivo multicamadas, evitando-se contaminação cruzada entre as diversas camadas.

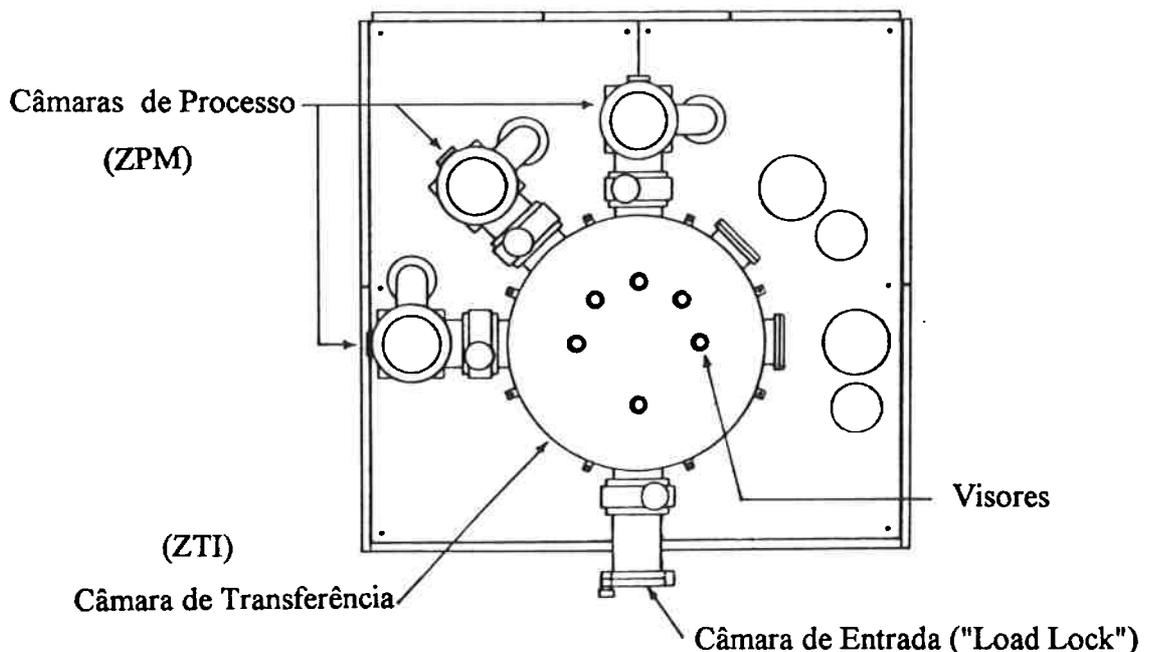


Figura 3.2 - Vista esquemática superior do reator PECVD do Instituto LAMEL/CNR, Bolonha, Itália [45].

As ZPM são bombeadas separadamente usando-se bombas turbomoleculares e possuem alimentadores de gases independentes; o bombeamento durante o processo de deposição também é feito por uma bomba turbomolecular devidamente equipada para ser usada com gases corrosivos. Cada ZPM possui eletrodos (catodo e anodo) que podem ter sua distância relativa alterada entre 1 e 5 cm. O substrato é posicionado com a face para baixo a fim de evitar a deposição de particulado. Cada ZPM contém trilhos para o posicionamento do substrato, um medidor de ionização e respectivo mostrador, um aquecedor colocado fora da câmara (para evitar contaminação) para aquecer o substrato por proximidade, um termopar tipo K e os seus controles associados, um sensor de pressão capacitivo, tipo "Baratron", uma válvula tipo "throttle" e os correspondentes controladores automáticos de pressão. A primeira ZPM é completada com um alimentador de gases com cinco controladores de fluxo de massa e sua unidade de controle correspondente; a segunda e a terceira ZPM tem seus próprios alimentadores de gases contendo três e quatro controladores de fluxo de massa, respectivamente. Um gerador de rádio frequência (13,56 MHz) e um circuito automático de casamento de impedância são chaveados entre as diferentes ZPM a fim de fornecer a energia para o plasma.

A primeira ZPM foi reservada somente para a deposição de películas não dopadas. Como no decorrer deste trabalho somente esteve disponível para utilização uma segunda ZPM, todas as películas dopadas foram depositadas nesta câmara. As condições típicas de deposição utilizadas para a obtenção de películas de silício amorfo não dopado no reator do Instituto LAMEL foram as seguintes:

- Pressão de pré-deposição: entre 3×10^{-7} e 3×10^{-8} torr
- Pressão de deposição: cerca de 750 mtorr (1mbar)
- Fluxo de silano: 40 ml/min
- Potência de RF: 4 W (40 mW.cm⁻²)
- Temperatura do substrato: 190°C a 400°C

3.2 - Implantações iônicas

A fim de obter uma dopagem uniforme em toda a espessura da película de Si-a:H fizeram-se implantações a múltiplas energias (conhecidas como tipo-bloco). Em cada amostra foram utilizadas três energias diferentes com doses que dependeram do elemento a ser implantado, da espessura da película utilizada e que resultassem em valores de concentração de pico da mesma ordem de grandeza. Quando não foi possível dopar toda a película (por problema na execução da implantação ou da excessiva espessura do filme) procurou-se implantar com R_p em torno de $0,3 \mu\text{m}$. Todas as implantações utilizadas neste trabalho foram executadas à **temperatura ambiente**. As implantações de fósforo e silício foram realizadas no Istituto CNR/LAMEL, em Bolonha, Itália em um implantador marca Lintott, modelo III. As implantações de potássio foram realizadas na Universidade de Aarhus, Dinamarca, em um implantador construído pelos pesquisadores da própria Universidade. A corrente do feixe durante a implantação de silício foi mantida entre 250 e 500 μA e durante a implantação de fósforo entre 1 e 2 mA. As amostras são identificadas pelo valor da concentração de pico (N_p^*) da soma das doses implantadas do perfil do tipo bloco (como indicado na figura 3.3).

A figura 3.3 apresenta um típico perfil de implantação de fósforo. As energias e doses deste exemplo foram:

$$15 \text{ keV} - 1,2 \times 10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$$

$$50 \text{ keV} - 3 \times 10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$$

$$120 \text{ keV} - 6 \times 10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$$

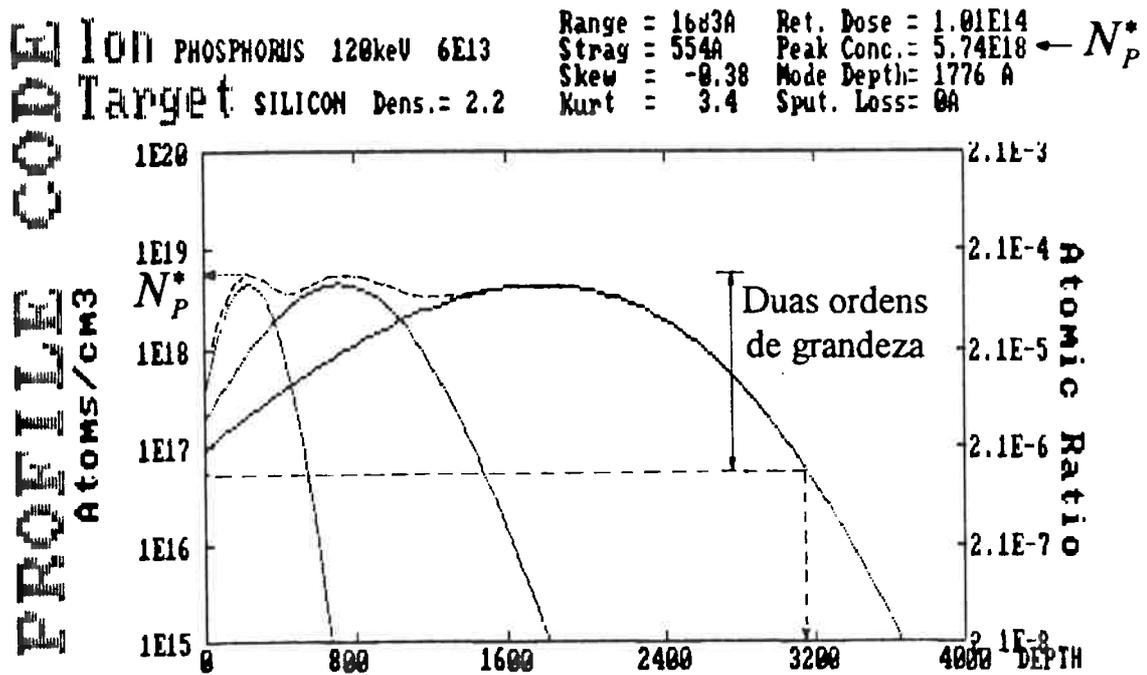


Figura 3.3 - Perfil característico de implantação de fósforo utilizado para obtenção de dopagem uniforme (tipo bloco).

A espessura (t) adotada para o cálculo da condutividade da região implantada foi aproximadamente a profundidade que corresponde à concentração de dopante duas ordens de grandezas menor que o valor da concentração de pico (N_P^*) da soma das implantações. Planejaram-se as doses e energias de modo que o valor da espessura fosse sempre em torno de 0,3 μm . O perfil de implantação utilizado para os cálculos foi obtido teoricamente através do programa de simulação de implantação iônica "Ion Implant Profile Code - CODEPROF" [49]. Dos perfis gerados neste programa obtiveram-se as informações do valor da concentração de pico equivalente à soma das várias implantações, a forma do perfil e o valor da espessura a ser considerada para os cálculos.

Nas simulações das implantações com o "Codeprof" utilizou-se uma distribuição Pearson IV e o modelo padrão para o silício cristalino existente no programa. A única modificação utilizada foi alterar a densidade do padrão (2,33 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para silício cristalino) para 2,2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, correspondente ao silício amorfo. Não foi possível obter nenhuma medida experimental do perfil implantado devido

à indisponibilidade de equipamentos para realizá-la. A dificuldade encontrada foi que o método disponível (medida associada de resistividade e efeito Hall, [50]) para obtenção do perfil de implantação no LAMEL, não permitia a medida sobre películas finas de material. Um método possível para este tipo de estrutura é a obtenção do perfil de dopantes através de análise espectrométrica por SIMS ("Secondary Ion Mass Spectrometry") [51], método este não disponível durante a realização dos trabalhos.

3.3 - Recozimento e caracterização eletro-óptica

Para a execução da caracterização elétrica definiram-se contatos coplanares com uma pasta condutora a base de prata. Tal pasta foi aplicada com um pincel e medidos os fatores geométricos através de uma lupa calibrada. As imprecisões geométricas decorrentes da técnica utilizada para a definição dos contatos não foram suficientemente elevadas a ponto de comprometer as vantagens deste tipo de contatos. Tais vantagens são: rapidez na aplicação e remoção e inexistência de resquícios metálicos na região entre os contatos. A fim de verificar esta última vantagem, depositou-se alumínio por evaporação térmica sobre uma lâmina de vidro mascarada mecanicamente e constatou-se, através de um microscópio eletrônico equipado para análise de elementos na superfície, com um sistema de raio-x dispersivo em energia ("XRD"), a existência de uma fina camada de alumínio entre os contatos. Tal camada, por mais fina que seja, pode alterar a distância efetiva entre os contatos e portanto, alterar o valor da condutividade a ser medida.

Após a definição dos contatos, as amostras foram recozidas à pressão atmosférica em um sistema tipo "hot plate". O sistema de aquecimento foi controlado por um controlador, marca Thor Cryogenics, modelo 3010. A temperatura escolhida foi monitorada independentemente do controlador através

de um termopar tipo K ligado a um sistema termométrico de varredura, marca Keithley, modelo 740. Este sistema de controle e monitoramento de temperatura assegurou uma variação máxima de $\pm 5^\circ\text{C}$ aos valores de temperatura de recozimento relatados neste trabalho. Tal variação máxima inclui tanto o possível erro em torno do valor escolhido, como a variação da temperatura ao longo da placa quente.

Nas diversas temperaturas de recozimento utilizadas mediu-se a condutividade no escuro (σ_D) em função da temperatura entre 130°C e 30°C a fim de se calcular a Energia de Ativação (E_A) e o fator pré-exponencial da condutividade (σ_0) segundo o método de Arrhenius [44]. Para esta medida utilizou-se um controlador programável de temperatura, marca MMR Technologies, modelo K-20, controlando uma microponta de prova ("Low Temperature Micro Probe" - LTMP, que utiliza o efeito Joule Thomson para a variação da temperatura). A polarização da amostra foi feita através de uma fonte de tensão programável, marca Keithley, modelo 619. Todo o sistema foi comandado via "software" através de uma calculadora Hewlett Packard 86B. Estas medidas foram realizadas sob vácuo (10^{-3} torr) obtido através de uma bomba turbomolecular Leybold-Heraeus, tipo Trivac D16B.

As medidas de condutividade no escuro (σ_D) e fotocondutividade (σ_L) foram feitas em condições de vácuo com a temperatura estabilizada em 27°C . Todas os valores de condutividade foram obtidas através da equação (3.1):

$$\sigma = \frac{d}{lt} \cdot \frac{I}{V} \quad 3.1$$

onde (vide figura 2.7) d é a distância entre os eletrodos de prata, l é a largura destes eletrodos, t é a espessura implantada, avaliada conforme descrição no item 3.2, V é a tensão aplicada sobre a amostra e I é a corrente medida.

A fotocondutividade em estado estacionário foi medida na condição aproximada AM1,5 e 100mW.cm⁻², com uma lâmpada de xenônio.

Para a medida do produto $\eta\mu\tau$, foi medida a fotocondutividade a 600 nm (σ_{600}) sob um fluxo de fótons calibrado de

$$N_{PH} = 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

O produto $\eta\mu\tau$ foi avaliado da seguinte expressão:

$$\eta\mu\tau = \frac{\sigma_{600} - \sigma_D}{e N_{PH} (1 - R) [1 - \exp(-\alpha t)] / t} \quad 3.2$$

onde η é a eficiência quântica de excitação do portador, μ é a mobilidade dos portadores, τ é o tempo de vida, α e R são respectivamente o coeficiente de absorção e a refletividade da amostra medida a 600 nm, e t é a espessura implantada da amostra. A refletividade foi medida num "Diode Array Spectrophotometer" Hewlett Packard, modelo 8452A.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo apresenta os resultados experimentais das medidas de **Condutividade no Escuro (σ_D)**, **Produto Eficiência de Geração-Mobilidade-Tempo de Vida ($\eta\mu\tau$)**, **Energia de Ativação (E_A)** e **Fator Pré-exponencial da Condutividade (σ_0)** das películas de Si-a:H implantadas com **Fósforo, Potássio e Silício**. Os métodos para deposição das películas de Si-a:H, implantação dos dopantes, recozimento e caracterização das amostras analisadas neste capítulo foram descritos no capítulo 3.

Neste e no próximo capítulo os dados são apresentados em gráficos através de símbolos (quadrados, círculos, etc.) cujos tamanhos são proporcionais ao erro máximo observado na medida. As linhas presentes em alguns gráficos são simplesmente uma união dos pontos, e não um ajuste matemático, para efeito de melhor clareza.

4.1 - Implantação iônica de fósforo em Si-a:H

Em todas as amostras dopadas com Fósforo as implantações foram realizadas com energias de 15, 50 e 120 keV, para a obtenção de perfil do tipo bloco (veja item 3.2). Este tipo de perfil foi utilizado a fim de se obter um valor de concentração de pico aproximadamente constante em toda a espessura da amostra. As doses utilizadas e as **Concentrações de pico** (N_p^*) resultantes estão indicadas na tabela 4.1.

TABELA 4.1 - DADOS RELATIVOS À IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE FÓSFORO EM PELÍCULAS DE a-Si:H

Energias (keV) ⇨	15	50	120
Concentração (átomos.cm⁻³)	Doses (at.cm⁻²)		
8 x 10 ¹⁵	1,5 x 10 ¹⁰	4 x 10 ¹⁰	1 x 10 ¹¹
3,2 x 10 ¹⁶	5,2 x 10 ¹⁰	1,6 x 10 ¹¹	4 x 10 ¹¹
8 x 10 ¹⁶	1,3 x 10 ¹¹	4 x 10 ¹¹	1 x 10 ¹²
5,7 x 10 ¹⁷	1,2 x 10 ¹²	3 x 10 ¹²	6 x 10 ¹²
5,7 x 10 ¹⁸	1,2 x 10 ¹³	3 x 10 ¹³	6 x 10 ¹³
3,2 x 10 ¹⁹	5,2 x 10 ¹³	1,6 x 10 ¹⁴	4 x 10 ¹⁴
3,2 x 10 ²⁰	5,2 x 10 ¹⁴	1,6 x 10 ¹⁵	4 x 10 ¹⁵
1,5 x 10 ²¹	2,6 x 10 ¹⁵	8 x 10 ¹⁵	2 x 10 ¹⁶

As amostras foram recozidas, após as implantações, em ar por 60 minutos entre 180°C e 400°C. A estabilidade da temperatura durante o processo de recozimento foi mantida entre ± 3°C.

A fim de estabelecer se o tempo de 60 minutos era suficiente para se atingir uma situação de equilíbrio, recozeu-se uma mesma amostra implantada

com $3,2 \times 10^{19}$ átomos. cm^{-3} de fósforo a 340°C por 10, 40, 60, 100 e 135 minutos.

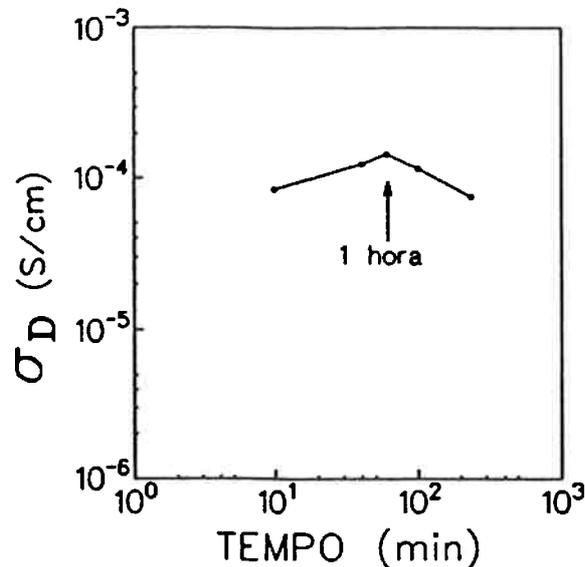


Figura 4.1 - Condutividade no escuro (σ_D) versus tempo de recozimento para implantação de fósforo.

O resultado apresentado na figura 4.1 mostra que um recozimento por 60 minutos proporciona os melhores resultados quanto à condutividade.

Um tempo menor que 60 minutos não é suficiente para completar todo o processo de ativação dos dopantes e recuperação dos danos devido à implantação. Tempos muito maiores poderiam levar ao movimento do hidrogênio dentro da amostra, com um conseqüente aumento do número de defeitos. A partir deste verificação adotou-se 60 minutos como o tempo de recozimento térmico.

As figuras 4.2 a 4.5 apresentam os resultados da condutividade no escuro (σ_D), produto $\eta\mu\tau$, energia de ativação (E_A) e fator pré-exponencial (σ_0) parametrizados pela concentração de pico (N_p^*) em função da temperatura de recozimento (T_{REC}) para as implantações de fósforo indicadas na tabela 4.1.

As figuras 4.6 a 4.9 apresentam os dados das figuras 4.2 a 4.5 parametrizados pela temperatura de recozimento (T_{REC}) em função da concentração de pico (N_p^*).

