

Este exemplar, corresponde à edição final  
do tese defendida pelo aluno Fabio Enrique  
Fajardo Tolosa e aprovada pela Comissão  
Julgadora

(Hambury)

## Dopagem tipo-p de filmes de germânio amorfo hidrogenado

Fabio Enrique Fajardo Tolosa •

Orientador: Prof. Dr. Ivan Chambouleyron

Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade  
Estadual de Campinas -UNICAMP- como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Doutor em Física.

Campinas, Novembro 1994

Compra a verdade, e não a vendas;  
compra a sabedoria, a instrução, e  
o entendimento.

Provérbios 23, 23.

A meu filho Enrique.

## Agradecimentos

Ao Prof. Ivan Chambouleyron por seu constante apoio, pelos seus conselhos, amizade e orientação durante estes cinco anos e meio de trabalho no grupo de Conversão Fotovoltáica.

Aos professores do grupo: Fernando Alvarez, David Comedi, Francisco das Chagas Marques, Leandro Tessler e Ivan Cisneros, pelas discussões e colaboração.

Aos colegas: Ricardo Zanatta, Carlos Graeff, Marcelo Mulato, Johnny Vilcarrmero, Pablo Rovira, Jorge Urdanivia, Richard Campomanes, e Cristiana Schmidt, pela amizade, discussões a respeito do trabalho e colaboração durante o tempo em que convivemos.

Aos professores Manfredo Tabacniks (IF-USP), Celso U. Davanzo (IQ), Jose Sanjurjo (IF) e Iris Torriani (IF), pelas medidas de RBS/PIXE, Infravermelho, Raman e Raios-x respectivamente.

Aos técnicos do laboratório: Carlos Piacenti e Maria Izabel Guimarães pela sua valiosa e pronta colaboração.

A Cláudia e Betty pelos trabalhos de secretaria.

A minha família pelo seu constante apoio.

Agradeço o apoio financeiro da FAPESP e CNPq.

Agradeço o apoio financeiro da International Science Programs, UPPSALA, University.

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma colaboraram na realização deste trabalho.

A todos vocês,

Muito Obrigado.

## Resumo

Neste trabalho é apresentado um estudo dos efeitos da incorporação de In, Ga e Al nas propriedades optoeletrônicas dos filmes de germânio amorfo hidrogenado (a-Ge:H). Os filmes dopados de a-Ge:H foram preparados pelo *co-sputtering* de pequenas quantidades das espécies dopantes (In, Ga ou Al) com um alvo cristalino de Ge, numa atmosfera de Ar+H<sub>2</sub>. A incorporação dos dopantes foi determinada pelas técnicas de *Rutherford backscattering* (In) e *particle induced x-ray emission* (Ga e Al). Da análise destes resultados foi estimado o valor do *sputtering yield* (Y) para In e Ga, para íons de Ar de ~ 600 eV, encontrando-se  $Y_{\text{In}} = 2.4$  átomos/ion e  $Y_{\text{Ga}} = 1.6$  átomos/ion. As diferentes séries de filmes foram caracterizadas por medidas de: transmissão óptica no UV-VIS, absorção no infravermelho, *photothermal deflection spectroscopy* (PDS), condutividade no escuro em função da temperatura, sinal de termopotência e espectroscopia Raman.

Para os três tipos de dopantes encontrou-se um aumento na energia de ativação ( $E_a$ ) da condutividade no escuro (de ~ 0.43 a ~ 0.55 eV) para pequenas concentrações, assim como uma contínua diminuição da condutividade à temperatura ambiente ( $\sigma_{\text{RT}}$ ) [de ~  $5 \times 10^{-5}$  a ~  $3 \times 10^{-7}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup>]. Estes dados indicam o deslocamento do nível de Fermi para o meio do gap, e a compensação por impurezas dos filmes de a-Ge:H não intencionalmente dopados (que são tipo-n). Altas concentrações de In, Ga ou Al produzem um decréscimo de  $E_a$  e um incremento de  $\sigma_{\text{RT}}$ , mostrando que o nível de Fermi continuou deslocando-se na direção da borda da banda de valência. Nestes casos o sinal de termopotência indica uma mudança de condução do tipo-n para o tipo-p. Relativo à desordem topológica no material dopado, foi encontrado que a cauda de Urbach permanece estável para baixas concentrações (~ 65 meV) incrementando-se para concentrações médias e altas até ~ 160 meV. As variações na energia da cauda de Urbach são uma consequência do incremento da desordem produzida pela incorporação dos átomos dopantes. Os resultados mostram que átomos substitucionais de In, Ga ou Al produzem um efeito de dopagem tipo-p na rede do a-Ge:H, com a criação de estados eletrônicos de caráter aceitador no *pseudo-gap*. Para altas concentrações foram observadas algumas diferenças na estrutura e processos de transporte, dependendo do tipo de impureza.