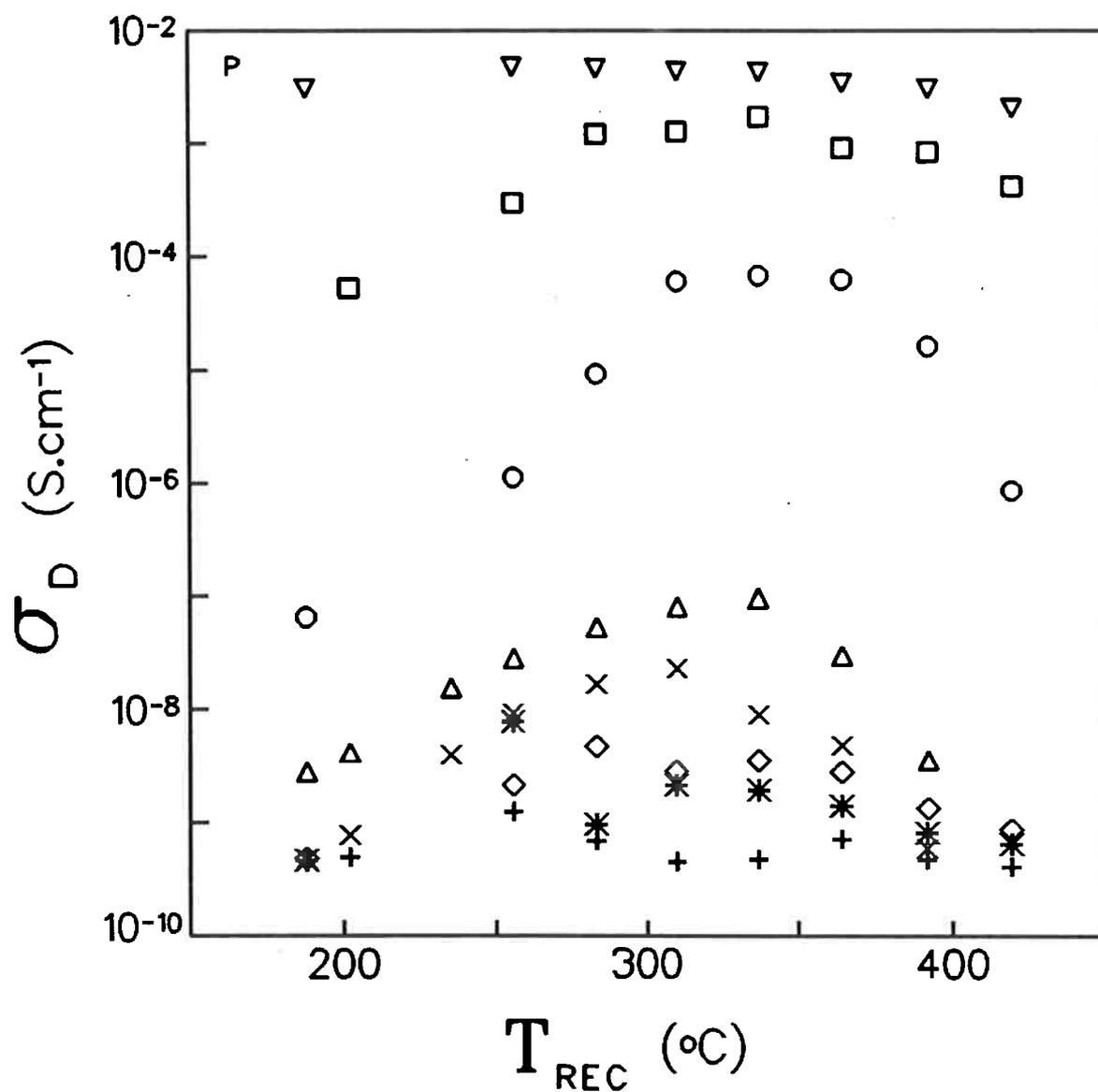


Figura 4.2 - Condutividade no escuro (σ_D) versus temperatura de recozimento (T_{REC}) parametrizada pela concentração de pico (N_p^*) para implantação de fósforo. N_p^* (átomos. cm^{-3}): (+) 8×10^{15} , (*) $3,2 \times 10^{16}$, (◇) 8×10^{16} , (X) $5,7 \times 10^{17}$, (Δ) $5,7 \times 10^{18}$, (O) $3,2 \times 10^{19}$, (□) $3,2 \times 10^{20}$, (▽) $1,5 \times 10^{21}$.

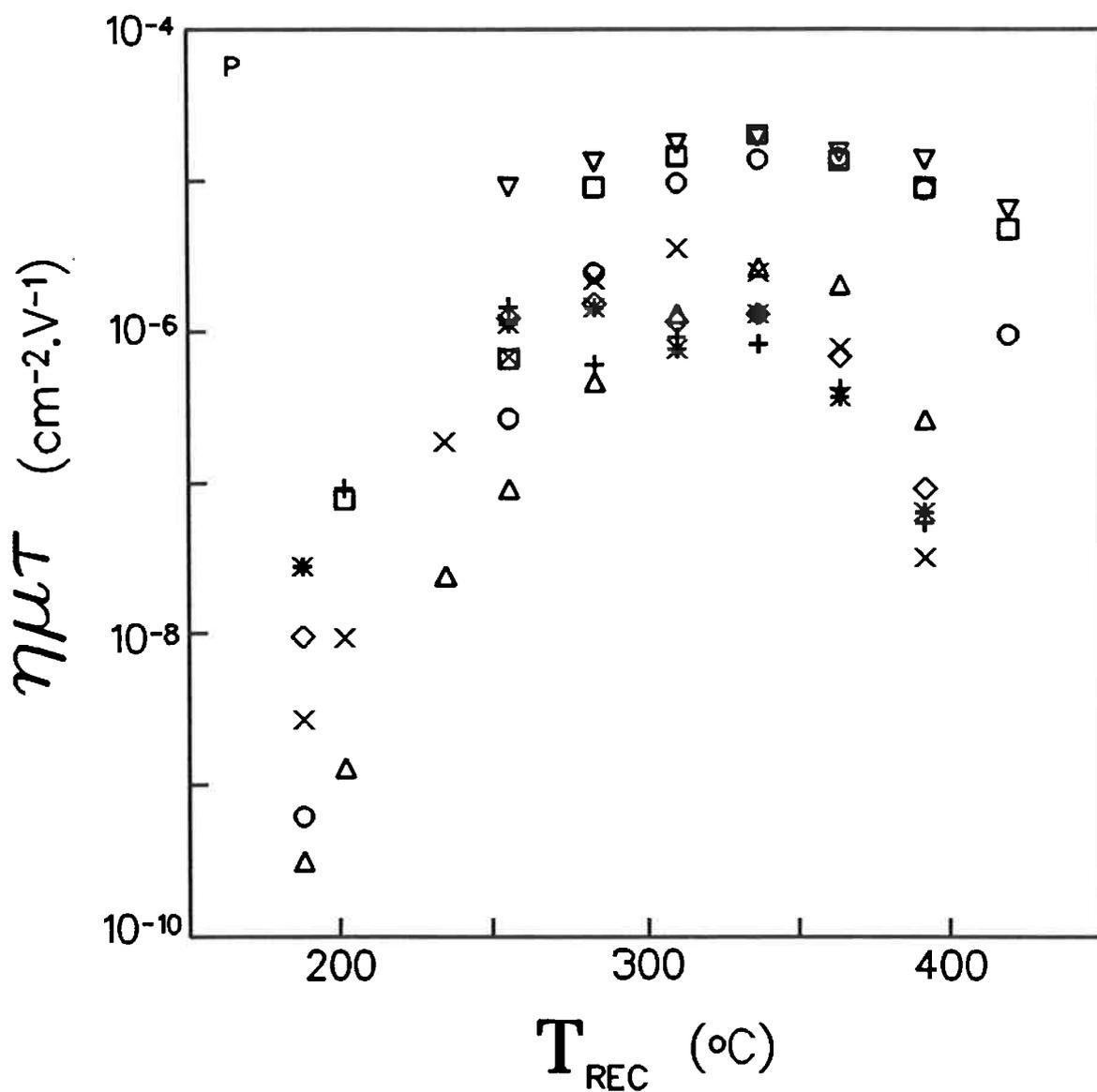


Figura 4.3 - Produto $\eta\mu\tau$ versus temperatura de recozimento (T_{REC}) parametrizada pela concentração de pico (N_p^*) para implantação de fósforo. N_p^* (átomos. cm^{-3}): (+) 8×10^{15} , (*) $3,2 \times 10^{16}$, (\diamond) 8×10^{16} , (X) $5,7 \times 10^{17}$, (Δ) $5,7 \times 10^{18}$, (O) $3,2 \times 10^{19}$, (\square) $3,2 \times 10^{20}$, (∇) $1,5 \times 10^{21}$.

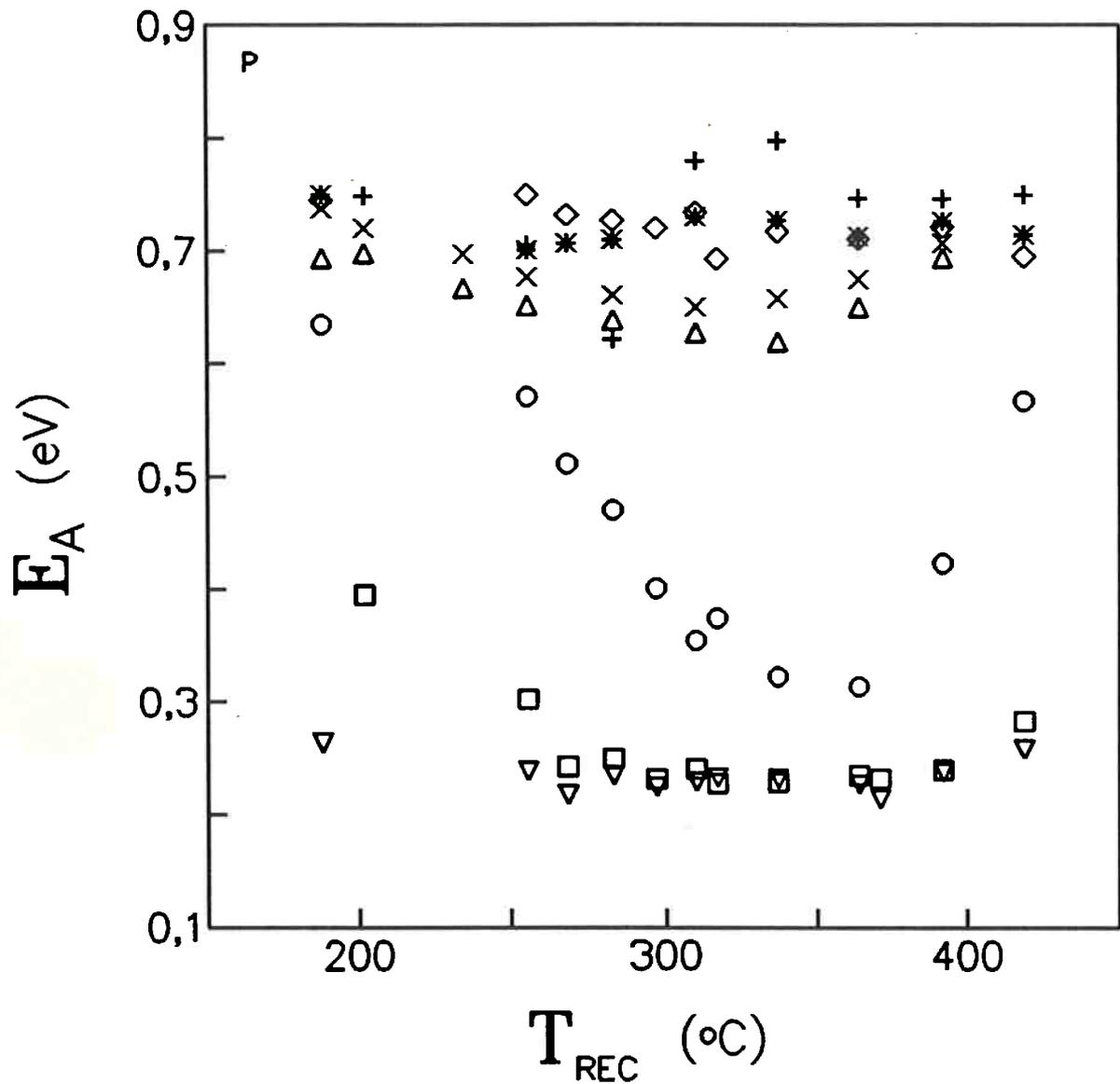


Figura 4.4 - Energia de Ativação (E_A) versus temperatura de recozimento (T_{REC}) parametrizada pela concentração de pico (N_p^*) para implantação de fósforo. N_p^* (átomos.cm⁻³): (+) 8×10^{15} , (*) $3,2 \times 10^{16}$, (◇) 8×10^{16} , (X) $5,7 \times 10^{17}$, (Δ) $5,7 \times 10^{18}$, (O) $3,2 \times 10^{19}$, (□) $3,2 \times 10^{20}$, (▽) $1,5 \times 10^{21}$.

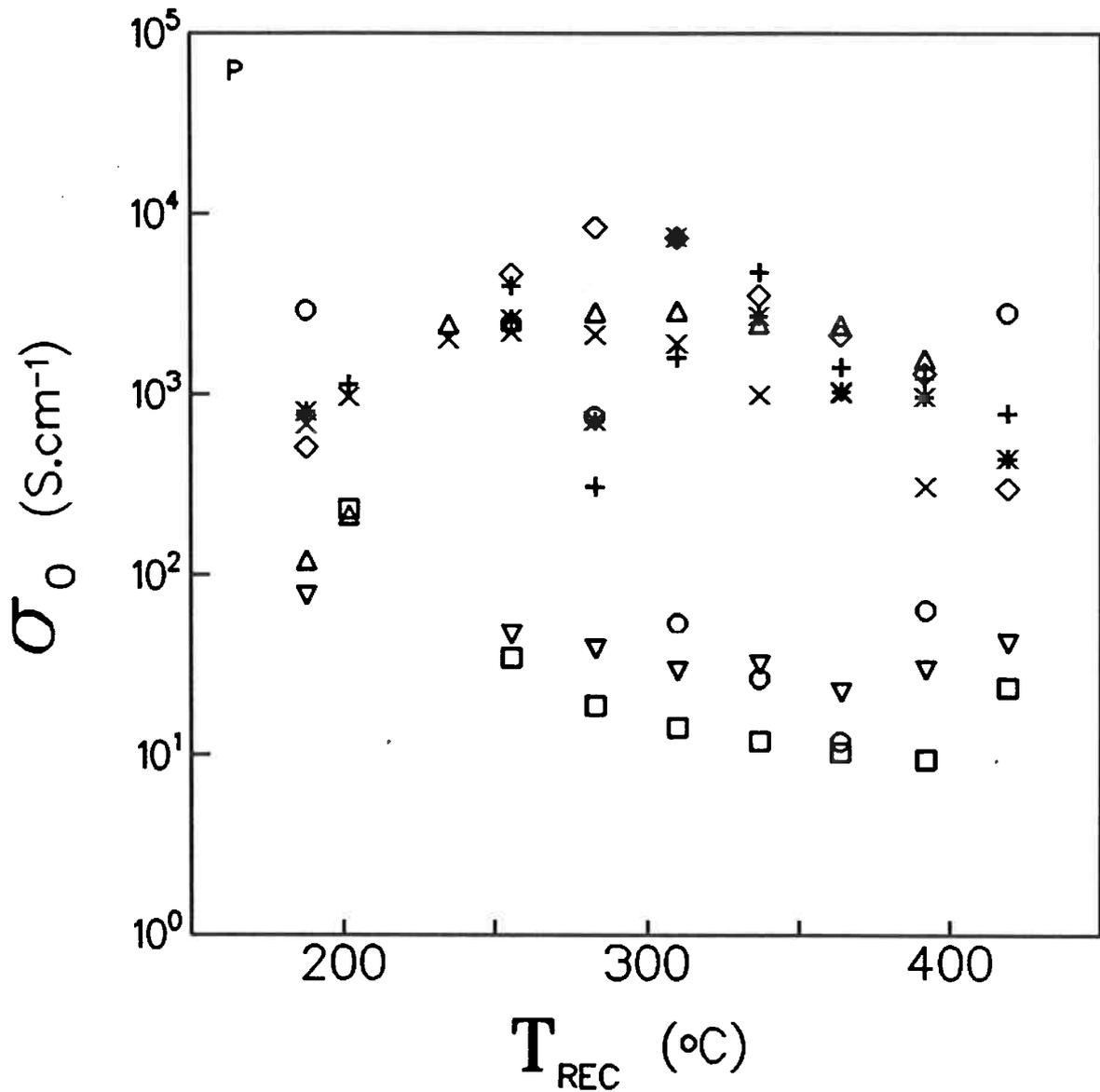


Figura 4.5 - Fator pré-exponencial (σ_0) versus temperatura de recozimento (T_{REC}), parametrizada pela concentração de pico (N_p^*), para implantação de **fósforo**. N_p^* ($\text{átomos} \cdot cm^{-3}$): (+) 8×10^{15} , (*) $3,2 \times 10^{16}$, (\diamond) 8×10^{16} , (x) $5,7 \times 10^{17}$, (Δ) $5,7 \times 10^{18}$, (O) $3,2 \times 10^{19}$, (\square) $3,2 \times 10^{20}$, (∇) $1,5 \times 10^{21}$.

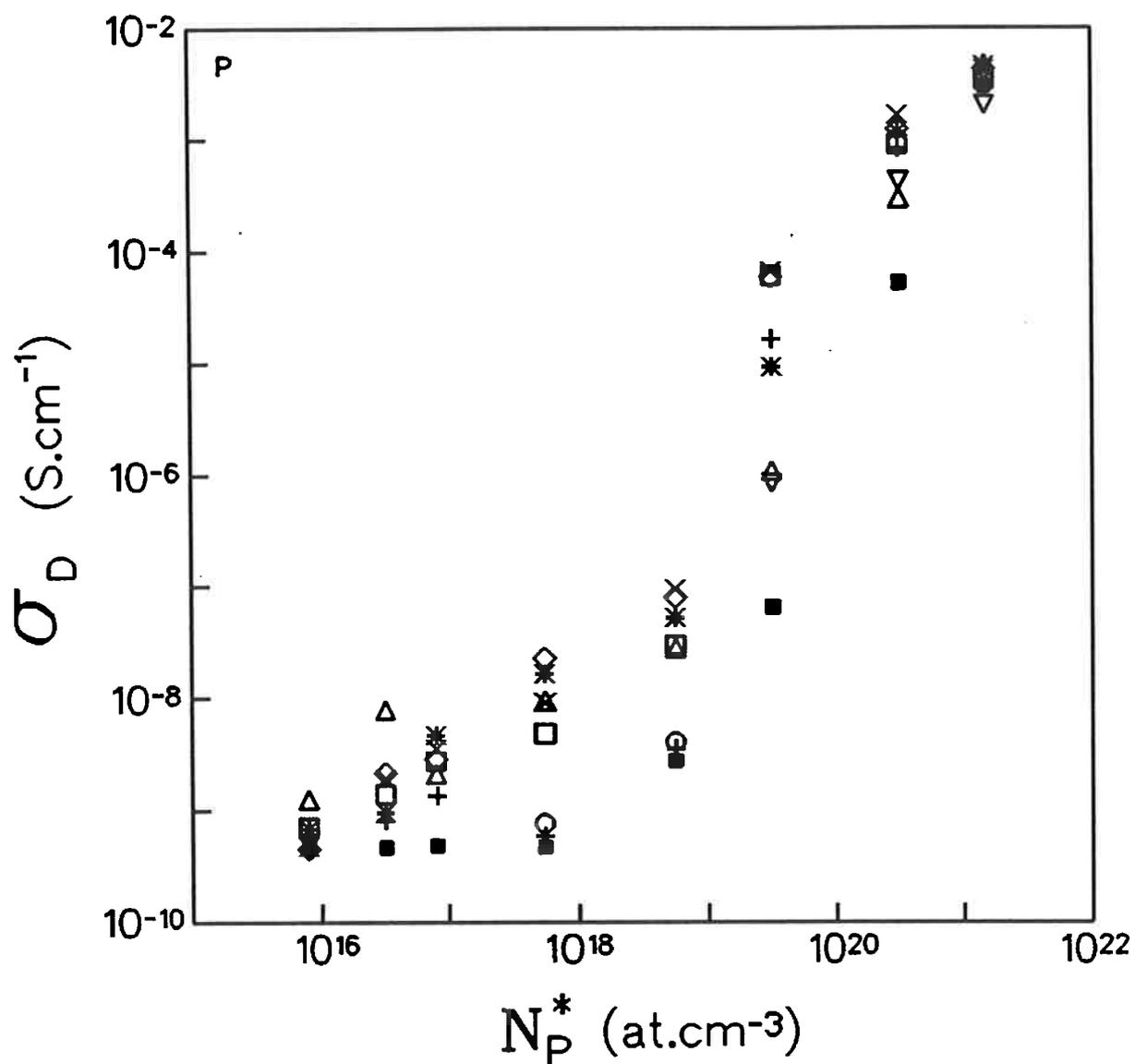


Figura 4.6 - Condutividade no escuro (σ_D) versus concentração de pico (N_P^*) parametrizadas pela temperatura de recozimento (T_{REC}) para implantação de fósforo. T_{REC} (°C): (■) 188, (○) 202, (Δ) 256, (*) 283, (◇) 310, (X) 337, (□) 364, (+) 392, (▽) 419.