Finalmente, são apresentados resultados da característica corrente-voltagem de interfaces de metal/a-Ge:H com propriedades retificantes. O melhor material para fazer-se a camada ativa destes contatos são os filmes de a-Ge:H compensados, já que possuem melhores propriedades eletrônicas que os filmes não intencionalmente dopados.

## Abstract

In this work a study of the effects of In, Ga and Al incorporation in the structural and optoelectronic properties of a-Ge:H films is presented. The doped a-Ge:H films were prepared by co-sputtering minute amounts of the dopant species (In, Ga or Al) with a c-Ge target in Ar+H<sub>2</sub> atmosphere. The dopant incorporation in the films was determined by Rutherford backscattering (In) and particle induced X-ray emission (Ga and Al). From the analysis of these results the sputtering yield values for In and Ga were estimated, found  $Y_{\text{In}} \sim 2.4$  atoms/ion and  $Y_{\text{Ga}} \sim 1.6$  atoms/ion for  $\sim 600$  eV Ar ions. The different series of films were characterized by measurements of: optical transmission in the UV-VIS, absorption in the infrared, photothermal deflection spectroscopy (PDS), dark conductivity *versus* temperature, thermopower signal and Raman spectroscopy.

For the three dopants the activation energy ( $E_a$ ) of the dark conductivity is found to increase (from  $-0.43$  to  $-0.55$  eV) at small dopant concentrations, and a concomitant decrease of the room-temperature dark conductivity  $\sigma_{\text{RT}}$  [from  $\sim 5 \times 10^{-5}$  to  $\sim 3 \times 10^{-7}$  ( $\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ] is measured. These data indicate a Fermi level shift towards mid-gap, the impurities compensating the non-intentionally doped a-Ge:H (n-type) films. Higher concentrations of In, Ga or Al produce a decrease of  $E_a$  and an increase of  $\sigma_{\text{RT}}$ , indicating that the Fermi energy is further shifting towards the valence band edge. Thermopower measurements indicate a change from n- to p-type conduction. Concerning the topological disorder in the doped material, it has been found that the Urbach tail energy stays around 65 meV for low concentrations, increasing for medium and higher concentrations up to 160 meV. These changes in Urbach tail energy are the consequence of an increased disorder produced by incorporation of dopant atoms. The results show that substitutional In, Ga or Al atoms produce, in the a-Ge:H network, an active p-type doping effect with the creation of acceptor-like electron states in the pseudo-gap. For higher concentrations were observed differences in the structure and process of transport depending on the kind of impurity.

Finally, results of the current-voltage characteristic of metal/a-Ge:H interfaces with rectifying properties are presented. The a-Ge:H compensated films are the best material for the active layer of these contacts, due to better electronic properties than the non intentionally doped films.

## Trabalhos originados parcial ou totalmente desta tese

1. D. Comedi, F. Fajardo, I. Chambouleyron and M. Tabacniks. "Estimation of indium-to-germanium and gallium-to-germanium sputtering yields ratios using co-sputtering deposition", *J. of Vac. Sci. Tech. A*, Dec. 1994.
2. F. Fajardo, D. Comedi, I. Chambouleyron, and M. Tabacniks. "Transport properties of p-type doped hydrogenated amorphous germanium films", CLACSA-8, Cancún, México, Setembro 1994.
3. F. Fajardo, D. Comedi and I. Chambouleyron. "Indium and gallium p-type doping of hydrogenated amorphous germanium thin films", *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3273 (1994).
4. F. Fajardo, C.F.O. Graeff and I. Chambouleyron. "Doping effects of indium in hydrogenated amorphous germanium", Publicado nos Proceedings do "12<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition", 358, 11-15 de abril de 1994, Amsterdam.
5. F. Fajardo and I. Chambouleyron. "Hydrogenated amorphous germanium Schottky barrier diodes", *J. Phys: Condens. Matter* **5**, A347 (1993).
6. M.H. Tabacniks, F. Fajardo, D. Comedi and I. Chambouleyron. "PIXE and RBS analysis of thin amorphous germanium films". Submetido "13 Int. Conf. on the application of accelerators in research and industry", University of North Texas, Denton, TX, EUA, 7-10 de Novembro 1994.
7. F. Fajardo and I. Chambouleyron, "Structural and optoelectronics properties of r.f. sputtered a-Ge:H films doped with indium", a ser sub-metido à *Phy. Rev. B*, Dezembro 1994.
8. D. Comedi, F. Fajardo and I. Chambouleyron, "Properties of Ga-doped hydrogenated amorphous germanium films", a ser sub-metido.

## Índice

I. Introdução.	1
Referências.	4
II. Conceitos básicos, preparação e caracterização de semicondutores amorfos.	5
2.1 Conceitos básicos dos semicondutores amorfos	5
2.2 Método de preparação.	7
2.2.1 Método de <i>r.f. sputtering</i> .	8
2.2.2 Características gerais do sistema de deposição.	8
2.2.2.1 Técnica de <i>co-sputtering</i> .	10
2.3 Caracterização de amostras.	11
2.3.1 Caracterização optoeletrônica.	11
2.3.1.1 Medidas de condutividade d.c em função da temperatura.	11
2.3.1.2 Medidas do sinal de termopotência (S).	13
2.3.1.3 Medidas de espectroscopia na faixa do NIR-VIS.	14
2.3.1.4 Medidas de <i>Photothermal Deflection Spectroscopy</i> (PDS).	17
2.3.2 Caracterização estrutural.	18
2.3.2.1 Medidas de <i>Rutherford Backscattering</i> (RBS).	19
2.3.2.2 Medidas de <i>Particle Induced X-ray Emission</i> (PIXE).	19
2.3.2.3 Medidas de absorção na faixa do infravermelho.	20
2.3.2.4 Medidas de espalhamento Raman.	22
2.4 Influência dos parâmetros de deposição nas propriedades optoeletrônicas dos filmes de a-Ge:II.	22
2.4.1 Variação da temperatura de substrato e da pressão parcial de hidrogênio.	24
2.4.2 Variação da pressão parcial de argônio.	27
2.4.3 Variação da auto polarização ( <i>bias</i> ) do sinal de r.f.	30
2.4.4 Considerações gerais sobre o estudo dos filmes de a-Ge:II.	33
Referências.	36

III. Dopagem tipo-p dos filmes de germânio amorfo hidrogenado (a-Ge:H).	39
3.1 Mecanismo de dopagem nos semicondutores amorfos hidrogenados.	40
3.2 Preparação dos filmes de a-Ge:H dopados.	44
3.3 Dopagem dos filmes de a-Ge:H com índio (In).	45
3.3.1 Propriedades estruturais.	46
3.3.2 Propriedades ópticas.	53
3.3.3 Propriedades de transporte.	55
3.3.4 Absorção <i>sub-gap</i> .	63
3.3.5 Resumo da dopagem com In nos filmes de a-Ge:H.	70
3.4 Dopagem dos filmes de a-Ge:H com gálio (Ga) e alumínio (Al).	71
3.4.1 Medida da concentração de Ga e Al nos filmes de a-Ge:H.	72
3.4.2 Propriedades de transporte dos filmes de a-Ge:H dopados com Ga e Al.	75
3.5 Características gerais da dopagem com In, Ga e Al nos filmes de a-Ge:H.	80
3.5.1 Propriedades estruturais e ópticas.	81
3.5.2 Propriedades de transporte.	83
3.5.3 Absorção <i>sub-gap</i> .	88
Referências.	91
IV. Conclusões e perspectivas.	94
Apêndice I.	
"Estimativa do <i>sputtering yield</i> do In relativo ao Ge e do Ga relativo ao Ge".	97
Referências.	103
Apêndice II.	
"Interfaces metal/a-Ge:H preparadas por <i>r.f. sputtering</i> ".	104
Referências.	114

# I. INTRODUÇÃO.

O interesse nos semicondutores amorfos tetraedricamente coordenados foi rapidamente incrementado, desde o descobrimento de que a incorporação de hidrogênio no momento da deposição reduz a densidade de estados no *gap* do semiconductor [1]. Isto possibilitou preparar-se filmes de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) de alta qualidade optoeletrônica. A posterior descoberta, por Spear e Le Comber de que a incorporação de pequenas quantidades de fosfina (PH<sub>3</sub>) ou diborano (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) aos gases empregados na deposição, provocam fortes mudanças na energia de ativação e na condutividade no escuro, demonstrando assim o efeito da dopagem substitucional, abriu enormes perspectivas tecnológicas para os semicondutores amorfos hidrogenados [2,3]. Entre as aplicações destacam-se dispositivos de grande área, transistores de filme fino e células solares [4,5].