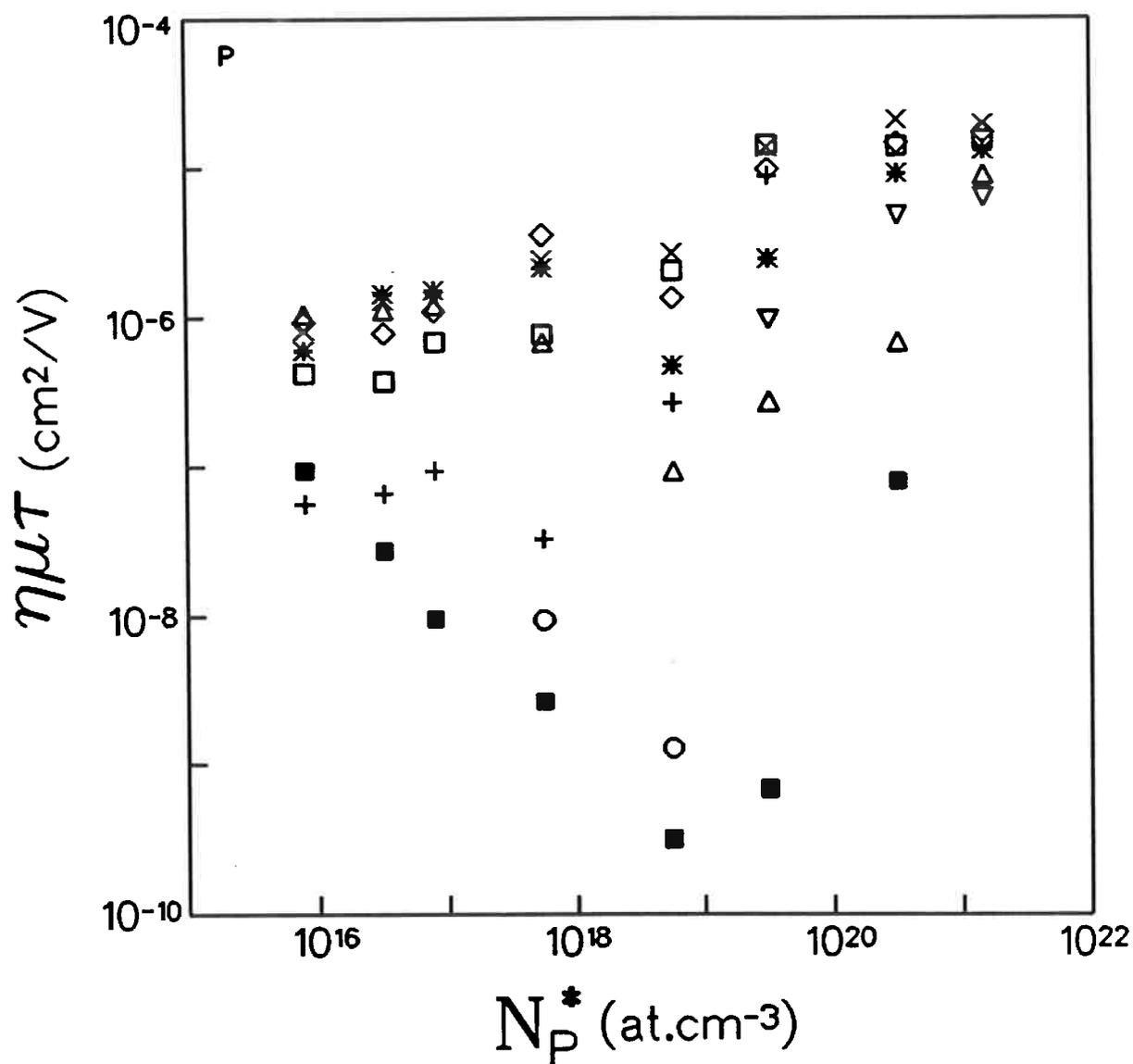


Figura 4.7 - Produto $\eta\mu\tau$ versus concentração de pico (N_p^*) parametrizadas pela temperatura de recozimento (T_{REC}) para implantação de fósforo. T_{REC} (°C): (■)188, (○) 202, (Δ) 256, (*) 283, (◇) 310, (X) 337, (□) 364, (+) 392, (▽) 419.

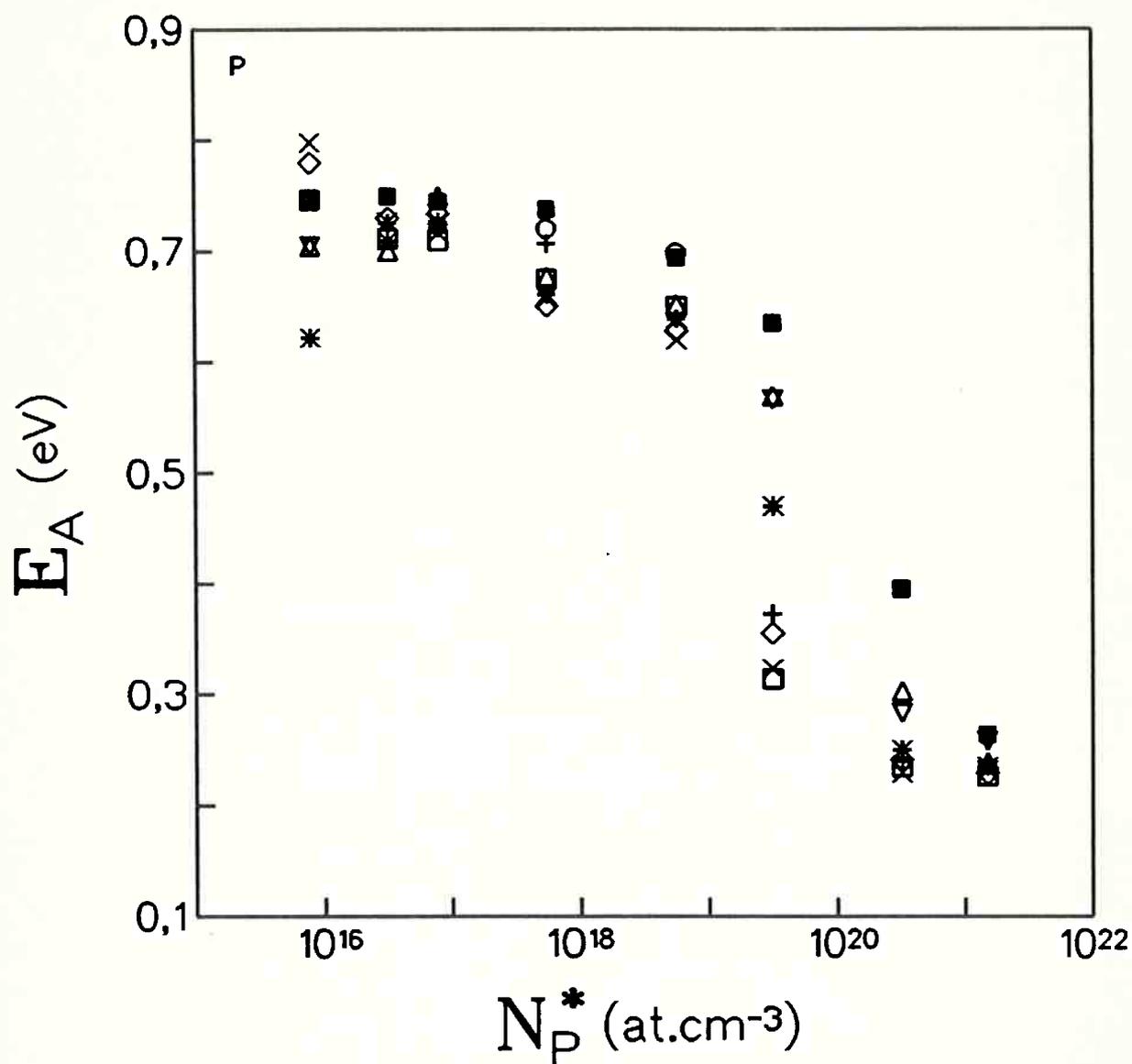


Figura 4.8 - Energia de ativação (E_A) versus concentração de pico (N_P^*) parametrizadas pela temperatura de recozimento (T_{REC}) para implantação de fósforo. T_{REC} (°C): (■) 188, (○) 202, (△) 256, (*) 283, (◇) 310, (X) 337, (□) 364, (+) 392, (▽) 419.

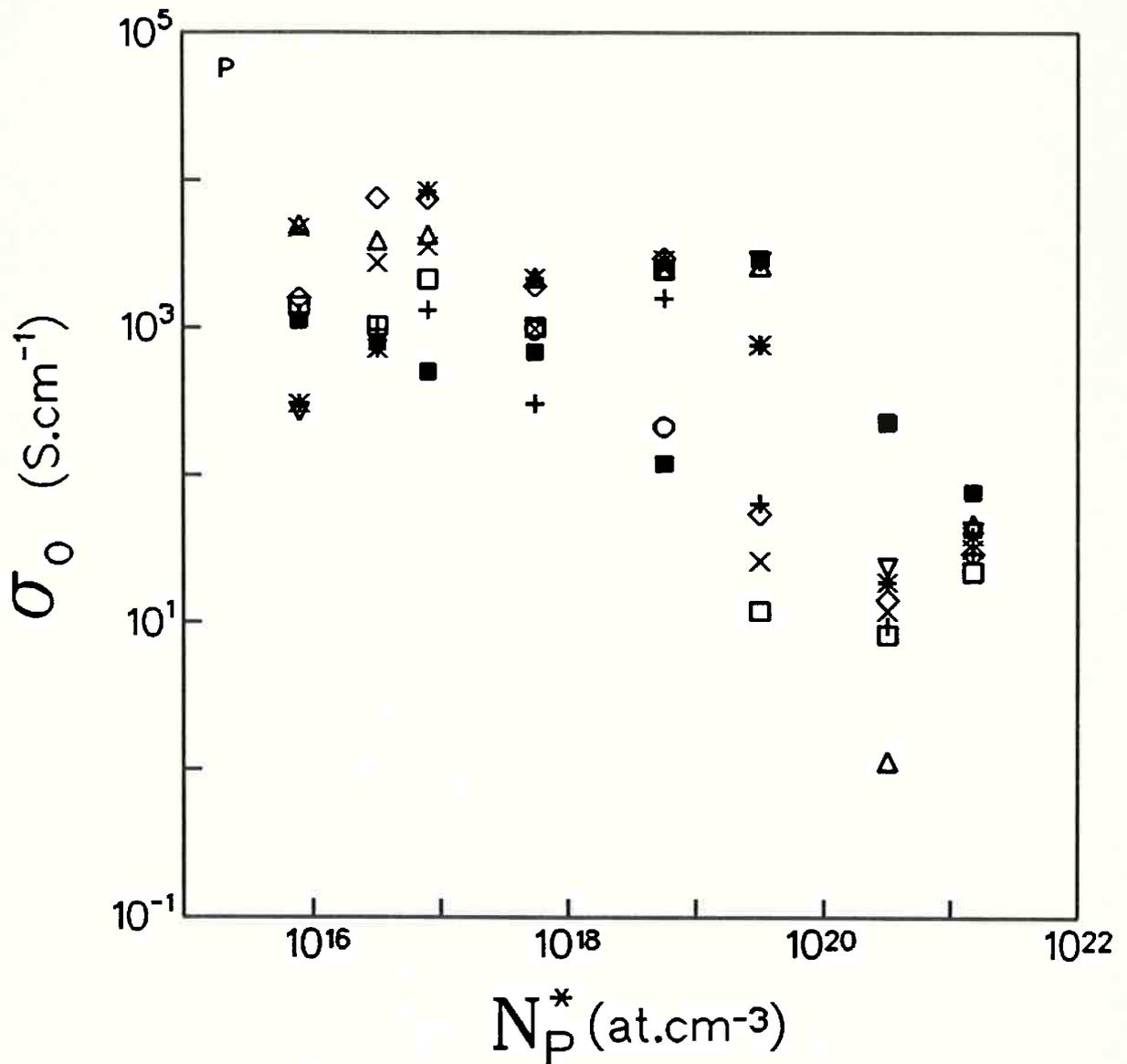


Figura 4.9 - Fator pré-exponencial (σ_0) versus concentração de pico (N_p^*), parametrizadas pela temperatura de recozimento (T_{REC}) para implantação de fósforo. T_{REC} (°C): (■) 188, (○) 202, (△) 256, (*) 283, (◇) 310, (X) 337, (□) 364, (+) 392, (▽) 419.

Os gráficos 4.6 a 4.9 evidenciam a grande dependência das grandezas medidas com a temperatura de recozimento para concentrações de pico entre 1×10^{17} e 1×10^{20} átomos.cm⁻³. Tal dependência torna-se muito pequena para concentrações de pico em torno de 1×10^{21} átomos.cm⁻³. Pode-se dizer, portanto, que é muito difícil tirar conclusões para todos os níveis de concentração analisando-se somente esta última faixa.

4.2 - Implantação iônica de potássio em Si-a:H

Como no caso do fósforo, realizou-se um estudo em função da T_{REC} , σ_D , $\eta\mu\tau$, E_A e σ_0 de amostras implantadas com potássio. A intenção de utilizar a dopagem com potássio é a de estudar a temperatura de recozimento para um dopante intersticial.

As implantações, a temperatura ambiente, realizadas com o implantador da Universidade de Aarhus, Dinamarca, foram do tipo bloco (como no caso do fósforo) utilizando-se em cada amostra energias de 10, 30 e 70 keV e doses conforme a tabela 4.2. Estas condições levaram a concentrações de pico (N_p^*) de 5×10^{18} , 5×10^{19} e 5×10^{20} átomos.cm⁻³. Estes valores de concentração de pico foram escolhidos baseados nos resultados obtidos no trabalho de Rizzoli *et al* [52], a fim de obter informações de três diferentes regiões da curva de $\sigma_D \times N_p^*$. A espessura implantada considerada para os cálculos de σ_D seguiu o critério exposto no item 3.2 e foi de 1300 Å.

TABELA 4.2 - DADOS RELATIVOS À IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE POTÁSSIO EM PELÍCULAS DE Si-a:H.

Energias (keV) \Rightarrow	10	30	70
Concentração (at.cm ⁻³)	Doses (at.cm ⁻²)		
5×10^{18}	5×10^{12}	1×10^{13}	2×10^{13}
5×10^{19}	4×10^{13}	1×10^{14}	2×10^{14}
5×10^{20}	5×10^{14}	1×10^{15}	2×10^{15}

A figura 4.10 apresenta um perfil característico obtido por simulação através do programa CODEPROF (ver item 3.2) a partir de dados da tabela 4.2.

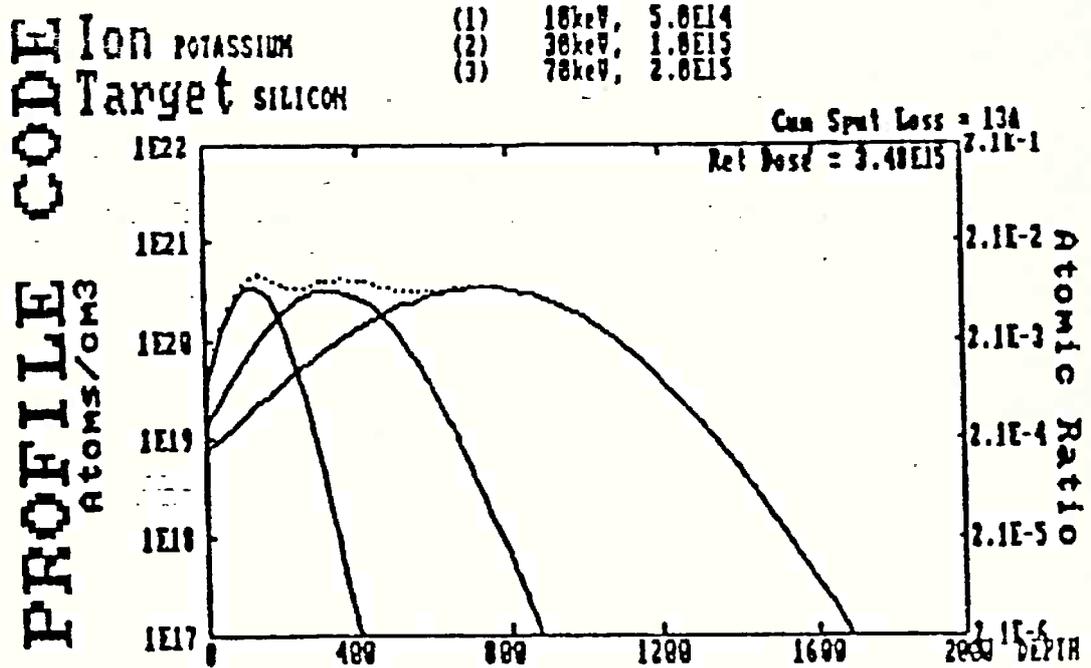


Figura 4.10 - Perfil característico de implantação de potássio obtido por simulação através do programa CODEPROF (ver item 3.2).

As figuras 4.11 a 4.14 apresentam os resultados da condutividade no escuro (σ_D), produto $\eta\mu\tau$, energia de ativação (E_A) e fator pré-exponencial (σ_0) parametrizadas pela concentração de pico (N_p^*) em função da temperatura de recozimento (T_{REC}) para as implantações de potássio apresentadas na tabela 4.2.

As figuras 4.15 a 4.18 apresentam os resultados da condutividade no escuro (σ_D), produto $\eta\mu\tau$, energia de ativação (E_A) e fator pré-exponencial (σ_0) mostrados nas figuras 4.11 a 4.14 parametrizados pela temperatura de recozimento (T_{REC}) em função da concentração de pico (N_p^*) para as implantações de potássio descritas na tabela 4.2.

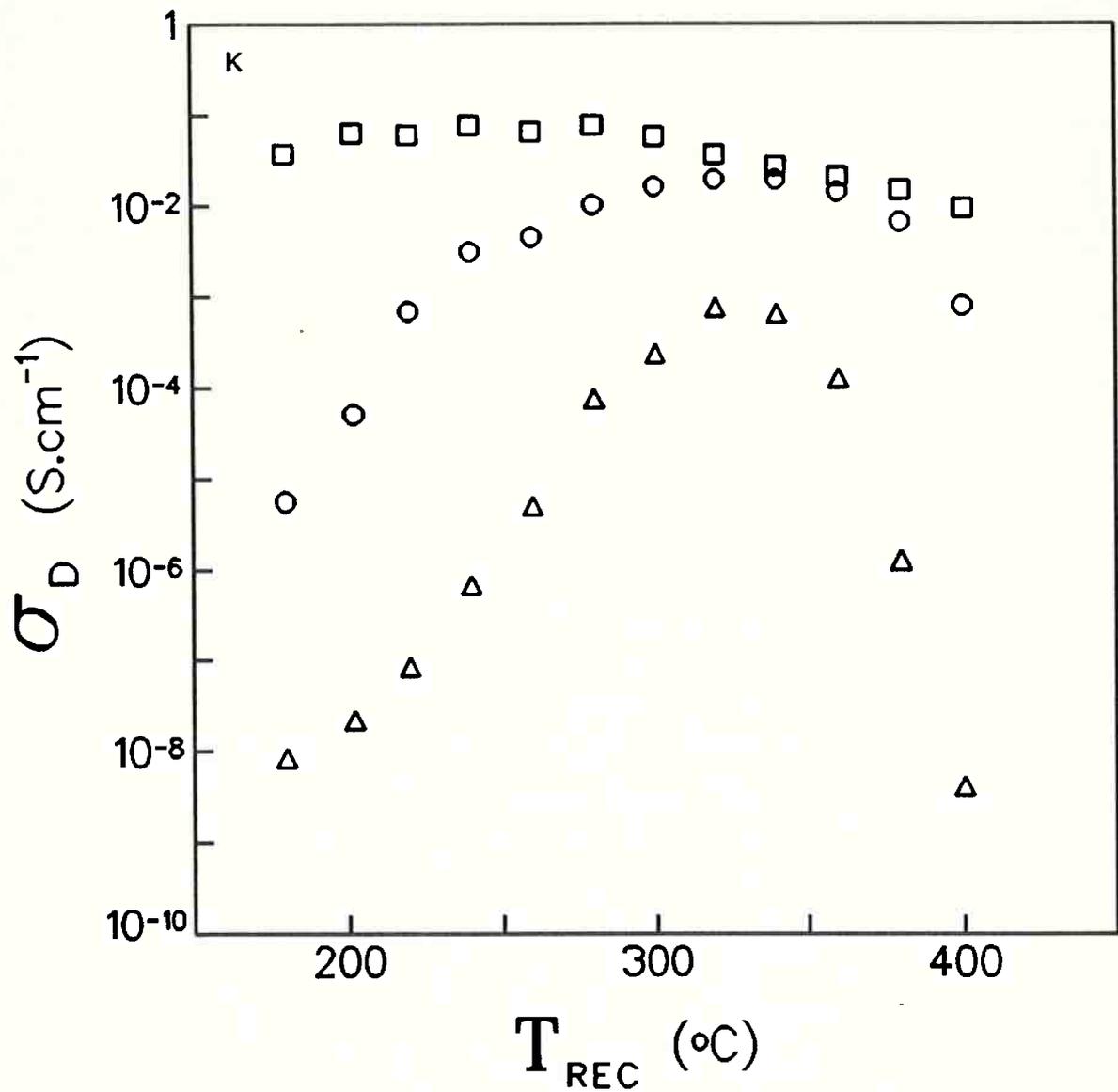


Figura 4.11 - Condutividade no escuro (σ_D) versus temperatura de recozimento (T_{REC}), parametrizada pela concentração de pico (N_p^*), para implantação de potássio. N_p^* (átomos. cm^{-3}): (Δ) 5×10^{18} , (O) 5×10^{19} , (\square) 5×10^{20} .

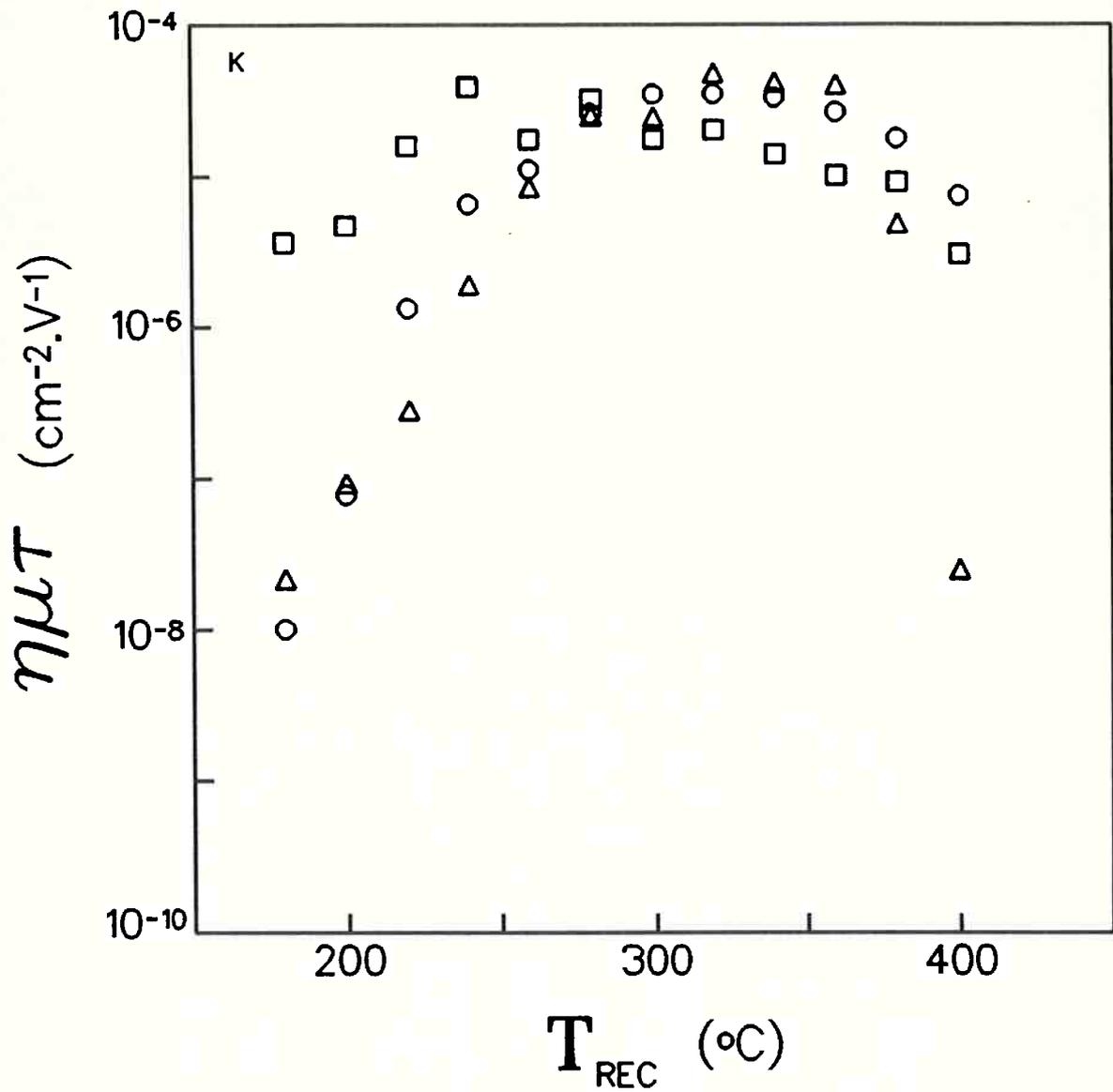


Figura 4.12 - Produto $\eta\mu\tau$ versus temperatura de recozimento (T_{REC}), parametrizada pela concentração de pico (N_p^*), para implantação de potássio. N_p^* (átomos. cm^{-3}): (Δ) 5×10^{18} , (\circ) 5×10^{19} , (\square) 5×10^{20} .

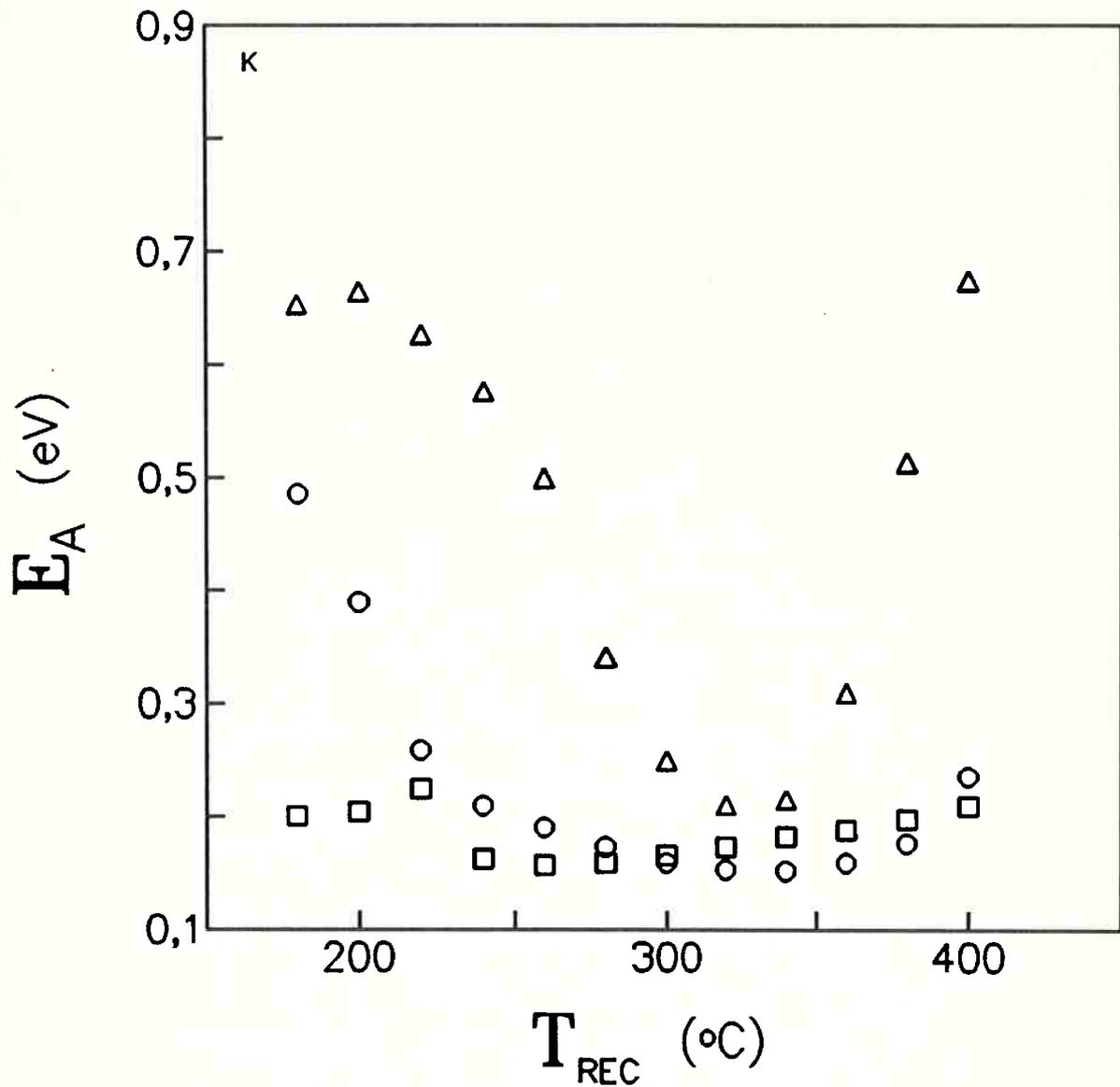


Figura 4.13 - Energia de Ativação (E_A) versus temperatura de recozimento (T_{REC}), parametrizada pela concentração de pico (N_p^*), para implantação de potássio. N_p^* (átomos.cm⁻³): (Δ) 5×10^{18} , (O) 5×10^{19} , (\square) 5×10^{20} .

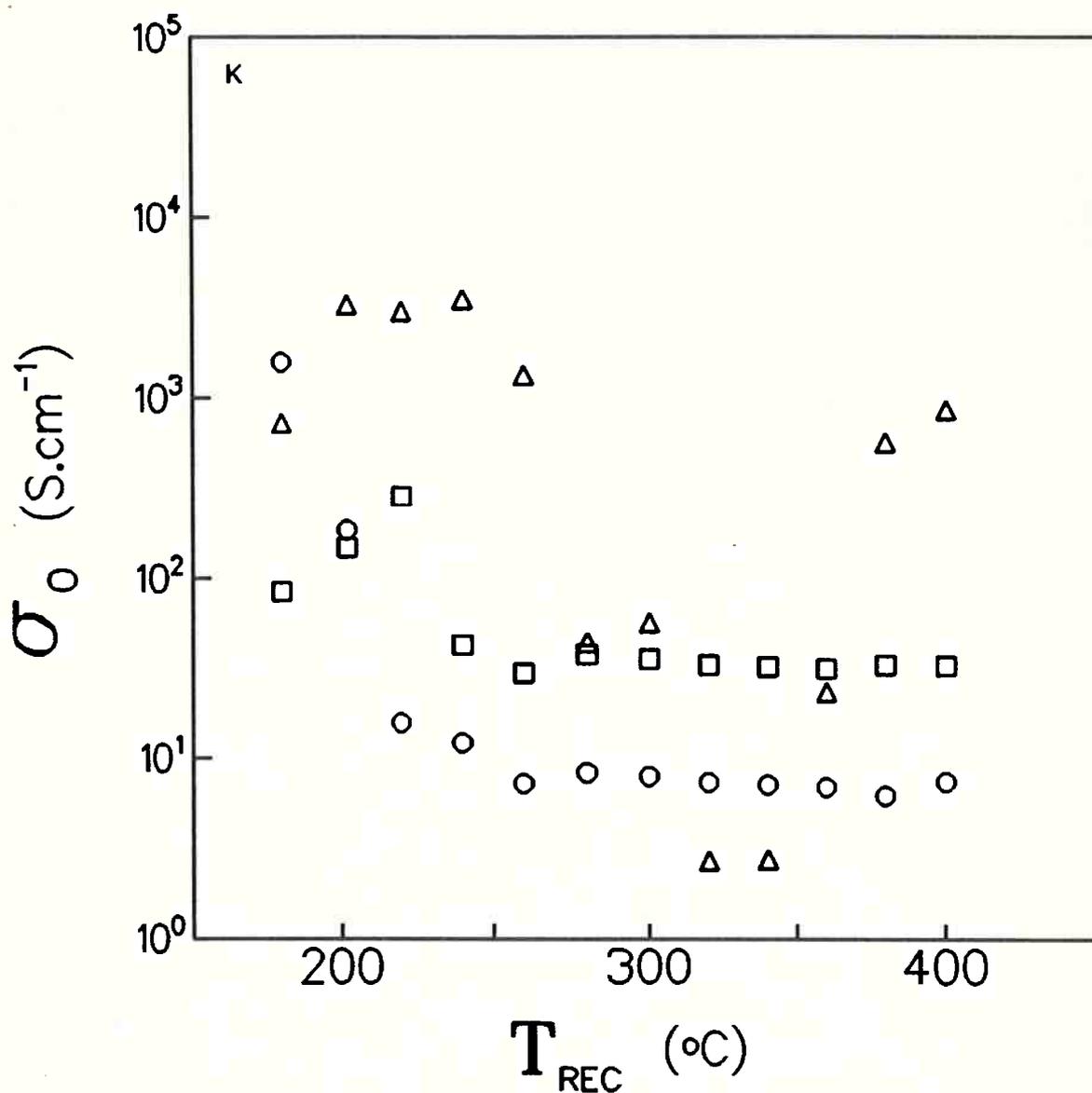


Figura 4.14 - Fator pré-exponencial (σ_0) versus temperatura de recozimento (T_{REC}), parametrizada pela concentração de pico (N_p^*), para implantação de potássio. N_p^* ($\text{átomos}\cdot\text{cm}^{-3}$): (Δ) 5×10^{18} , (O) 5×10^{19} , (\square) 5×10^{20} .

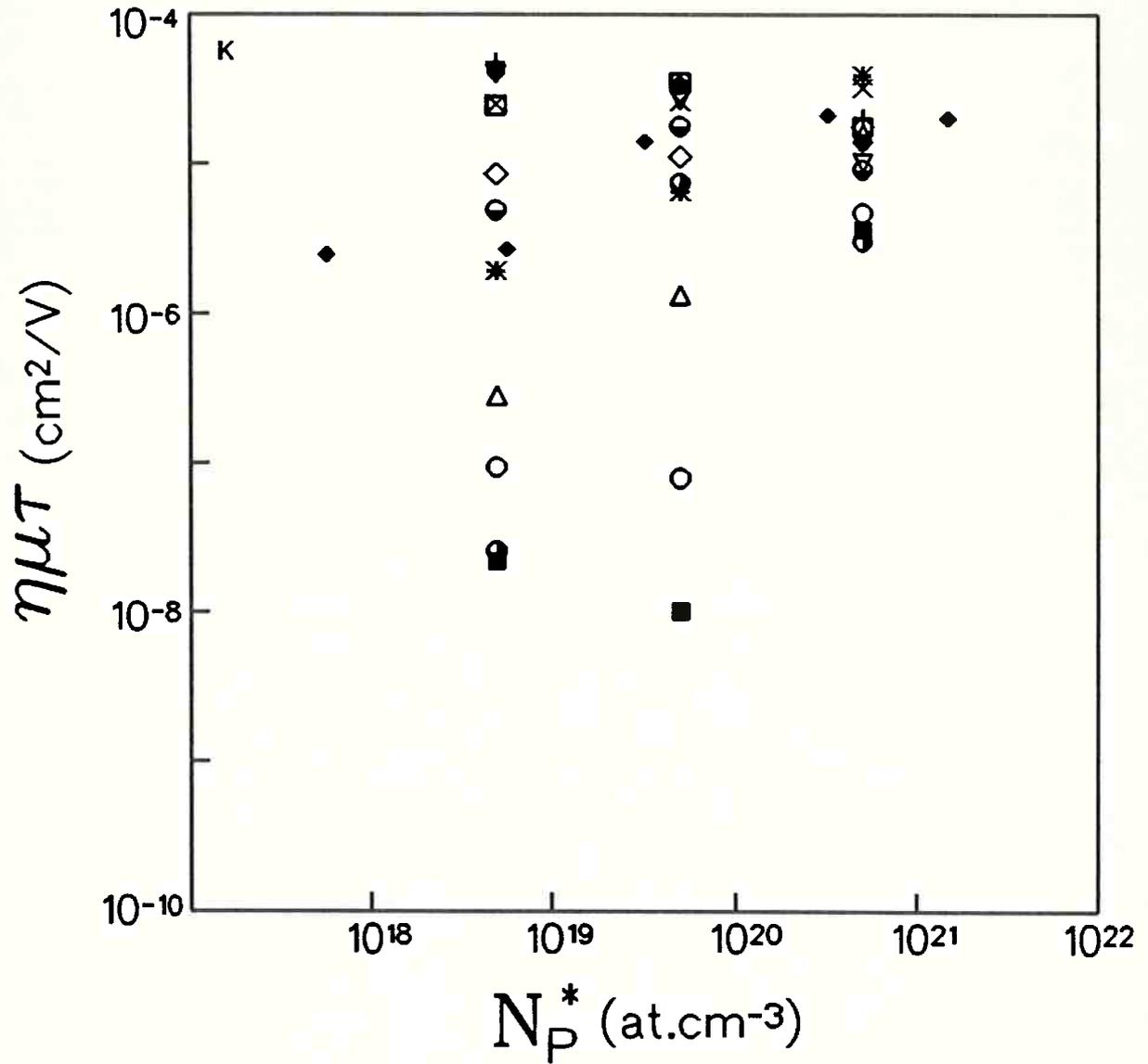


Figura 4.16 - Produto $\eta\mu\tau$ versus concentração de pico (N_p^*), parametrizadas pela temperatura de recozimento (T_{REC}), para implantação de potássio. T_{REC} ($^{\circ}\text{C}$): (■) 180, (○) 200, (△) 220, (*) 240, (◇) 260, (x) 280, (□) 300, (+) 320, (●) 340, (▽) 360, (○) 380, (○) 400, (◆) fósforo.

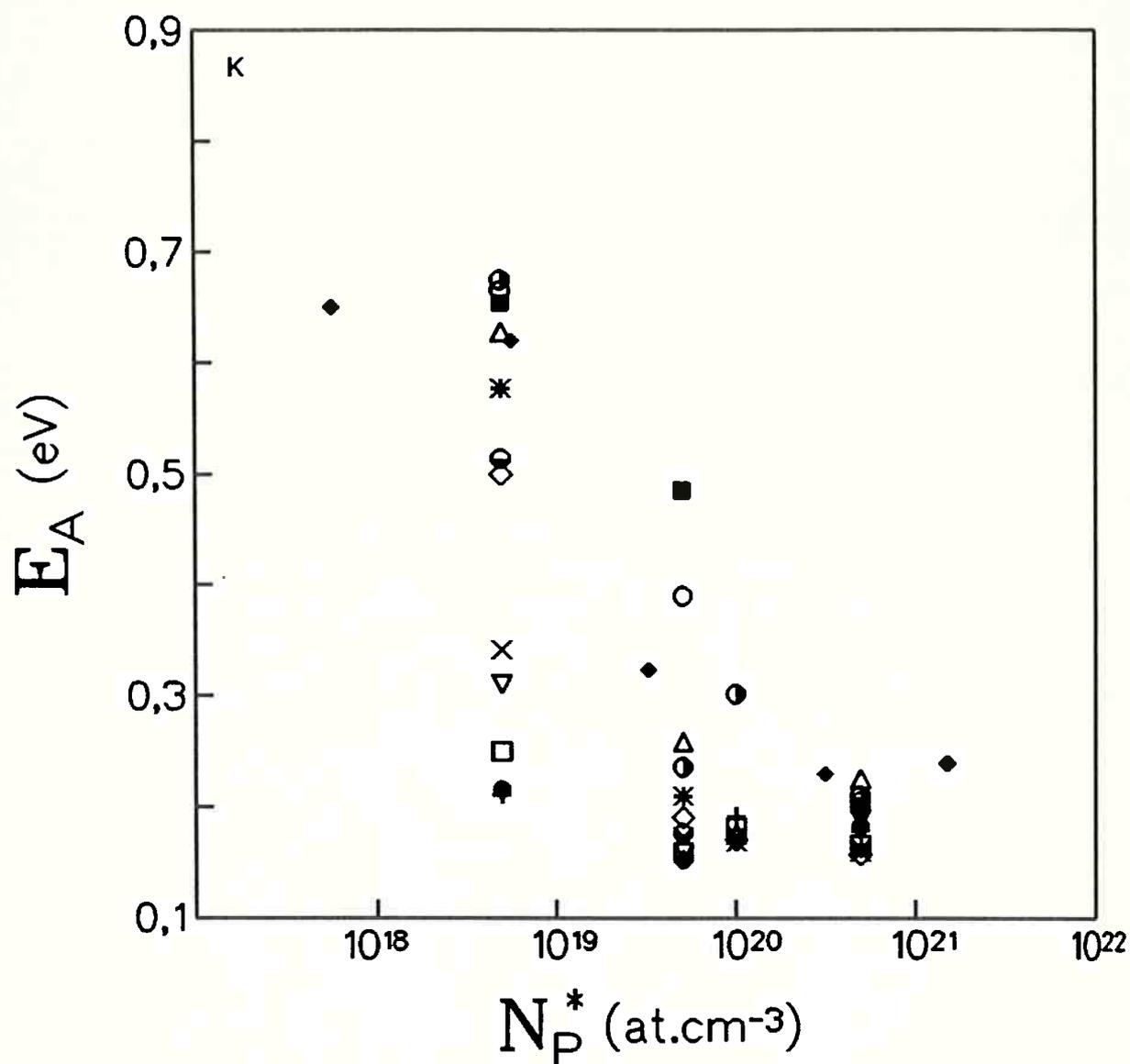


Figura 4.17 - Energia de ativação (E_A) versus concentração de pico (N_P^*), parametrizadas pela temperatura de recozimento (T_{REC}), para implantação de potássio. T_{REC} (°C): (■) 180, (○) 200, (△) 220, (*) 240, (◊) 260, (x) 280, (□) 300, (+) 320, (●) 340, (∇) 360, (○) 380, (○) 400, (◆) fósforo.