O a-Si:H é o semiconductor amorfo mais conhecido e estudado, tendo-se assim que a maioria dos estudos de dopagem e aplicações tecnológicas é baseada fundamentalmente neste material. O germânio amorfo hidrogenado (a-Ge:H) foi estudado com menos interesse, principalmente pela dificuldade de produzir material de qualidade optoeletrônica pelos métodos de deposição usualmente empregados, tais como *glow discharge* (descarga luminescente) e *rf sputtering* (pulverização catódica). Há poucos anos atrás o grupo de Conversão Fotovoltáica da UNICAMP e o grupo de Harvard, reportaram a obtenção de filmes de a-Ge:H de qualidade optoeletrônica [6,7]. Esta melhora na preparação do material incentivou o estudo dos efeitos produzidos nas propriedades optoeletrônicas pela incorporação de pequenas quantidades de dopantes, abrindo novas perspectivas de aplicação dos filmes de a-Ge:H, especialmente em células solares tipo *tandem* [4].

Os estudos dos efeitos da dopagem nos semicondutores amorfos hidrogenados, preparados pelas técnicas de *glow discharge* e *r.f. sputtering*, são usualmente realizados com impurezas tais como fósforo (P) o boro (B) a partir de fontes gasosas [3, 8, 9, 10]. Existem poucos trabalhos de dopagem com nitrogênio (N) e gálio (Ga) a partir de fontes gasosas tais como amônia (NH<sub>3</sub>) e nitrogênio (N<sub>2</sub>), ou do gás metal-orgânico Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [11, 12, 13, 14]. Destaca-se o fato de que grande parte dos trabalhos são feitos com dopantes tipo-n, encontrando-se poucos trabalhos com dopantes tipo-p, e a maioria relacionados ao boro. A importância e necessidade de

explorar outros dopantes tipo-p, tais como o In e o Ga, foi destacada recentemente por reconhecidos pesquisadores da área [15].

O emprego de fontes gasosas como precursores dos filmes ou para incorporar dopantes apresenta algumas limitações: i) poucos gases são disponíveis sob forma natural para dopagem e formação de ligas, ii) a maioria dos hidretos ( $\text{PH}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$  e  $\text{AsH}_3$ ) ou organo-metálicos ( $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ) são altamente tóxicos e/ou explosivos e iii) existem muitos elementos com propriedades interessantes que não são disponíveis em forma gasosa. A técnica de *sputtering* tem a grande vantagem sobre a técnica de *glow discharge* de que podem-se utilizar fontes sólidas e gasosas, permitindo uma grande versatilidade de estudos. Não obstante às vantagens de trabalhar com a técnica de *sputtering*, são poucos os trabalhos de dopagem em filmes de a-Si:H e a-Ge:H que têm sido feitos empregando este método de deposição, limitando-se ao caso do alumínio (Al) [16, 17, 18].

O presente trabalho concentra-se no estudo da influência da incorporação de pequenas concentrações de In, Ga e Al nas propriedades optoeletrônicas dos filmes de a-Ge:H, sendo este o primeiro estudo da dopagem com In e Ga. Mostram-se também os primeiros resultados de contatos retificantes feitos com filmes de a-Ge:H. Estes resultados preliminares das barreiras Schottky, abrem novas perspectivas no estudo e aplicações dos filmes de germânio amorfo hidrogenado. O trabalho foi realizado no Instituto de Física "Gleb Wataghin", no grupo de Conversão Fotovoltáica. A medida de concentração de impurezas nos filmes de a-Ge:H dopados, foi feita no Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) da USP.

A apresentação dos resultados deste trabalho está organizada da seguinte forma: no capítulo II apresenta-se uma revisão dos conceitos básicos dos semicondutores amorfos, a descrição da técnica que foi empregada na preparação dos filmes, a descrição sumária das diferentes técnicas empregadas na caracterização, e o resultado do estudo da variação dos parâmetros de deposição do equipamento de *r.f. sputtering* nas propriedades optoeletrônicas dos filmes de a-Ge:H. Parte deste estudo foi realizado em colaboração com os colegas Ricardo Zanatta e Marcelo Mulato, os quais estão envolvidos também na pesquisa do a-Ge:H.

O capítulo III inicia-se através de uma introdução sobre o mecanismo de dopagem nos semicondutores amorfos, passando a apresentar posteriormente os resultados obtidos no estudo de incorporação de impurezas (In, Ga e Al) nos filmes de a-Ge:H. O trabalho da dopagem com Ga foi realizado em colaboração com o prof. David Comedi. As medidas e análises de concentração dos diferentes dopantes foram feitas em colaboração com o prof. Manfredo Tabacniks do LAMFI, USP e o prof.

David Comedi. A partir destes resultados foi determinado o *sputtering yield* do Ga relativo ao Ge e do In relativo ao Ge.