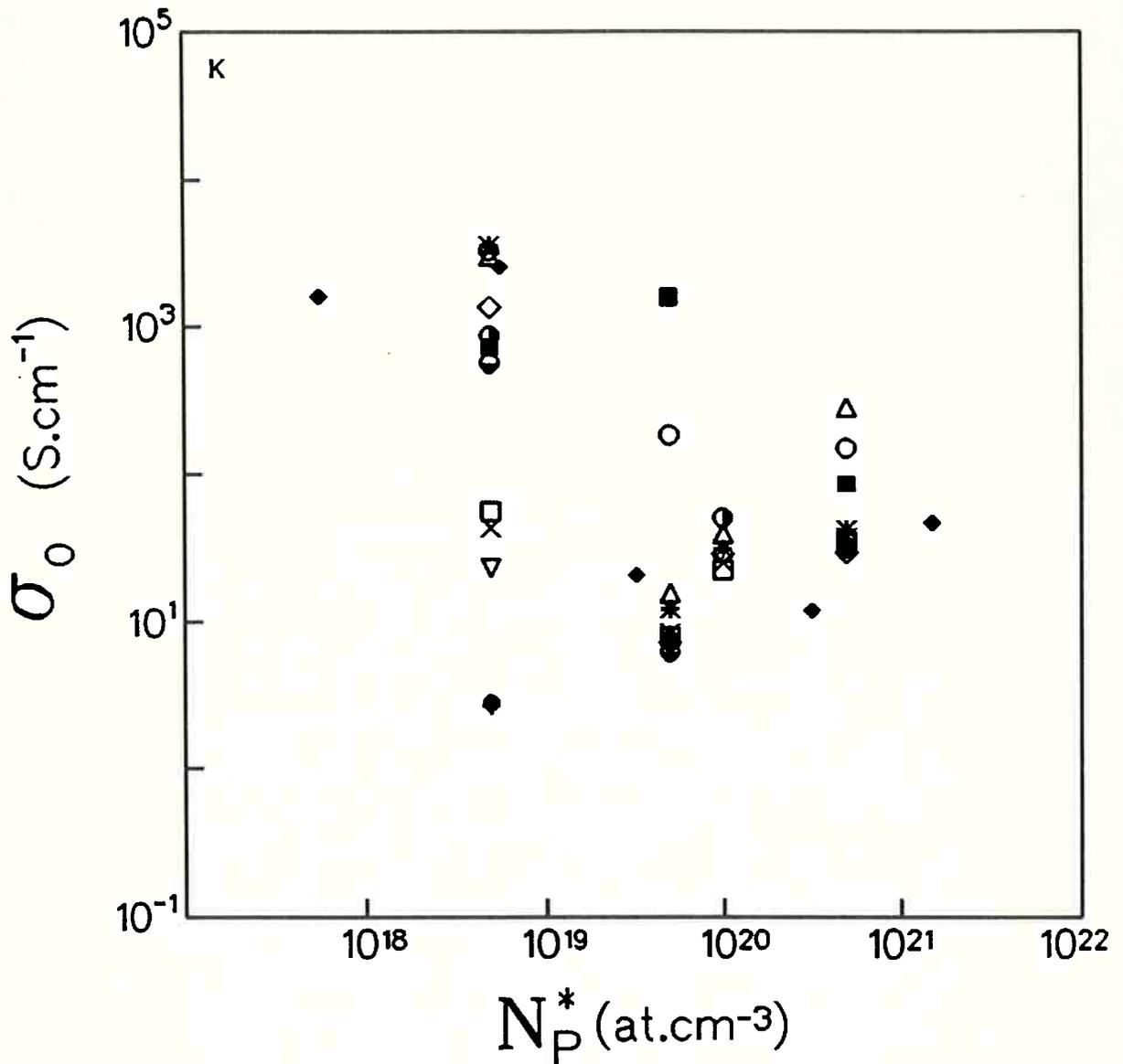


Figura 4.18 - Fator pré-exponencial (σ_0) versus concentração de pico (N_p^*), parametrizadas pela temperatura de recozimento (T_{REC}), para implantação de potássio. T_{REC} ($^{\circ}\text{C}$): (■) 180, (○) 200, (△) 220, (*) 240, (◇) 260, (×) 280, (□) 300, (+) 320, (●) 340, (▽) 360, (○) 380, (○) 400, (◆) fósforo.

4.3 - Implantação iônica de silício em Si-a:H

A fim de separar os efeitos dos danos devido à implantação iônica daqueles devidos à presença de dopantes no material, foram utilizadas amostras não dopadas de Si-a:H implantadas com silício. Deste modo pode-se verificar a influência dos defeitos devido à implantação sobre as características eletro-ópticas independentemente do efeito da dopagem.

O perfil de implantação segue os mesmos critérios das implantações de fósforo e potássio (profundo e homogêneo). As condições de implantação (realizadas no Instituto LAMEL) estão indicadas na tabela 4.3.

TABELA 4.3 - DADOS RELATIVOS À IMPLANTAÇÃO IÔNICA DE SILÍCIO EM PELÍCULAS DE Si-a:H

Energias (keV) \Rightarrow	15	50	120
Concentração (átomos.cm⁻³)	Doses (átomos.cm⁻²)		
8,6 x 10 ¹⁵	1,4 x 10 ¹⁰	5 x 10 ¹⁰	1,2 x 10 ¹¹
6,6 x 10 ¹⁶	1,2 x 10 ¹¹	4 x 10 ¹¹	8 x 10 ¹¹
7 x 10 ¹⁷	1,3 x 10 ¹²	4 x 10 ¹²	1 x 10 ¹³
7 x 10 ¹⁸	1,4 x 10 ¹³	4 x 10 ¹³	1 x 10 ¹⁴
4,3 x 10 ¹⁹	9 x 10 ¹³	2,5 x 10 ¹⁴	6 x 10 ¹⁴
5,9 x 10 ²⁰	1,3 x 10 ¹⁵	3 x 10 ¹⁵	8 x 10 ¹⁵

Nas amostras com as implantações de silício foi repetido o estudo em função de T_{REC} de σ_D , $\eta\mu\tau$, E_A e σ_0 como no caso do fósforo e potássio. Com este estudo desejou-se conhecer qual a temperatura de recozimento que recupera os danos devidos à implantação e portanto, leva as amostras implantadas à situação inicial, anterior à implantação. Para efeito de comparação submeteu-se

uma amostra não dopada aos mesmos tratamentos térmicos realizados nas amostras implantadas com silício.

As figuras 4.19 a 4.22 apresentam os resultados da condutividade no escuro (σ_D), produto $\eta\mu\tau$, energia de ativação (E_A) e fator pré-exponencial da condutividade (σ_0) parametrizados pela concentração de pico (N_p^*) em função da temperatura de recozimento (T_{REC}) para as amostras implantadas com silício conforme os dados da tabela 4.3 e para a amostra não dopada. A figura 4.23 apresenta a variação da razão da fotocondutividade/condutividade no escuro (σ_L/σ_D) em função de T_{REC} . A fotocondutividade foi medida sob iluminação com uma lâmpada de xenônio calibrada em 100 mW.cm^{-2} para o espectro AM 1,5. Tanto σ_L como σ_D , foram medidas a 27°C .

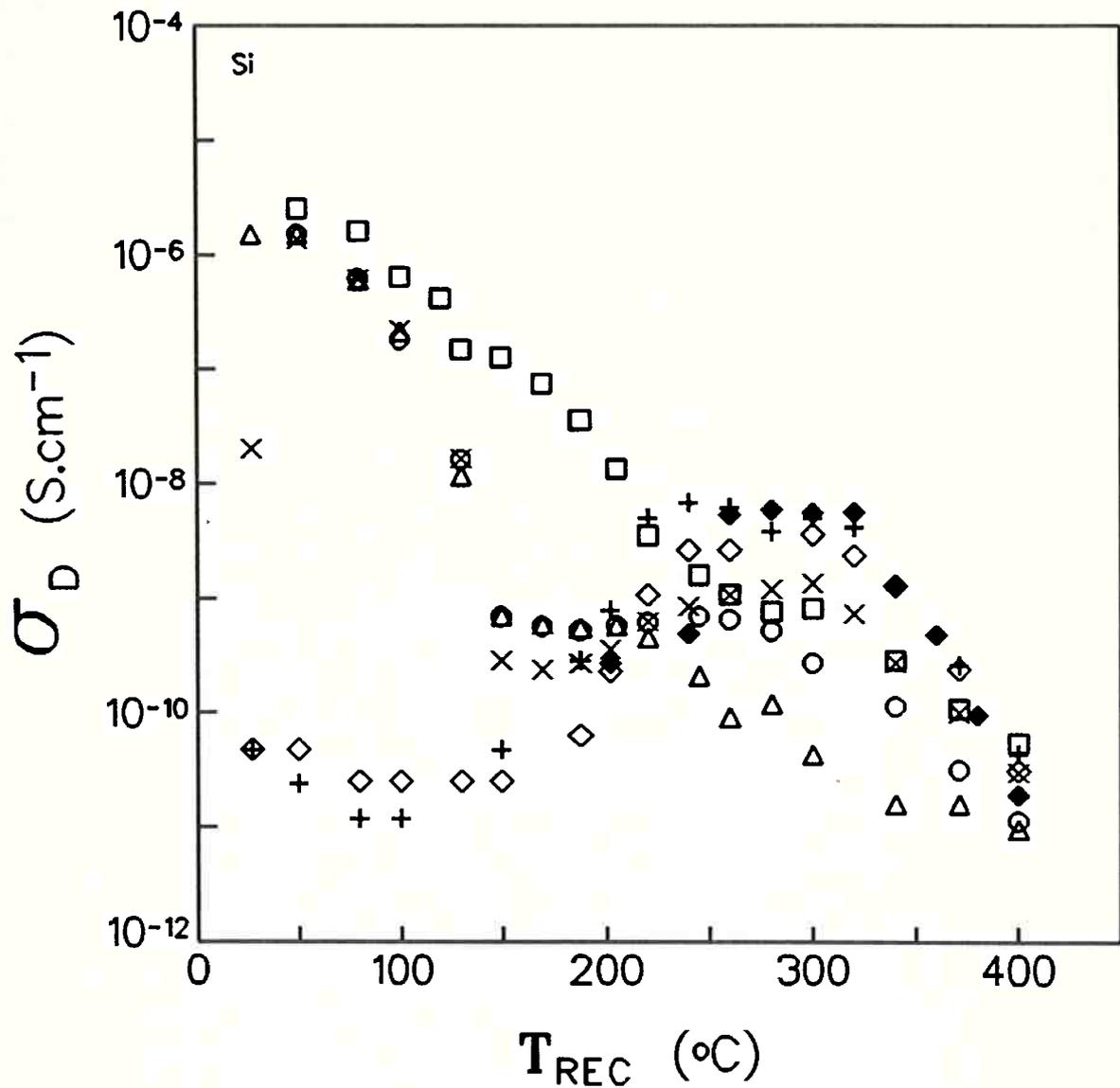


Figura 4.19 - Condutividade no escuro (σ_D) versus temperatura de recozimento (T_{REC}), parametrizada pela concentração de pico (N_p^*), para implantação de silício. N_p^* (átomos.cm⁻³): (+) $8,6 \times 10^{15}$, (\diamond) $6,6 \times 10^{16}$, (X) 7×10^{17} , (Δ) 7×10^{18} , (O) $4,3 \times 10^{19}$, (\square) $5,9 \times 10^{20}$, (\blacklozenge) não implantado.

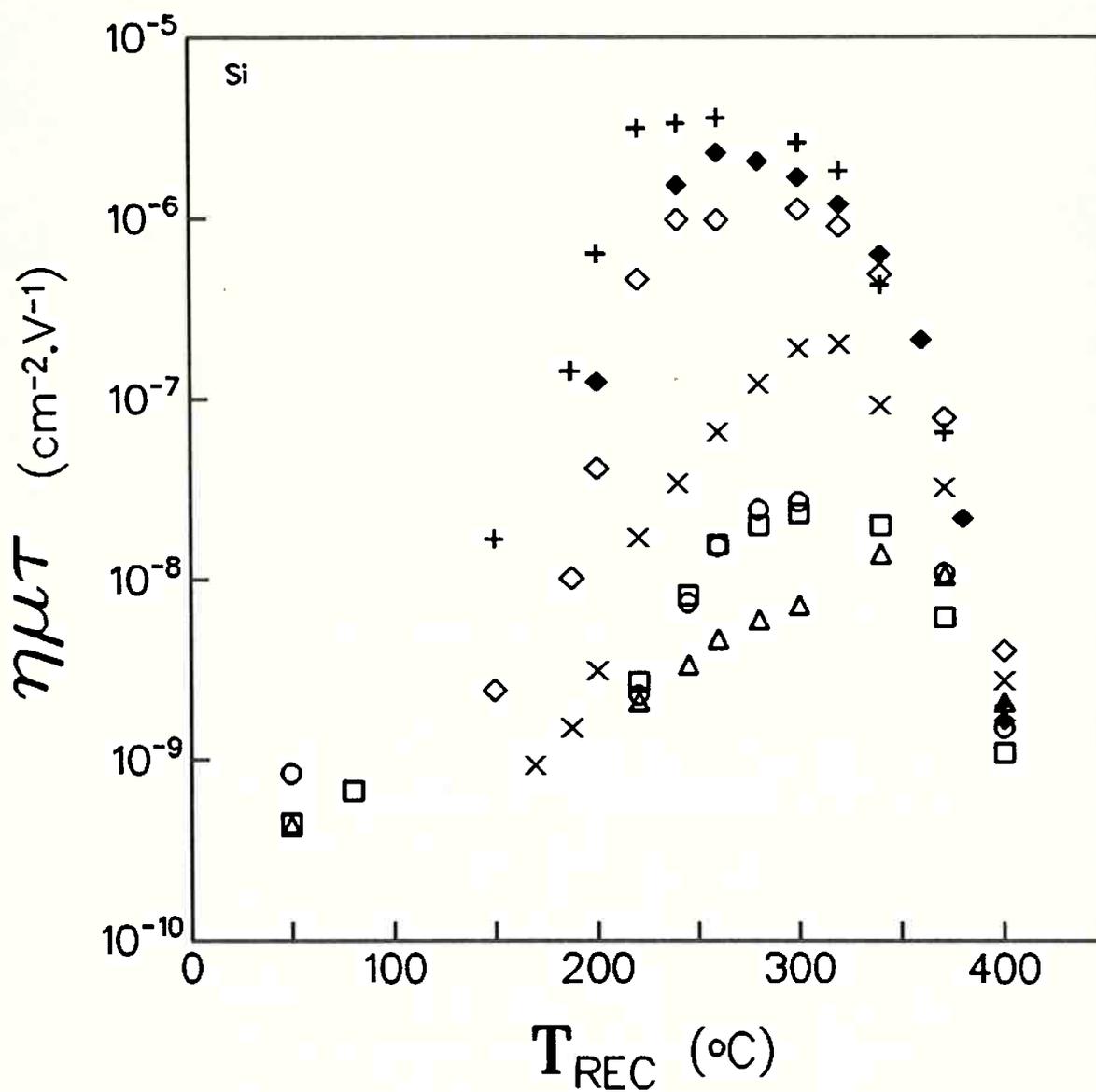


Figura 4.20 - Produto $\eta\mu\tau$ versus temperatura de recozimento (T_{REC}), parametrizada pela concentração de pico (N_p^*), para implantação de silício. N_p^* (átomos. cm^{-3}): (+) $8,6 \times 10^{15}$, (◊) $6,6 \times 10^{16}$, (x) 7×10^{17} , (Δ) 7×10^{18} , (O) $4,3 \times 10^{19}$, (◻) $5,9 \times 10^{20}$, (◆) não implantado.

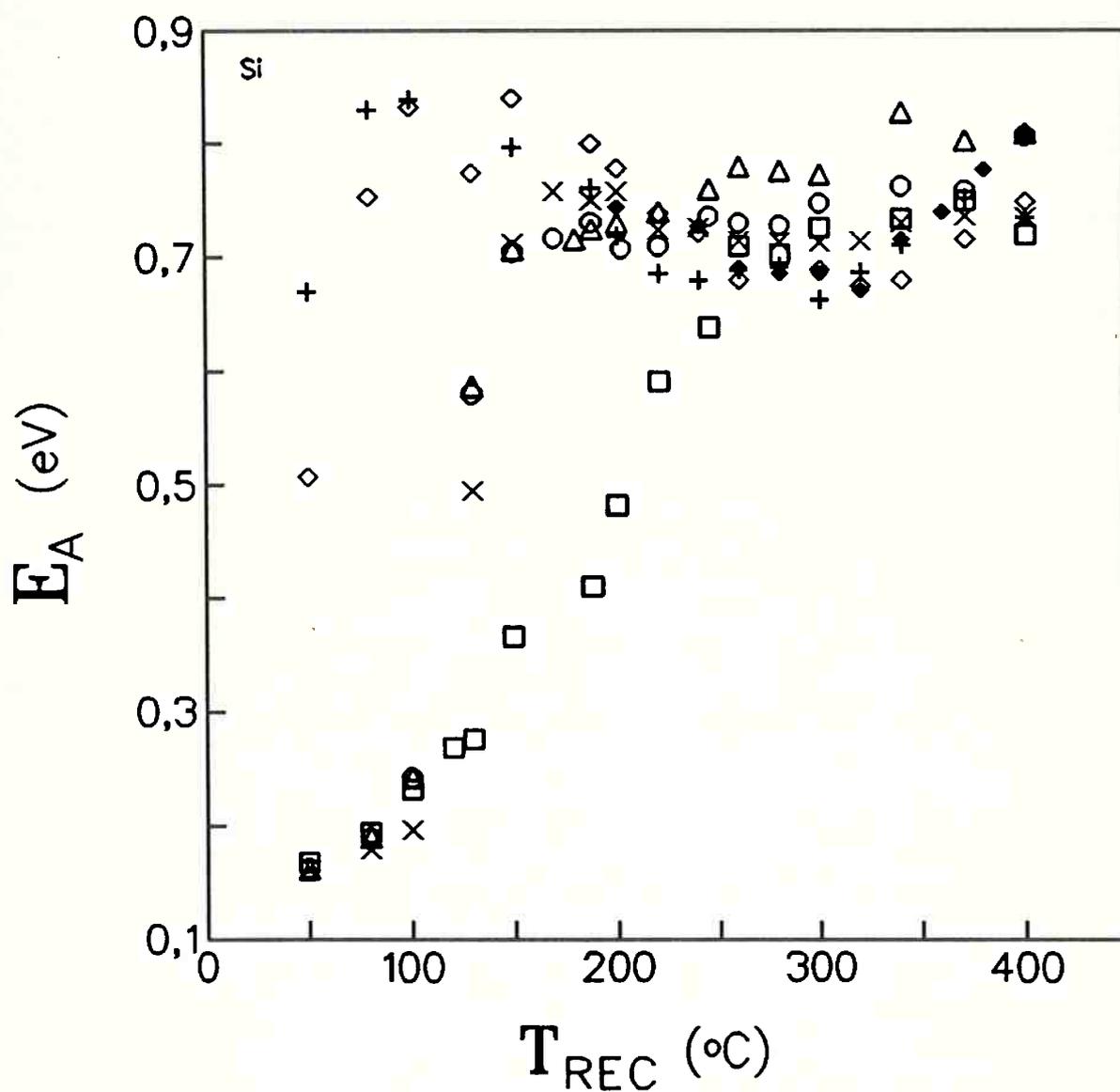


Figura 4.21 - Energia de ativação (E_A) versus temperatura de recozimento (T_{REC}), parametrizada pela concentração de pico (N_p^*), para implantação de silício. N_p^* (átomos.cm⁻³): (+) $8,6 \times 10^{15}$, (◇) $6,6 \times 10^{16}$, (X) 7×10^{17} , (Δ) 7×10^{18} , (O) $4,3 \times 10^{19}$, (□) $5,9 \times 10^{20}$, (◆) não implantado.

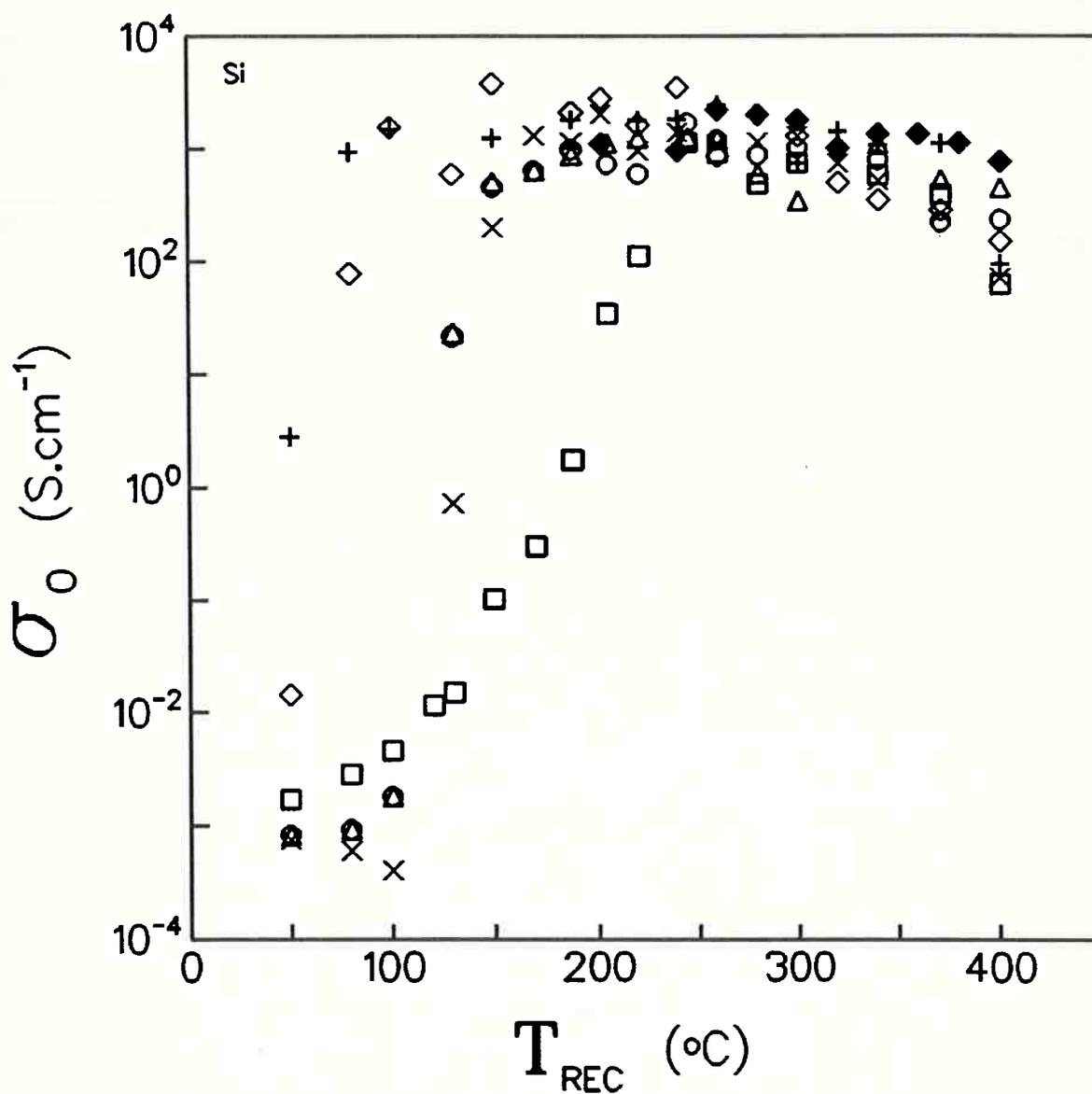


Figura 4.22 - Fator pré-exponencial (σ_0) versus temperatura de recozimento (T_{REC}), parametrizada pela concentração de pico (N_p^*), para implantação de silício. N_p^* (átomos. cm^{-3}): (+) $8,6 \times 10^{15}$, (\diamond) $6,6 \times 10^{16}$, (X) 7×10^{17} , (Δ) 7×10^{18} , (O) $4,3 \times 10^{19}$, (\square) $5,9 \times 10^{20}$, (\blacklozenge) não implantado..