No capítulo IV são apresentadas as conclusões do trabalho e perspectivas para a continuação do mesmo.

No Apêndice I apresenta-se o resultado da estimação do *sputtering yield* do índio e gálio a partir das medidas de concentração de impurezas nos filmes dopados de a-Ge:H.

No Apêndice II apresentam-se alguns resultados preliminares dos contatos retificantes feitos com filmes de a-Ge:H não intencionalmente dopados e dopados com Ga.

## REFERÊNCIAS

- [1] A.J. Lewis, G.A.N. Connell, W. Paul, J.R. Pawlik, and R.J. Temkin, AIP Conf. Proc. **20**, 27 (1974).
- [2] W.E. Spear and P.G. Le Comber, Sol. State Comm. Vol. **17**, 1193 (1975).
- [3] W.E. Spear and P.G. Le Comber, Philos. Mag. Vol **33**, 935 (1976).
- [4] A. Madan and M.P. Shaw in *The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors*. Academic Press, INC., London (1988).
- [5] R.A. Street, in *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press, Cambridge (1991).
- [6] F.C. Marques and I. Chambouleyron, in Proc. *9th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference*, Ed. W. Paltz, G.T. Wrixon and P. Helm, Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 1042 (1989).
- [7] W.A. Turner, S.J. Jones, D. Pang, B.F. Bateman, J.H. Chan, Y.M. Li, F.C. Marques, A.E. Wetsel, P. Wickboldt, and W. Paul, J. Appl. Phys. **67**, 7430 (1990).
- [8] D. Hauschildt, M. Stutzmann, J. Stuke and H. Dersch, Solar Energy Materials **8**, (1982) 319.
- [9] M. Stutzmann, D.K. Biegelsen, and R.A. Street, Phys. Rev. B, **35**, 5666 (1987).
- [10] T. Drusedau, A. Annen and B. Schroder, Mat. Res. Soc. Sym. Proc. V. **297**, 717 (1993).
- [11] A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, Phys. Rev. B, **46**, 2119 (1992).
- [12] A. Morimoto, M. Matsumoto, M. Yoshita, M. Kumeda and T. Shimizu, Appl. Phys. Lett. **59**, 2130 (1991).
- [13] R. Campomanes, Tese de Mestrado *Dopagem do a-Ge:H com nitrogênio usando amônia como gás dopante*, UNICAMP (1994).
- [14] V.Gross, H.W. Grueningen, E. Niemann and R. Fischer, J. of Non-Cryst. Solids **97&98**, 643 (1987).
- [15] W.Paul, R.A. Street and S. Wagner, J. of Elec. Mat. **22**, 1 (1993).
- [16] L. Tessler, Philos. Mag. Lett. **62**, 58 (1993).
- [17] M.G. Thompson and D.K. Reinhard, J. of Non-Cryst. Sol. **37**, 325 (1980).
- [18] N. Saito, Y. Tomioka, H. Senda, T. Yamaguchi, Philos. Mag. B. **62**, 527 (1990).

## II. CONCEITOS BÁSICOS, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SEMICONDUTORES AMORFOS.

### 2.1 Conceitos Básicos dos Semicondutores Amorfo.

A diferença fundamental entre um semicondutor cristalino e um semicondutor amorfo é a ausência da ordem de longo alcance. Isto origina conseqüentemente a perda da simetria translacional característica dos semicondutores cristalinos. Nos semicondutores amorfos a desordem é representada por desvios no comprimento e ângulo das ligações. Devido às pequenas flutuações no comprimento ( $\sim 1-2\%$ ) e no ângulo ( $\sim 7-12\%$ ) das ligações, os semicondutores amorfos conservam em comum com os semicondutores cristalinos um alto grau na ordem de curto alcance [1]. Na Figura 2.1 observa-se uma representação esquemática em duas dimensões de uma rede cristalina (a) e uma rede amorfa (b), com seus diferentes tipos de ligações e defeitos.

A desordem nos semicondutores amorfos tem profundas influências nas propriedades estruturais e optoeletrônicas. A desordem nas ligações alarga a distribuição de estados eletrônicos da banda de valência e condução dentro do gap de energia, dando origem às denominadas caudas das bandas (*band tails*). A desordem também produz localização e um forte espalhamento de portadores. As ligações pendentes (*dangling bonds*) dão origem aos estados eletrônicos no gap do semicondutor. A importância da incorporação de hidrogênio no momento da deposição dos semicondutores amorfos, está na redução da densidade de estados no gap, pela passivação das ligações pendentes [2]. Estes defeitos e a ação passivadora do hidrogênio estão representados também na Figura 2.1. A neutralização das ligações pendentes é talvez o maior requerimento para muitas aplicações dos semicondutores amorfos, especialmente para realizar estudos de dopagem e construção de dispositivos. A densidade de defeitos nos filmes de a-Ge:H intrínsecos preparados neste trabalho é aproximadamente de  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . A Figura 2.2 mostra a distribuição da densidade de estados (DOS) para um semicondutor amorfo. A figura também mostra os estados devidos à incorporação de impurezas, os quais serão discutidos no capítulo IV.