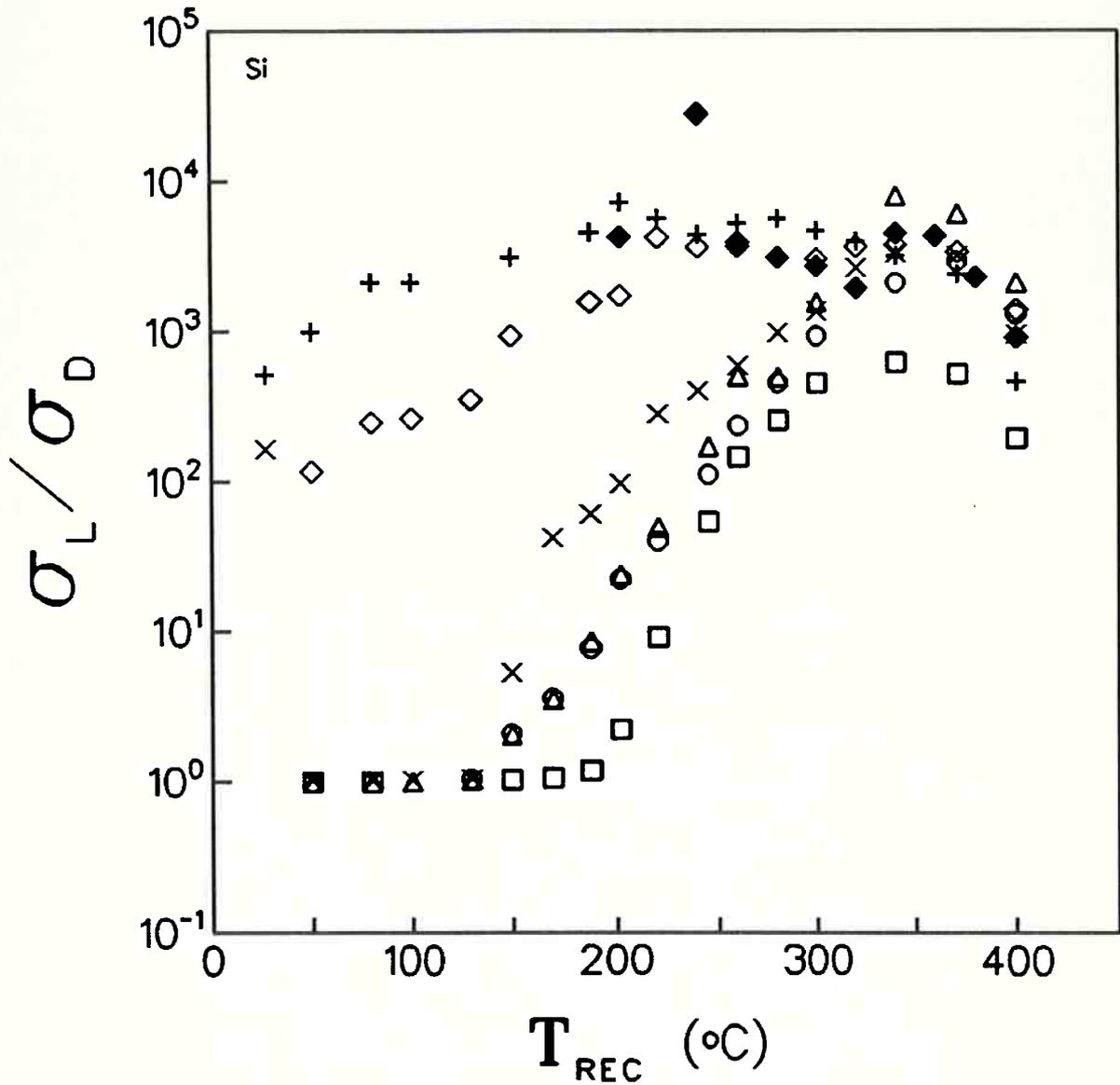


Figura 4.23 - Razão da fotocondutividade/condutividade no escuro (σ_L/σ_D) versus temperatura de recozimento (T_{REC}) para implantações de silício. parametrizada pela concentração de pico (N_p^*), para implantação de silício. N_p^* (átomos. cm^{-3}): (+) $8,6 \times 10^{15}$, (\diamond) $6,6 \times 10^{16}$, (x) 7×10^{17} , (Δ) 7×10^{18} , (O) $4,3 \times 10^{19}$, (\square) $5,9 \times 10^{20}$, (\blacklozenge) não implantado.

CAPÍTULO 5

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são discutidos e analisados os resultados experimentais apresentados no capítulo 4. Algumas figuras do capítulo 4 são reproduzidas (em parte ou completamente) neste capítulo a fim de ajudar na discussão dos resultados

5.1 - Análise das características eletro-ópticas em função da temperatura de recozimento

O aumento dos valores da condutividade no escuro (fig. 4.2), particularmente pronunciado nas amostras com concentrações entre 10^{19} e 10^{20} átomos.cm⁻³, é devido ao deslocamento do nível de Fermi (fig 4.4) induzido pelo processo de recozimento. A figura 5.1 reproduz estes dois gráficos para as concentrações de pico mais significativas (N_p^* (átomos.cm⁻³)): 8×10^{16} ; $5,7 \times 10^{18}$; $3,2 \times 10^{19}$; $3,2 \times 10^{20}$ e $1,5 \times 10^{21}$.

Para as N_p^* abaixo de 5×10^{17} átomos.cm⁻³ (figuras 4.2 e 4.4), a condutividade no escuro e a energia de ativação praticamente não variam em decorrência do baixo nível de dopagem.

Para concentrações de dopantes em torno de 10^{19} átomos.cm⁻³ ocorre a maior variação das características elétricas em função da temperatura de recozimento.

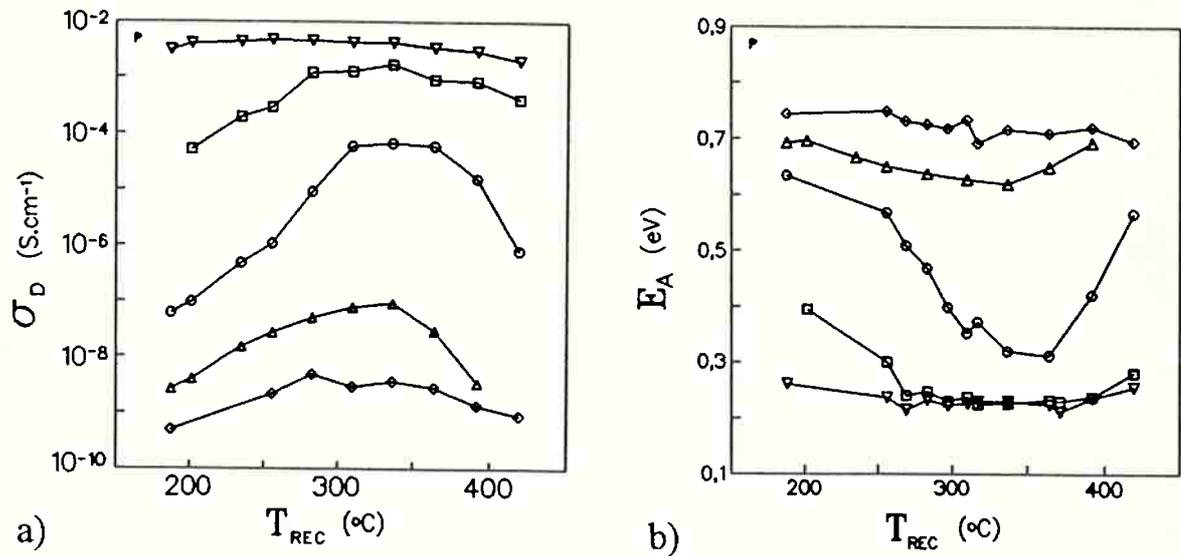


Figura 5.1 - Condutividade no escuro (a) e Energia de Ativação (b) versus temperatura de recozimento (T_{REC}) parametrizada pela concentração de pico (N_p^*) para implantação de **fósforo**. N_p^* (átomos.cm⁻³): (\diamond) 8×10^{16} , (Δ) $5,7 \times 10^{18}$, (O) $3,2 \times 10^{19}$, (\square) $3,2 \times 10^{20}$, (∇) $1,5 \times 10^{21}$ (dados obtidos das figuras 4.4 e 4.5)

O deslocamento do nível de Fermi pode ser confirmado pela figura 5.2, onde os dados de σ_0 e E_A das figuras 4.5 e 4.4, respectivamente, foram aplicados à relação de Meyer-Nelder [35]. Para efeito de comparação, acrescentamos nesta figura uma curva de σ_0 versus E_A obtida pela equação (5.1) conforme a referência [53]:

$$\sigma_0 = \sigma_{00} \exp(E_A/kT_{00}) \quad (5.1)$$

com $\sigma_{00} = 0,15$ S e $T_{00} = 680$ K.

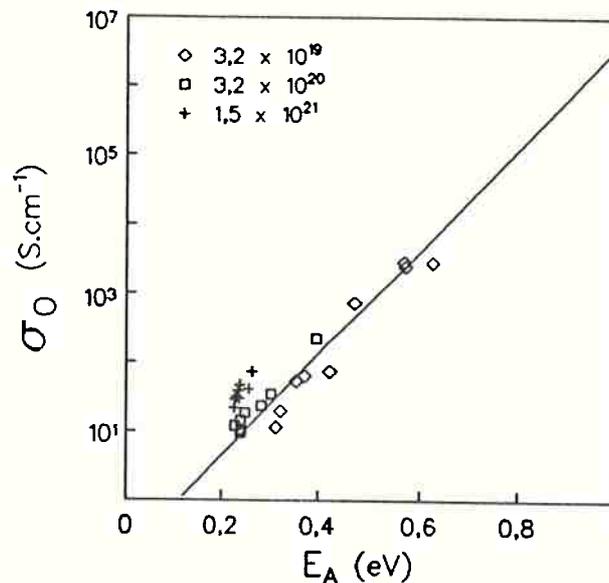


Figura 5.2 - Gráfico da relação de Meyer-Nelder (equação (5.1)): fator pré-exponencial (σ_0) versus energia de ativação (E_A) para amostras implantadas com diferentes concentrações de fósforo e diferentes temperaturas de recozimento entre 180°C e 420°C (dados obtidos das figuras 4.4 e 4.5)

É interessante notar que o produto $\eta\mu\tau$ apresenta uma tendência semelhante ao de σ_D (figuras 4.2 e 4.3, reproduzidas em parte na figura 5.3), ou seja, apresenta um valor máximo entre 300°C e 350°C. Isto ocorre porque está-se medindo em σ_D uma condutividade secundária (ou seja, em regime ôhmico) e portanto, a mobilidade dos portadores aqui considerada é a mesma que aparece na expressão do fator pré-exponencial da condutividade no escuro no estado estacionário:

$$\sigma_0 = e N_C \mu_C \exp(\delta/k) \quad (5.2)$$

sendo N_C a densidade de estados na banda de condução, μ_C a mobilidade dos portadores na banda de condução, δ o coeficiente linear de temperatura e k a constante de Boltzmann. Este argumento nos leva à conclusão de que o aumento

do produto $\eta\mu\tau$ com a temperatura de recozimento é devido ao tempo de recombinação dos elétrons τ_n^r e não à mobilidade. Por isso, neste caso, o aumento no tempo de recombinação está ligado a uma diminuição dos centros de recombinação (isto é, de armadilhas profundas).

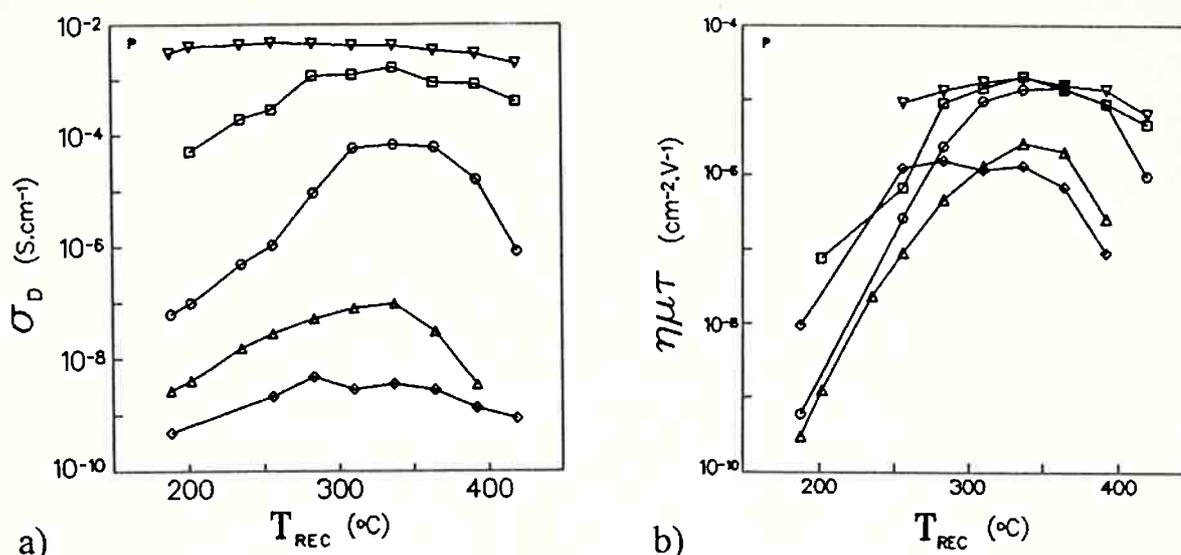


Figura 5.3 - Condutividade no escuro (a) e produto $\eta\mu\tau$ (b) versus temperatura de recozimento (T_{REC}) parametrizada pela concentração de pico (N_p^*) para implantação de fósforo. N_p^* (átomos.cm⁻³): (◇) 8 × 10¹⁶, (Δ) 5,7 × 10¹⁸, (O) 3,2 × 10¹⁹, (□) 3,2 × 10²⁰, (▽) 1,5 × 10²¹ (conforme as figuras 4.2 e 4.3)

Uma etapa importante do presente trabalho é estabelecer qual é a melhor T_{REC} para uma dada concentração de dopantes. Para buscar esta resposta utilizaram-se amostras com implantações de dopante substitucional (fósforo) e intersticial (potássio). Foram analisadas cada faixa de concentração de dopantes.

As curvas de condutividade no escuro nas amostras com altas concentrações de dopantes ($> 1 \times 10^{21}$ átomos.cm⁻³, figura 5.3) apresentam-se muito próximas ao seu valor máximo já a temperaturas de recozimento baixas

como 200°C. Como pode ser visto na figura 4.2 (e 5.3), a máxima condutividade foi obtida a 250°C mas, muito pouco diferente da obtida a 200°C. Neste caso a T_{REC} que leva à máxima condutividade praticamente coincide com a temperatura na qual a amostra foi depositada, 260°C. Esta faixa de concentração de dopantes foi estudada por Kalbitzer *et al.* [11] em 1980 e as conclusões obtidas sobre a melhor temperatura de recozimento para amostras implantadas são utilizadas até hoje. Kalbitzer conclui neste trabalho que a melhor temperatura de recozimento (do ponto de vista da condutividade) para amostras implantadas é a mesma na qual a amostra foi depositada. É importante realçar, mais uma vez, que tal conclusão foi obtida analisando-se amostras altamente dopadas ($\geq 1 \times 10^{20}$ átomos.cm⁻¹). De menor importância, mas também digno de nota, foi o fato do recozimento ter sido feito durante a implantação e não após, como no caso deste trabalho. Não se espera nenhuma diferença devido a este fato.

A figura 5.4 apresenta dois gráficos (extraídos de [11]) de σ_D versus T_I , onde T_I é a temperatura de recozimento durante a implantação. A temperatura de deposição da película de Si-a:H não dopado é representada por T_d . Da figura 5.4 (a) pode-se concluir que a melhor temperatura de recozimento (T_{REC}) após a implantação iônica é cerca de 260°C. A figura 5.4 (b) mostra duas amostras depositadas a temperaturas diferentes e que apresentam a melhor temperatura de recozimento correspondente às respectivas temperaturas de deposição.

Neste trabalho tentou-se reproduzir as curvas da figura 5.4 levando em consideração a evolução do entendimento sobre o assunto (tal como o efeito da espessura, hidrogenação, etc..) e, ampliar a faixa analisada de concentração de dopantes.

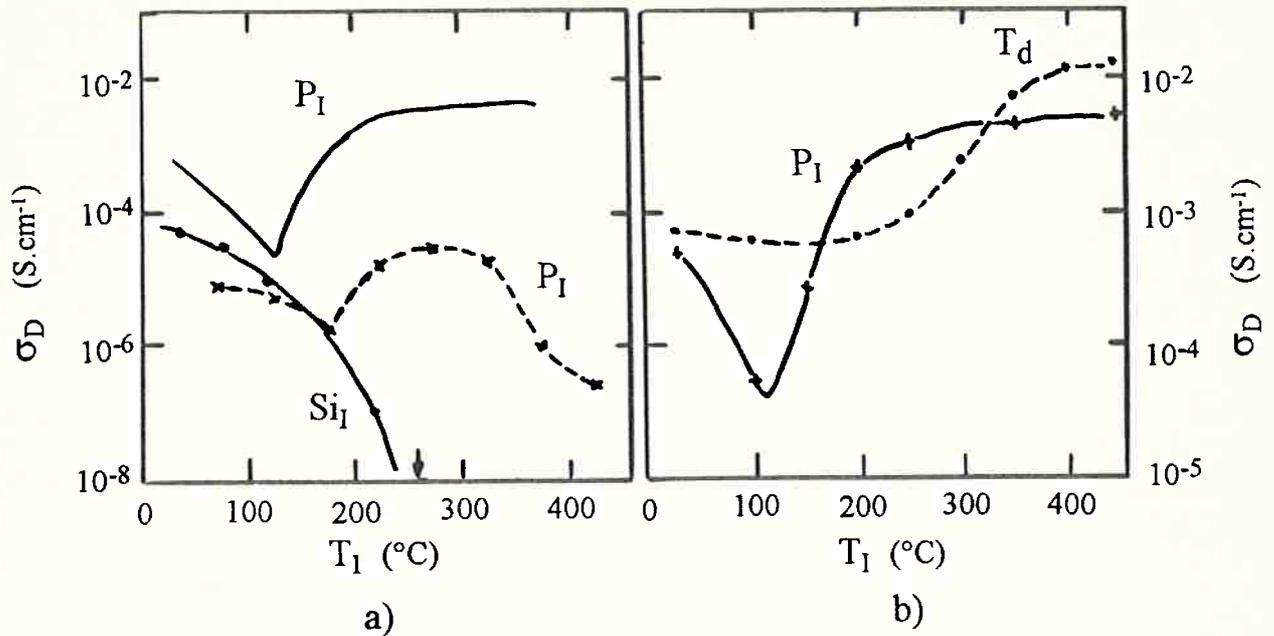


Figura 5.4 - Dependência de σ_D versus T_I : (a) P_I e Si_I implantados com 10^{21} átomos. cm^{-3} , P_I (curva tracejada), implantado com 1×10^{20} átomos. cm^{-3} . Todas as amostras de Si-a:H foram depositadas a $T_d = 250^{\circ}C$. (b) Curvas P_I para amostras depositadas a $T_d = 250^{\circ}C$ e $T_d = 400^{\circ}C$ (---), mostrando que a temperatura de recozimento ótima é atingida quando $T_I \approx T_d$. [11].

As figuras 4.6 a 4.9 evidenciam a grande dependência das grandezas medidas com a temperatura de recozimento, para concentrações de pico entre 1×10^{17} e 1×10^{20} átomos. cm^{-3} . Tal dependência torna-se muito pequena para concentrações em torno de 1×10^{21} átomos. cm^{-3} . Pode-se dizer, portanto, que é muito difícil tirar conclusões para uma ampla faixa de valores de concentração de dopantes analisando-se somente as concentrações mais altas.

As curvas apresentadas nas figuras 4.11 a 4.18 relativas às implantações iônicas de potássio, mostram uma tendência similar às curvas correspondentes às implantações de fósforo. Em particular, para valores de concentração baixos (5×10^{18} átomos. cm^{-3}) ou intermediários (5×10^{19} átomos. cm^{-3}), tanto a condutividade no escuro como o produto $\eta\mu\tau$ atingem um máximo aproximadamente à mesma temperatura de $340^{\circ}C$.