Nos semicondutores cristalinos pode-se definir um gap de energia proibido, no qual o material é essencialmente transparente para fótons com energia menor que a energia do gap. Para fótons com energia maior que o gap observa-se um rápido aumento da absorção óptica. Nos semicondutores amorfos devido aos estados

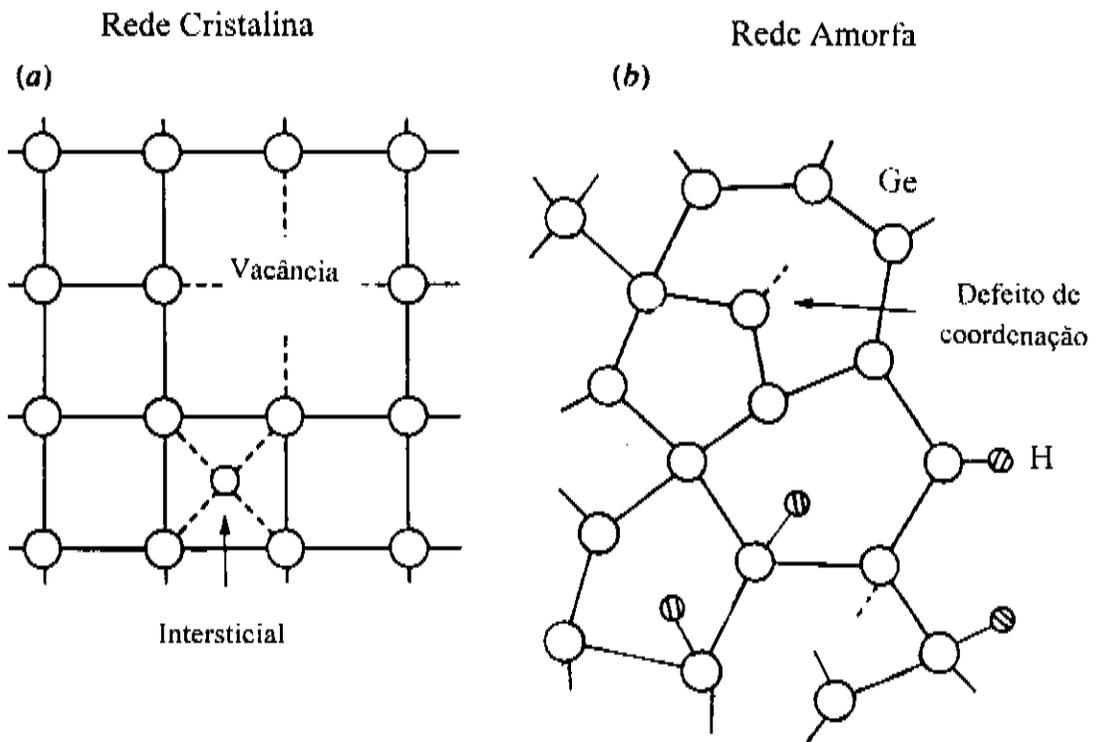


Figura 2.1 Representação bidimensional de (a) uma rede cristalina e (b) uma rede amorfa. Diferentes tipos de ligações químicas e defeitos são também representados na figura.

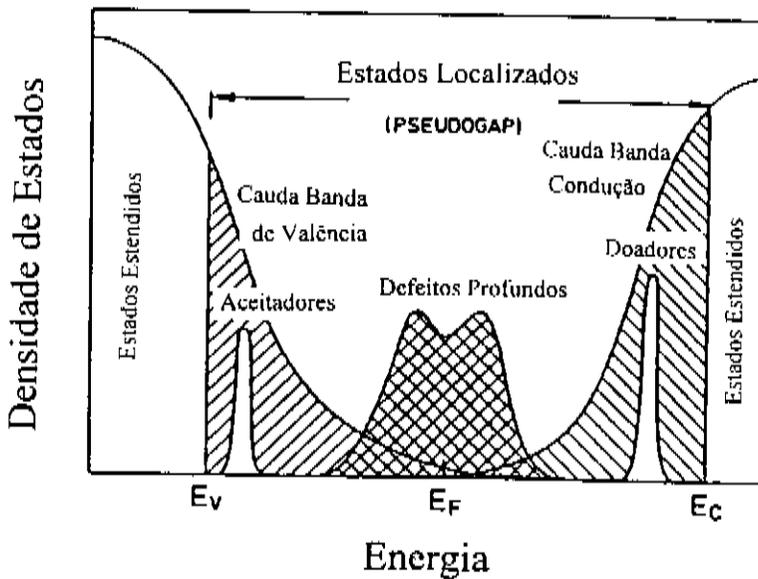


Figura 2.2 Densidade de estados para um semiconductor amorfo.  $E_C$  e  $E_V$  separam os intervalos de energia entre os estados localizados e não localizados.

localizados (ver Figura 2.2), não é possível falar mais em *gap* de energia proibido. No lugar, usa-se um *pseudo-gap* ou *gap* de mobilidade, e ao contrário dos semicondutores cristalinos, a absorção óptica incrementa-se lentamente para fótons com energias abaixo da borda de mobilidade.

As características anteriores na densidade de estados dos semicondutores amorfos, tais como: *gap* de mobilidade, largura das caudas e estados profundos no *gap*, são fortemente influenciadas pelo método de preparação e pelo controle dos parâmetros de deposição. Esta influência é evidenciada e estudada mediante o emprego de diferentes técnicas de caracterização, descritas resumidamente a seguir.

## 2.2 Método de Preparação.

Os semicondutores amorfos tetraedricamente coordenados são preparados empregando-se uma grande variedade de métodos, entre os quais destacam-se as técnicas de *glow discharge* e *rf sputtering* [3, 4]. Como é de se esperar, muitas das propriedades estruturais e optoeletrônicas dos filmes de a-Si:H e a-Ge:H são definidas no momento da deposição e conseqüentemente dependem do método empregado. Referente aos filmes de a-Si:H o método de decomposição do silano ( $\text{SiH}_4$ ) por *glow discharge* é muito mais utilizado, devido ao fato de que filmes com alta qualidade optoeletrônica podem ser obtidos. No caso dos filmes de a-Ge:H tem-se que materiais de boa qualidade podem ser produzidos empregando qualquer das duas técnicas, sob condições diferentes das empregadas para produzir filmes de a-Si:H [5, 6].

Na técnica de *glow discharge* as propriedades optoeletrônicas dos filmes de a-Ge:H depositados no eletrodo polarizado (cátodo) são superiores às propriedades dos filmes depositados no eletrodo não polarizado (ânodo), devido aos efeitos de um maior bombardeamento por espécies ionizadas. Tanto no caso dos filmes de a-Ge:H feitos por *rf sputtering*, como no caso de filmes feitos por *glow discharge* no cátodo, o bombardeamento por espécies ionizadas pode ter alguns efeitos benéficos nos filmes, eliminando ligações fracas e densificando o material [7, 8]. Obtém-se assim filmes compactos, com uma estrutura não porosa, e como conseqüência as propriedades optoeletrônicas não evoluem por causa da contaminação atmosférica.

Para realizar o presente estudo foi empregado o método de *rf sputtering*, o qual será descrito a seguir.

### 2.2.1 Método de *r.f. sputtering*.

Na técnica de *rf sputtering* (pulverização catódica por radiofrequência) o material é removido de um alvo, pelo bombardeamento da superfície por íons num plasma. Uma representação esquemática do sistema de *r.f. sputtering* empregado neste trabalho é apresentada na Figura 2.3 [9]. Neste sistema de dois eletrodos paralelos, um deles está acoplado a um gerador de radiofrequência e o outro está aterrado. O sistema consiste de uma câmara de deposição, linhas injetoras de gases, fonte geradora de radiofrequência e o sistema de vácuo. Os substratos são colocados no eletrodo aterrado. Neste sistema, além do gás argônio (Ar) empregado para gerar os íons, é possível trabalhar com outros gases na câmara de deposição, tais como Hidrogênio (H<sub>2</sub>), Nitrogênio (N<sub>2</sub>), Amônia (NH<sub>3</sub>), etc. Estes gases interagem com o material do alvo, que está sendo pulverizado, e/ou com o filme que está sendo depositado, havendo a possibilidade de incorporação de espécies dissociadas. Quando são empregados este tipo de gases, a técnica é denominada *reactive r.f. sputtering* (pulverização catódica reativa).