Para concentrações mais altas, tanto o máximo da condutividade no escuro (figura 4.11) como o máximo do produto $\eta\mu\tau$ (figura 4.12) ocorrem a cerca 250°C, mostrando que para a faixa de altos valores de concentração de pico, o melhor recozimento das armadilhas profundas ocorre em torno desta temperatura mais baixa, que por sua vez é próxima à temperatura de deposição da película não dopada (260°C). Este resultado está de acordo com o trabalho de Kalbitzer *et al.* [11] e, como já mencionado, continua válido quando é utilizada uma amostra depositada a 400°C. Ou seja, a melhor temperatura de recozimento para esta amostra foi próxima à sua temperatura de deposição, 400°C. Quando esta conclusão é utilizada para a escolha da temperatura de recozimento de amostras implantadas com concentrações de pico não tão altas ($\leq 1 \times 10^{20}$ átomos.cm⁻³), não se consegue obter a máxima condutividade.

Como exemplo tem-se os resultados apresentados por Galloni *et al.* [16], em que todas as amostras estudadas, de baixas à altas concentrações de dopantes, sofreram recozimento a 260°C, a temperatura de deposição das películas de Si-a:H não dopadas utilizadas (Figura 5.5). Quando tentou-se aplicar um modelo teórico para ajustar os dados experimentais, tornou-se difícil obter uma mesma curva teórica que resultasse em um bom ajuste tanto para baixa como para alta concentração de dopantes. A figura 5.6 apresenta o mesmo tipo de modelamento utilizado em [16], mas comparado com os valores máximos de condutividade no escuro (tomados das curvas da figura 4.2) e com a condutividade após um recozimento de 260°C (a temperatura de deposição da película de Si-a:H). A maioria dos processos de implantação com fósforo atinge a máxima condutividade após o recozimento a 340°C. Comparando-se os dados referentes às implantações de fósforo recozidas a 260°C e a 340°C, verifica-se que nenhuma das duas temperaturas apresenta um ajuste satisfatório entre os dados experimentais e o modelo. Os valores relativos a 340°C, entretanto, apresentam um erro menor relativamente ao modelo utilizado.

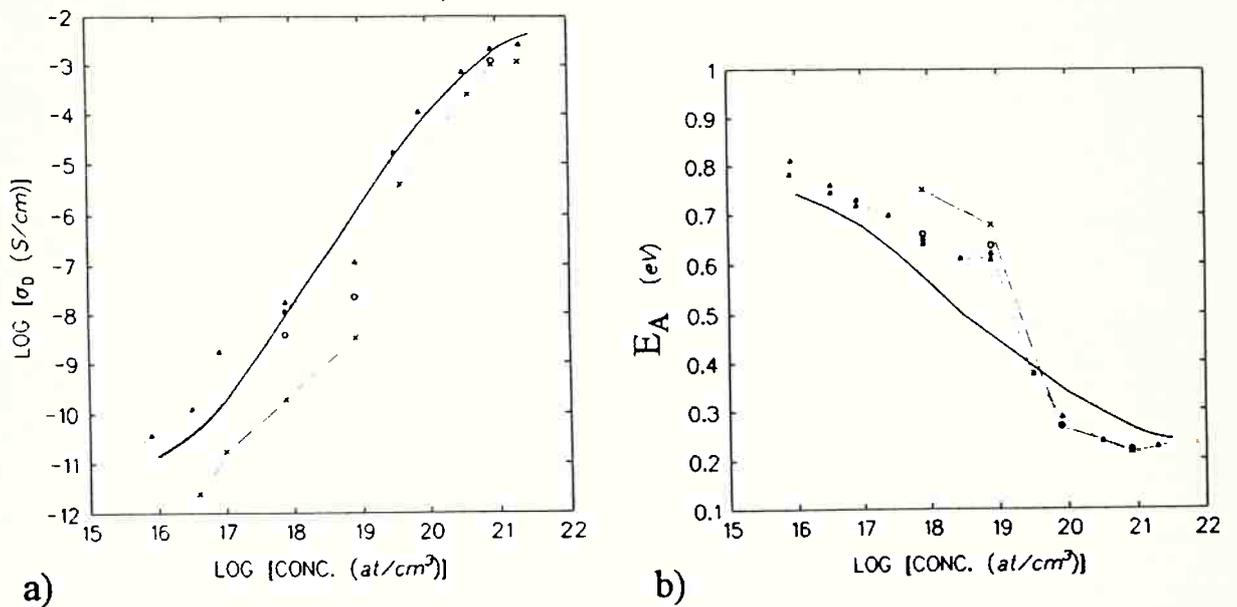


Figura 5.5 - Condutividade no escuro (a) e energia de ativação (b) versus concentração de fósforo implantado e posteriormente recozido a 260°C por 1 hora (- - Δ - -). O modelamento teórico é apresentado pela linha contínua. Os outros dados são referentes à pós hidrogenações [16].

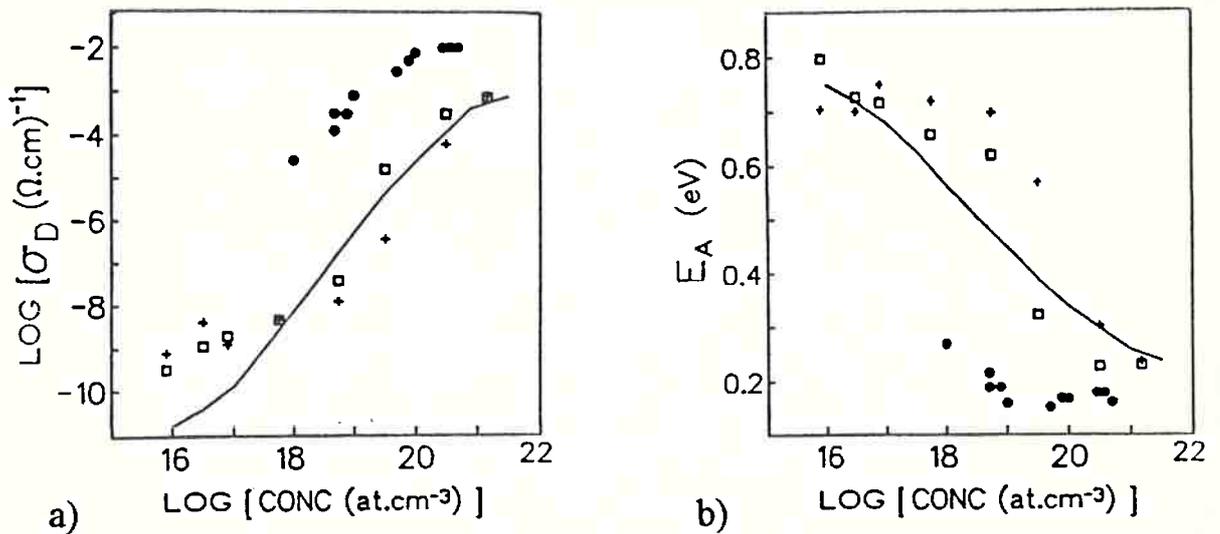


Figura 5.6 - Condutividade no escuro (a) e energia de ativação (b) versus concentração de fósforo na melhor temperatura de recozimento (\square) e a 260°C (+). O modelo teórico semelhante ao da figura acima, também foi incluído. Os outros dados são referentes ao potássio (\bullet) [21].

5.2 - Comparação entre as implantações de fósforo, potássio e silício.

Amostras dopadas com baixa concentração de silício ($N_p^* < 6,6 \times 10^{16}$ átomos.cm⁻³) mostram uma baixa condutividade quando medidas após o recozimento inicial de 50°C devido ao domínio da condução por "hopping", como pode ser verificado pelo baixo valor de $\sigma_0 \approx 10^{-2}$ S.cm⁻¹. Aumentando a temperatura de recozimento para 150°C, σ_0 aumenta para valores entre 10^{-2} e 10^2 S.cm⁻¹ e E_A para valores entre 0,75 e 0,85 eV, com uma correspondente leve diminuição de σ_D , indicando uma condutividade por estados estendidos combinada com um moderado efeito de compensação de danos de radiação. Entre 200°C e 350°C, tanto σ_0 como $\eta\mu\tau$ atingem valores próximos àqueles da amostra não implantada e segue a partir daí a tendência apresentada por esta amostra para temperaturas mais altas.

Amostras implantadas a doses intermediárias ou altas ($N_p^* \geq 7 \times 10^{17}$ átomos.cm⁻³) mostram, depois do recozimento inicial de 50°C, uma alta condutividade no escuro com baixa energia de ativação e também, valores muito baixos do fator pré-exponencial ($\sigma_0 \approx 10^{-3}$ S.cm⁻¹) indicando que esta alta condutividade é do tipo "hopping". Recozendo a temperaturas mais altas (100°C a 150°C) σ_0 e E_A assumem valores típicos para a condução por estados estendidos, mas σ_D diminui monotonicamente. Entretanto, a existência de um pico em $\eta\mu\tau$ mostra que a máxima recuperação possível dos danos de radiação é atingida depois de um recozimento entre 250°C e 350°C. Para este valor de pico, o produto $\eta\mu\tau$ para as implantações acima de $N_p^* = 7 \times 10^{18}$ átomos.cm⁻³ permanece cerca de duas ordens de grandeza menor do que no caso das baixas doses implantadas, mostrando a presença de um maior grau de desordem residual.

Em todas as amostras dopadas discutidas neste ítem, atribui-se o baixo valor de $\eta\mu\tau$ ao tempo de recombinação dos elétrons τ_n^r , que é baixo, presumivelmente devido a uma alta densidade de ligações insatisfeitas.

Para efeito de comparação foi incluída uma amostra não dopada nos gráficos de implantação de silício. Esta amostra foi depositada a 200°C e pode ser visto que, pelo recozimento a temperaturas crescentes entre 250°C e 300°C, que tanto σ_D como $\eta\mu\tau$ aumentam ligeiramente. Continuando a aumentar a temperatura, as características elétricas degradam-se para todas as amostras, tanto a não implantada como a implantada com silício ou dopada com fóstoro ou potássio. Esta degradação pode ser atribuída à evolução de hidrogênio que começa a ocorrer na faixa de 350°C a 400°C. A figura 4.26 foi retirada do trabalho de Beyer [54] e mostra a evolução do hidrogênio em função da temperatura para películas dopadas (via fase gasosa) depositadas a 40°C (a) e 300°C (b). Para comparação foi acrescentada em cada gráfico uma curva correspondente a uma amostra não dopada depositada à mesma temperatura.

Para as duas temperaturas de deposição apresentadas nas figuras 5.7 (a) e (b), as curvas de evolução do hidrogênio em função da temperatura para o material dopado tipo n apresentam um andamento semelhante àquela do material não dopado, mas deslocada para a esquerda desta. Ou seja, no material tipo n, a evolução do hidrogênio inicia-se ligeiramente antes que no material não dopado.

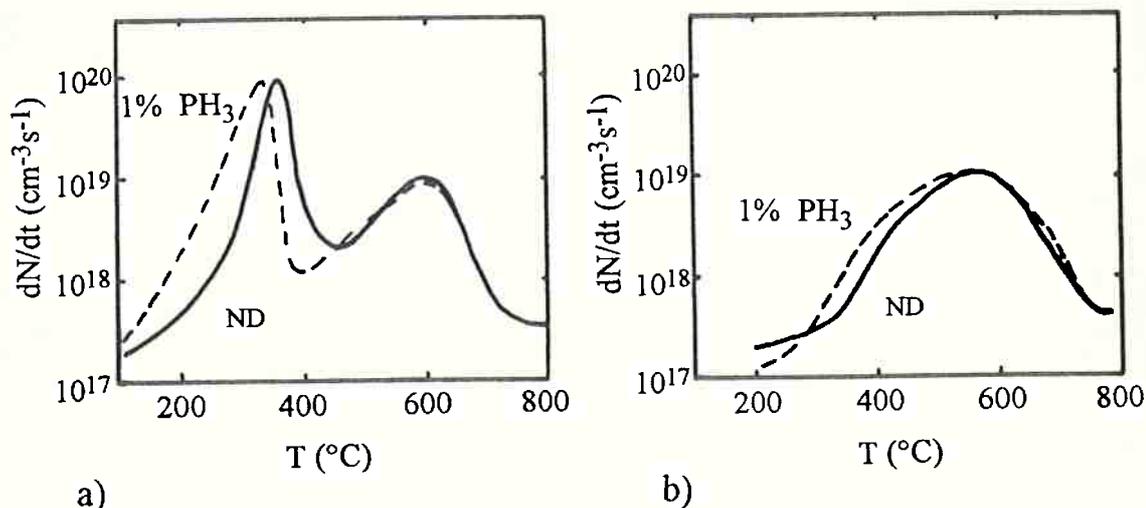


Figura 5.7 - Taxa de evolução de hidrogênio versus temperatura para amostras de Si-a:H dopado e não dopado (ND) e temperatura de deposição (T_d) igual a: (a) 40°C e (b) 300°C [54].

O primeiro pico ($\sim 350^\circ\text{C}$) da figura 5.7 (a) é atribuído à evolução do hidrogênio presente na película na forma Si-H_2 . O segundo pico ($\sim 600^\circ\text{C}$) da figura 5.7 (a), agora também presente na figura 5.7 (b) são atribuídos ao hidrogênio na forma Si-H . O Si-a:H utilizado neste trabalho foi depositado a $250^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ e portanto, é semelhante ao material correspondente à figura 5.7 (b). Considerando-se esta última figura pode-se verificar que de 350°C a 400°C a taxa de evolução de hidrogênio aumenta de uma ordem de grandeza. Portanto, para o material utilizado neste estudo, existe considerável evolução de hidrogênio já a partir de 350°C , à qual é atribuída a diminuição da condutividade.

Para confirmar esta hipótese, uma amostra dopada com fósforo com $N_p^* = 3,2 \times 10^{19}$ átomos. cm^{-3} e degradada por recozimento a 400°C foi re-hidrogenada por implantação iônica a baixa energia (600 eV) usando uma fonte iônica do tipo Kaufmann com a amostra mantida a 250°C [16, 55 e 56]. Como resultado obteve-se que todas as características elétricas retornaram aos valores

que possuíam depois do recozimento a 370°C. Como pode ser verificado na figura 4.2, estes valores são muito próximos aos valores máximos obtidos para esta dose implantada.

A figura 5.8 apresenta um estudo da influência da temperatura de deposição da película de Si-a:H sobre o valor da temperatura de recozimento que proporciona o máximo valor da condutividade no escuro. Para este estudo implantou-se, em Bologna, simultaneamente a mesma dose de fósforo sobre substratos de Si-a:H depositados, no reator do Istituto CNR/LAMEL, sob condições semelhantes variando-se somente a temperatura de deposição. As temperaturas de deposição analisadas foram 194°C, 250°C e 300°C, visto ser esta a faixa de valores que propicia as melhores características elétricas da película de Si-a:H. A dose implantada foi a correspondente à concentração de pico de $3,2 \times 10^{19}$ átomos.cm⁻³ (ver a tabela 4.1) por apresentar a maior variação da condutividade com a temperatura de recozimento (ver figura 4.2).

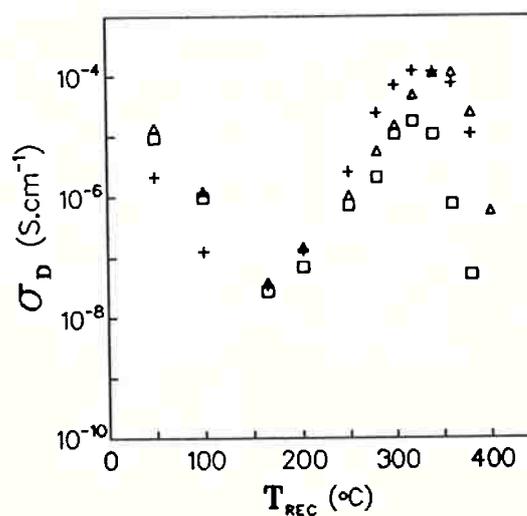


Figura 5.8 - Condutividade no escuro versus temperatura de recozimento para amostras depositadas a 194°C (+), 250°C (Δ) e 300°C (□) e implantadas com a mesma concentração de fósforo de $3,2 \times 10^{19}$ átomos.cm⁻³.

Da figura 5.8 pode-se concluir que a temperatura de recozimento que proporciona a máxima condutividade não depende da temperatura de deposição, dentro da faixa de temperatura analisada.

As figuras 5.9 a 5.12 apresentam as curvas de σ_D , σ_0 , E_A e $\eta\mu\tau$ versus a concentração de pico (N_p^*) para os dopantes fósforo e potássio. Para a construção destes gráficos foi escolhida a temperatura de recozimento que proporcionava a maior condutividade. Esta temperatura foi de 340°C na maioria dos casos, exceto para concentração mais alta de potássio (5×10^{20} at.cm⁻³), para a qual o melhor recozimento foi obtido a 240°C. Para efeito de comparação, foram acrescentados os valores para as implantações de fósforo recozidas a 260°C. Este dados foram retirados dos gráficos 4.8 a 4.11 e dos gráficos 4.17 a 4.20 do capítulo 4.

A descontinuidade dos dados experimentais, que pode ser vista claramente nas figuras 5.9 a 5.11, sugere a ocorrência de uma abrupta mudança estrutural após a implantação para concentrações entre 10^{18} e 10^{19} at.cm⁻³, como anteriormente observado por Müller e LeComber [1.12]. Esta mudança estrutural poderia ser causada para uma variação abrupta da fração eletricamente ativa dos dopantes.

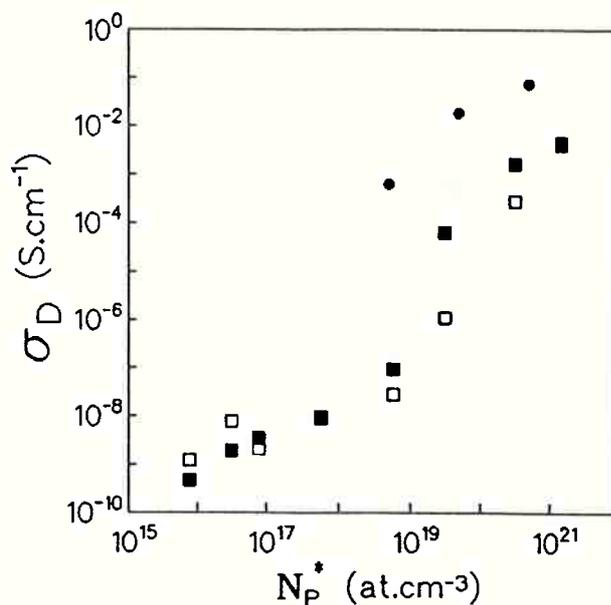


Figura 5.9 - Condutividade no escuro (σ_D) versus concentração de pico (N_p^*) para amostras implantadas com fósforo (■) e potássio (●) depois de recozimento a 340°C. Os (□) são dados de amostras implantadas com fósforo e recozidas a 260°C.

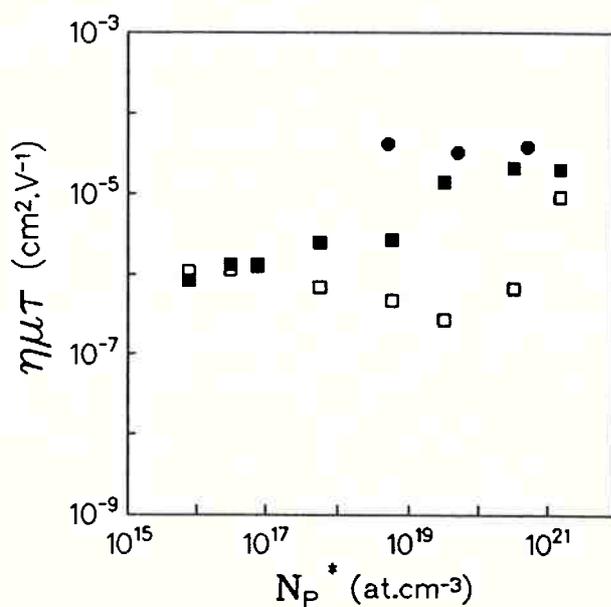


Figura 5.10 - Produto $\eta\mu\tau$ versus concentração de pico (N_p^*) para amostras implantadas com fósforo (■) e potássio (●) depois de recozimento a 340°C. Os (□) são dados de amostras implantadas com fósforo e recozidas a 260°C.

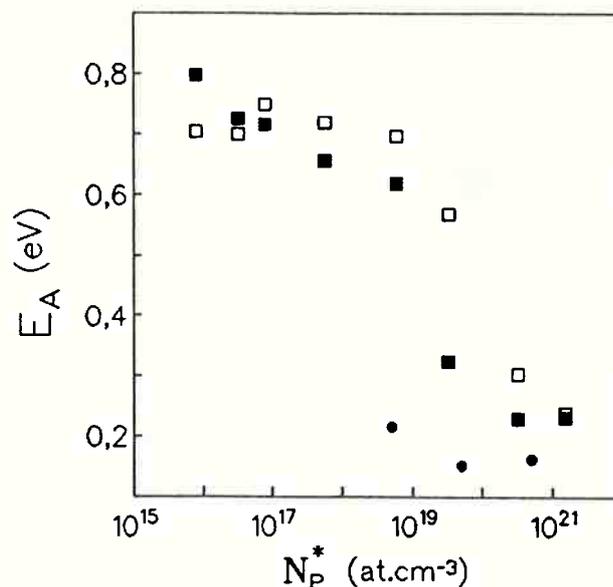


Figura 5.11 - Energia de ativação (E_A) versus concentração de pico (N_P^*) para amostras implantadas com fósforo (■) e potássio (●) depois de recozimento a 340°C. Os (□) são dados de amostras implantadas com fósforo e recozidas a 260°C.

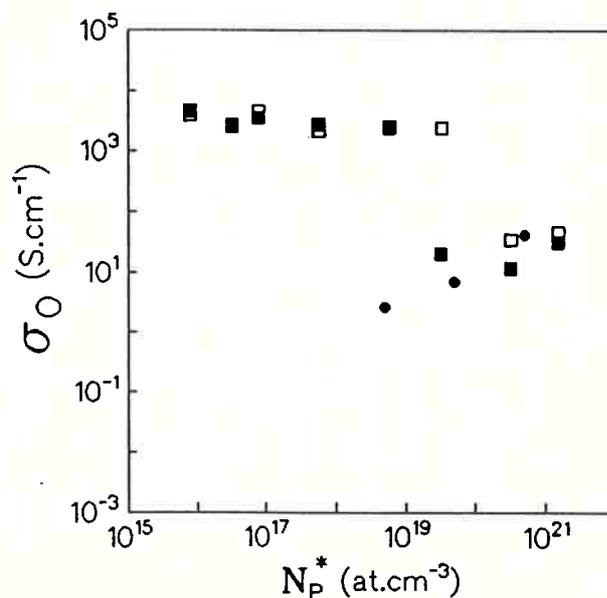


Figura 5.12 - Fator pré-exponencial (σ_0) versus concentração de pico (N_P^*) para amostras implantadas com fósforo (■) e potássio (●) depois de recozimento a 340°C. Os (□) são dados de amostras implantadas com fósforo e recozidas a 260°C.

As figuras 5.9 a 5.12 e a figura 4.26 deixam claro que a temperatura de recozimento (após a implantação) que maximiza os valores da condutividade no escuro encontra-se em torno de 340°C e independe da temperatura de deposição da película de Si-a:H.

Esta temperatura apresenta-se como a ideal tanto para um dopante substitucional (fósforo) como intersticial (potássio). Este fato induz à conclusão de que a natureza amorfa do material implantado seja o fator condicionante da melhor condição de recozimento e não o tipo do dopante. Esta conclusão encontra um paralelo no caso do silício monocristalino, em que implantações que resultam em amorfização da região implantada são mais facilmente recozidas, em termos do orçamento térmico, do que implantações não amorfizantes, devido à possibilidade de ocorrer a chamada epitaxia em fase sólida.

Note-se também que, para valores de concentração comparáveis de fósforo e potássio (figuras 4.2 a 4.5 e figuras 4.11 a 4.14), a máxima condutividade é duas a quatro ordens de grandeza maior no caso do potássio. Esta observação é de grande importância para dispositivos em que se torna crucial a existência de bons contatos no silício amorfo.

Esta maior eficiência de dopagem dos alcalinos, como já notava Kalbitzer [11], tem a vantagem de proporcionar para uma mesma condutividade obtida pela implantação de fósforo, um dano menor, visto que, será necessário uma dose menor de potássio para atingir a mesma condutividade.

Cada íon implantado, pela colisão com os átomos do silício amorfo forma, como é bem conhecido, uma cascata de colisões secundárias que, no caso do silício incidindo em uma matriz de silício, envolve alguns poucos deslocamentos atômicos, cuja densidade é, aproximadamente, independente da energia inicial do íon. Os íons de fósforo comportam-se de modo semelhante ao de silício devido às massas serem similares. Íons de potássio, que possuem uma massa ligeiramente maior, produzirão uma cascata de deslocamento um pouco maior [57]. Para

baixas doses implantadas, o reduzido número de cascatas de danos é prontamente recozido sem apreciável desordem residual. Para as altas doses, entretanto, as cascatas de danos sobrepõem-se. Após a etapa do recozimento térmico uma grande parte da desordem produzida é como que congelada. É o que se torna evidente da observação da figura 5.13 (reprodução parcial da figura 4.20) onde o valor do produto $\eta\mu\tau$ destas amostras depois do recozimento a 300°C permanece duas ordens de grandeza menor do que as das amostras não dopada ou das pouco dopadas. Apesar da maior desordem presente após a implantação a altas doses, a máxima condutividade é atingida depois de recozimento a uma temperatura de somente 250°C no caso tanto da implantação de fósforo como de potássio.

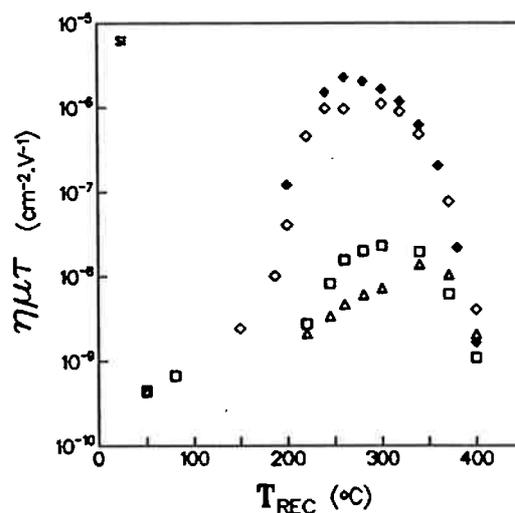


Figura 5.13 - Produto $\eta\mu\tau$ versus temperatura de recozimento (T_{REC}) parametrizada pela concentração de pico para implantação de silício. N_p^* (átomos.cm⁻³): (◇) $6,6 \times 10^{16}$, (Δ) 7×10^{18} , (□) $5,9 \times 10^{20}$, (◆) não dopada. (Dados obtidos da figura 4.20)

No caso das implantações de potássio o dano residual pode ser reduzido com uma pós-hidrogenação através da implantação de hidrogênio com uma fonte do tipo Kaufman, como mostrado pelo trabalho de Desalvo et al.[58]. Para doses intermediárias, a grande quantidade de cascatas de deslocamentos não sobrepostas implica em recozimento a temperatura mais elevada para a recuperação dos danos.

CONCLUSÕES

Este trabalho pretendeu encontrar condições para a melhor aplicação da implantação iônica na dopagem de películas de silício amorfo hidrogenado do tipo n. Com este intuito, pareceu-nos importante estudar as melhores condições ideais de recozimento da amostra implantada, visto que os danos introduzidos pela própria implantação mostraram-se sempre um inconveniente para a dopagem do Si-a:H por esta técnica.

O programa inicial do trabalho constava apenas da verificação de proposições utilizadas em trabalhos executados nesta área, tal como a suposição, decorrente dos trabalhos pioneiros, que a melhor temperatura de recozimento após a implantação é a mesma com que a película não dopada havia sido depositada. Esta temperatura seria um valor ótimo de compromisso entre a temperatura necessária para recuperar os danos devido à implantação e conseqüentemente, levando às melhores condições de condutividade e uma temperatura que não prejudicasse as características eletro-ópticas, independentemente da dopagem.

Para este fim foram preparadas estruturas com implantação de dois tipos de dopantes para a obtenção de material do tipo n (fósforo, substitucional e potássio, intersticial) dentro de uma larga faixa de valores de concentração de dopantes. Os resultados mostraram que não existe uma temperatura única, ou uma regra única, que indicasse a melhor temperatura de recozimento. A duração do recozimento também mostrou-se uma variável a ser investigada, obtendo-se desta investigação o valor de 1 hora como o melhor tempo de recozimento. A implantação de silício

foi utilizada para separar o efeito dos danos devido aos aspectos intrínsecos da implantação (freamento violento, modificações da rede, etc.), daqueles devidos à introdução dos dopantes propriamente.

Os resultados apresentados mostram que a recuperação ótima dos danos introduzidos pela implantação iônica é obtida com um recozimento entre 300°C e 350°C. Isto é mostrado principalmente pelo máximo na curva correspondente ao produto $\eta\mu\tau$. Entretanto, foi escolhida a temperatura de 340°C para a construção dos gráficos das figuras 5.9 a 5.12, independentemente do tipo de íon, exceto para as mais altas concentrações de fósforo e potássio, que se aproximam dos limites práticos de obtenção, para os quais a temperatura ótima de recozimento é ~250°C.

O fato de que tanto o fósforo como o potássio comportem-se de modo semelhante, apesar do primeiro ser um dopante substitucional e o segundo, um dopante intersticial, indica que, recozendo à temperaturas crescentes, a ativação elétrica é uma consequência do reordenamento estrutural com a decorrência de uma diminuição na densidade de ligações insatisfeitas.

A dopagem tipo n por implantação iônica com potássio mostrou-se mais eficiente que aquela feita através de fósforo, como já haviam notado outros autores [1], com a condutividade no escuro aumentando de duas (para altas concentrações) a quatro (para médias concentrações, $\sim 10^{19}$ átomos. cm^{-1}) ordens de grandeza, dependendo da concentração de dopantes considerada.

Amostras implantadas com alta dose apresentam um maior número de centros de recombinação residual (presumivelmente ligações insatisfeitas, como observado também por Stitzl *et al.* [42]) mesmo após o recozimento.

A diminuição em σ_D e $\eta\mu\tau$ para as temperaturas mais elevadas ($> 350^\circ\text{C}$) pode ser atribuída à evolução incipiente de hidrogênio.

Com estes resultados, pretendemos ter colaborado para a melhor compreensão dos fenômenos associados à dopagem do Si-a:H por implantação iônica e para sua maior utilização na fabricação de dispositivos.

Este estudo pode ser continuado na direção de se entender melhor os mecanismos de dano e recuperação do mesmo e as formas de incorporação e ativação dos dopantes, tanto dos grupos III e V, como dos alcalinos. Para estes fins deve-se acrescentar outras técnicas de caracterização da amostra dopada, tais como análise do espectro de infra-vermelho, EXAFS e medida de potencial termoelétrico, entre outras.

Os conhecimentos aqui enunciados e/ou concluídos deverão ser testados quanto à sua aplicabilidade na fabricação de dispositivos com Si-a:H, como por exemplo, em células solares e transistores de filmes finos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BEYER, W. e OVERHOF, H. Doping effects in a-Si:H. In: PANKOVE, J.I. **Semiconductors and Semimetals**, Hydrogenated amorphous silicon, v.21, part C. Orlando, Academic Press, 1984. cap. 8, p.257-307.
- [2] MOTT, N.F. **Philosophical Magazine**. v.19, p.835, 1969.
- [3] CHITTICK, R.C.; ALEXANDER, J.H.; STERLING, H.F. The preparation and properties of amorphous silicon. **Journal of the Electrochemical Society**, v.116, n.1, p.77-81, 1969.
- [4] BEYER, W.; STUKE, J. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 8-10, p.321, 1972.
- [5] SPEAR, W.E.; LeCOMBER, P.G. **Solid State Communication**, v.17, p.1193, 1975.
- [6] SPEAR, W.E.; LeCOMBER, P.G. Electronic properties of substitutionally doped amorphous Si and Ge **Philosophical Magazine**, v.33, n.6, p.935-49, 1976.
- [7] MADAN, A.; LeCOMBER, P.G.; SPEAR, W.E. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.20, p.239, 1976.
- [8] KNIGHTS, J.C.; HAYES, T.M.; MIKKELSEN, J.C. **Physics Review Letters**, v.39, p.712, 1977.
- [9] BEYER, W.; FISCHER, R. Interstitial doping of amorphous silicon. **Applied Physics Letters**, v.31, n.12, p.850-2, 1977.
- [10] MÜLLER, G.; KALBITZER, S.; SPEAR, W.E.; LeCOMBER, P.G. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON AMORPHOUS AND

LIQUIDS SEMICONDUCTORS, 7th, editado por W.E. Spear (University of Edinburgh: CICL), **Proceedings**, p.442, 1977.

- [11] KALBITZER, S.; MÜLLER, G.; LeCOMBER, P.G.; SPEAR, W.E. The effects of ion implantation on the electrical properties of amorphous silicon. **Philosophical Magazine B**, v.41, n.4, p.439-56, 1980.
- [12] MÜLLER, G.; LeCOMBER, P.G. Implantation damage in amorphous silicon. **Philosophical Magazine B**, v.43, n.3, p.419-31, 1981.
- [13] AST, D.G.; BRODSKY, M.H. Thickness and temperature dependence of the conductivity of phosphorus-doped hydrogenated amorphous silicon. **Philosophical Magazine B**, v.41, n.3, p.273-85, 1980.
- [14] MANNSEGER, H.; KALBITZER, S.; MÜLLER, G. Doping efficiencies of gas-phase and ion-implanted doped a-Si:H. **Applied Physics A**, v.41, p.253-8, 1986.
- [15] GALLONI, R.; TSUO, Y.S.; BAKER, D.W.; ZIGNANI, F. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.114, p.271, 1989.
- [16] GALLONI, R.; RUTH, M.; DESALVO, A.; TSUO, Y.S. Low energy ion-beam post hydrogenation of phosphor implanted amorphous silicon films. **Physica B**, v.170, p.273-6, 1991.
- [17] CARLSON, D.E.; WRONSKI, C.R. In: **Amorphous semiconductors**, editado por BRODSKY, M.H., cap. 10: Amorphous silicon solar cells, P.287, Springer, Berlin, 1979.
- [18] CHAMBOULEYRON, I. Amorphous silicon solar cells. In: **WORKSHOP ON MATERIALS SCIENCE AND PHYSICS OF NON-CONVENTIONAL ENERGY SOURCES**, Buenos Aires, 1992. **Proceedings**, Buenos Aires, CNEA, 1993. p.153-64.
- [19] KANEKO, Y.; TOYABE, T.; TSUKADA, T. Analysis of effective channel length in amorphous silicon thin-film transistors. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 31, part I, n.11, p.3506-10, 1992.

- [20] BARE, H.F.; NEUDECK, G.W. Ion Implanted contacts to a-Si:H thin film transistor. **IEEE Electron Device Letters**, v.7, n.7, p.431-3, 1986.
- [21] FONSECA, F.J.; GALLONI, R.; LARSEN, N.A. Electrical activation of potassium and phosphorus ions implanted in hydrogenated amorphous silicon. **Philosophical Magazine B**, v.67, n.1, p.107-15, 1993.
- [22] FONSECA, F.J.; ANDRADE, A.M.; GALLONI, R. Determination of the optimal annealing temperature for ion implanted doping hydrogenated amorphous silicon. In: **WORKSHOP ON MATERIALS SCIENCE AND PHYSICS OF NON-CONVENTIONAL ENERGY SOURCES**, Buenos Aires, 1992. **Proceedings**, Buenos Aires, CNEA, 1993. p.194-201.
- [23] FONSECA, F.J.; ANDRADE, A.M.; GALLONI, R. Estudo comparativo da implantação iônica de potássio e fósforo em silício amorfo para utilização em contatos injetores. In: **CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROELETRÔNICA**, 7, São Paulo, 1992. **Anais**. São Paulo, 1992. p.651-3
- [24] SPEAR, W.E. Electronic properties of amorphous semiconductors. In: **INTERNATIONAL COURSE OF THE PHYSICS OF MODERN MATERIALS**, **Proceedings**, Trieste, p.427-60, 1978
- [25] TAKAHASHI, K; KONAGAI, M. Fundamentals of amorphous silicon. In: **Amorphous silicon solar cells**, London, North Oxford Acad. Press, 1986, p. 97- 123.
- [26] PHILIPS apud TAKAHASHI, K. in [25]
- [27] IWASAKI, H. apud TAKAHASHI, K. in [25]
- [28] MADAN, A.; SHAW, M.P. Opto-electronic properties of amorphous silicon based materials. In: **The physics and applications of amorphous semiconductors**, San Diego, Academic Press, 1988, p.72-77.
- [29] MOTT, N.F., 1985, apud MADAN, A. in [28]

- [30] COHEN, E.M., 1970, apud MADAN, A. in [28]
- [31] MOTT, N.F. e DAVIS, E.A., 1979, apud MADAN, A. in [28]
- [32] MOTT, N.F., 1968, apud MADAN, A. in [28]
- [33] MADAN, A. e SHAW, M.P. idem [28], p.14-15.
- [34] REGINELLI, D. **Fotovoltaggio di superficie per determinazione di lunghezze di diffusione di portatori in silicio amorfo idrogenato.** Bologna, 1990. 130p. Tese (Laurea) - Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali, Università degli Studi di Bologna.
- [35] STREET, R.A. Substitutional doping. In: **Hydrogenated amorphous silicon**, Cambridge, Cambridge Univ. Press, 1991. p. 135-68.
- [36] MAGARINO, J.; KAPLAN, D.; FRIEDRICH, A.; DENEUVILLE, A. **Philosophical Magazine B**, v. 45, p.285, 1982.
- [37] ROBERTSON, J. In: **Advances in Physics**, v. 32, p.361-452, 1983.
- [38] MOTT, N. F. **Philosophical Magazine**, v.19, p.835, 1969.
- [39] VAVILOV, V. S.; AKIMCHENKO, I. P.; KRASNOPEVTSEV, V. V. Ion implantation as a tool to control properties of amorphous hydrogenated silicon. **Physica Status Solidi (a)**, v. 94, p. 343-50, 1986.
- [40] BENTINI, G. G.; GALLONI, R. **Impiantazione Ionica**, Bologna, Cooperativa Libreria Universitaria Editrice, 1975.
- [41] SOUZA, J.P. Implantação iônica em Si e GaAs. In: ESCOLA BRASILEIRA DE MICROELETRÔNICA, 2ª., Gramado, **Proceedings**, 32 páginas, 1992.
- [42] STITZL, H.; KRÖTZ, G.; MÜLLER, G. Accumulation and annealing of implantation damage in a-Si:H. **Applied Physics A**, v. 53, p. 235-40, 1991.

- [43] MARTINS, R.; GUIMARÃES, L.; CARVALHO, N.; ANDRADE, A.M.; CORGNIER, S.L.L.; SANEMATSU, M.S. Analysis of a new production technique for amorphous silicon solar cells. EUROPEAN COMMUNITIES PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE, 5th, Atenas, 1983, **Proceedings**. Dordrecht, Reidel, 1984, p.778-82.
- [44] ANDRADE, A. M. **Obtenção e caracterização de filmes finos de silício amorfo**. Aplicações em dispositivos eletrônicos. São Paulo, 1989. 143p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [45] MADAN, A.; RAVA, P., SCHROPP, R. E. I.; ROEDERN, B. VON A new modular multichamber plasma enhanced chemical vapor deposition system. **Applied Surface Science**, v.70/71, p.716-21, 1993.
- [46] DIRANI, E. A. T. **Películas de silício microcristalino hidrogenado. Um estudo de desenvolvimento de sua obtenção por processo CVD assistido por plasma**. São Paulo, 1991. 104p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [47] PEREYRA, I.; CARREÑO, M. P.; ONMORI, R. K.; ANDRADE, A. M.; MARTINS, R. Influence of a DC electric field on hydrogen incorporation and doping efficiency of a-Si:H films. In: E.C. PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE, 7., Sevilha, 1986. **Proceedings**, Dordrecht, Kluwer, 1986, p. 528-32.
- [48] MADAN, A. e SHAW, M. P. idem [28], p. 14-15.
- [49] IMPLANT SCIENCE CORPORATION. Profile Code. .Danvers. 1989.
- [50] GALLONI, R.; SARDO, A. Fully automatic apparatus for the determination of doping profiles in Si by electrical measurements and anodic stripping. **Review of Scientific Instruments**, v.54, n.3, p.369-73, Mar 1983.

- [51] HEMMENT, P.L.F. Measurement of ion implantation. In: ZIEGLER, J. F. et al. **Ion Implantation: Science and Technology** - San Diego, segunda edição, Academic Press, 1988, p. 208.
- [52] RIZZOLI, R.; SUMMONTE, C.; GALLONI, R.; ZIGNANI, F.; NYLANDSTED LARSEN, A. Potassium ion implantation doping of the n-layer for p-i-n amorphous silicon solar cells. In: European Photovoltaic Solar Energy Conference, 10th, **E-PVSEC Proceedings**, 8-12 abril, Lisboa, 1991.
- [53] KRÖTZ, G.; WIND, J.; STITZ, H.; MÜLLER, G.; KALBITZER, S.; MANNSPERGER, H. Experimental tests of the autocompensation model of doping. **Philosophical Magazine B**, v. 63, n. 1, p. 101-21, 1991.
- [54] BEYER, W. Hydrogen effusion: a probe for surface desorption and diffusion. **Physica B**, v.170, p.105-14, 1991.
- [55] GALLONI, R.; TSUO, Y. S.; ZIGNANI, F. Ion implantation and hydrogen passivation in amorphous silicon films. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 39, p. 386-8, 1989.
- [56] GALLONI, R.; TSUO, Y. S.; BAKER, D. W.; ZIGNANI, F. Doping and hydrogenation by ion implantation of glow discharge deposited amorphous silicon films. **Applied Physics Letters**, v.56, n. 3, p. 241-3, 1990.
- [57] MAZZONE, A. M. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PROCESS PHYSICS AND MODELLING SEMICONDUCTOR TECHNOLOGY, Montreal, 2, 1989. **Proceedings**, Pennington, 1989. p.65.
- [58] DESALVO, A.; ZIGNANI, F.; RIZZOLI, R.; GALLONI, R.; RUTH, M. Doping of amorphous silicon by potassium ion implantation. **Philosophical Magazine B**, v.67, p.131-42, 1991.