A estrutura física dos filmes depositados tem uma grande dependência da natureza do plasma e das complexas reações químicas que ocorrem nele durante o crescimento dos filmes. Em geral a técnica de *r.f. sputtering* diferencia-se da técnica de *glow discharge* porque os processos físicos que nela ocorrem são muito mais energéticos. No sistema de *glow discharge* as reações químicas entre as espécies gasosas e a superfície do filme em crescimento são favorecidas, e as partículas do gás têm um baixo coeficiente de adesão (*sticking coefficient*) [10]. No caso da técnica de *r.f. sputtering* os processos físicos são mais favorecidos e os átomos tem um alto coeficiente de adesão, podendo permanecer onde primeiro colidem na superfície do filme em crescimento. Dependendo das condições de deposição, é possível haver uma combinação entre estes dois extremos.

Estas diferenças nos métodos de deposição são fundamentais, podendo ser uma das causas pelas quais, nos filmes de a-Ge:H depositados por *r.f. sputtering*, a cinética de incorporação de dopantes e a cinética de criação de defeitos em função da concentração de impurezas, difere dos resultados normalmente encontrados nos materiais crescidos por *glow discharge*.

### 2.2.2 Características gerais do sistema de deposição.

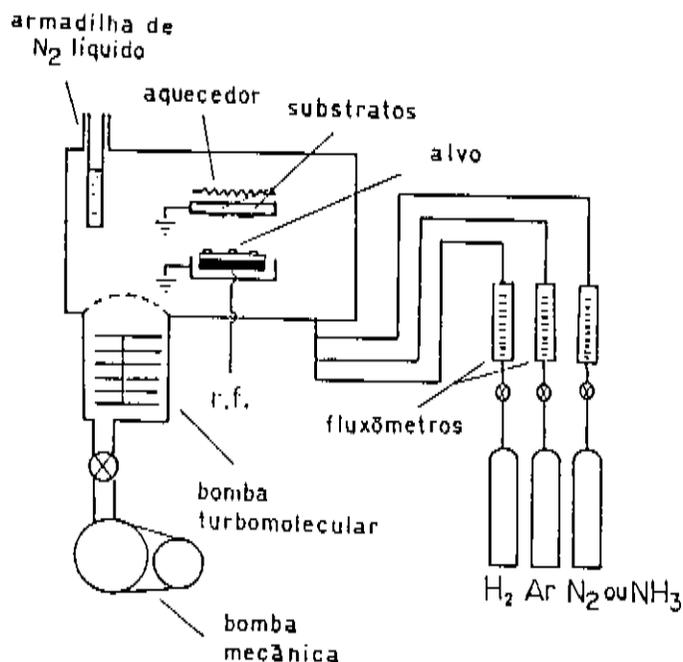


Figura 2.3: Diagrama do equipamento de r.f. *sputtering* empregado na deposição dos filmes de a-Ge:H.

A seguir resumem-se as principais características do sistema de r.f. *sputtering* mostrado na Figura 2.3.

- Equipamento comercial da Leybold Heraus, Modelo Z-400.
- Frequência de operação 13.56 Mhz.
- Separação entre os eletrodos 4.4 cm, refrigerados com água.
- Pressão base típica antes do crescimento dos filmes  $\sim 1 \times 10^{-6}$  mbar.
- Os gases empregados nas deposições são de pureza eletrônica: Ar (99.997 %), H<sub>2</sub> (99.9995 %).
- Alvos de Ge cristalino com 99.999 % de pureza nominal.

Neste sistema de pulverização catódica existem alguns parâmetros de deposição sobre os quais têm-se controle:

- Temperatura do substrato.
- Pressão parcial de H<sub>2</sub>.
- Pressão parcial de Ar.
- Pressão total de deposição (suma das pressões parciais de H<sub>2</sub>+Ar).

- Autopolarização (*bias*) do cátodo.
- Tamanho do alvo (alvo de 2" ou 3" de diâmetro)
- Separação dos eletrodos.

No estudo da influência dos parâmetros de deposição nas propriedades optoeletrônicas dos filmes de a-Ge:H, os quatro primeiros foram variados, os resultados serão mostrados na seção 2.4.

### 2.2.1.1 Técnica de *co-sputtering*.

Como foi mencionado anteriormente, a técnica de pulverização catódica é bastante versátil, já que permite trabalhar tanto com fontes gasosas como sólidas. O termo *co-sputtering* refere-se a pulverização simultânea de dois materiais num mesmo eletrodo. Na Figura 2.4 representa-se a montagem que foi empregada para depositar os filmes de a-Ge:H dopados com In, Ga e Al. No caso da dopagem com In e Ga, foram tomadas precauções para evitar-se a contaminação do alvo do Ge, devido ao baixo ponto de fusão destes materiais. Os pedaços de dopantes foram colocados na concavidade de pequenos "tapetes" de Germânio de alta pureza.

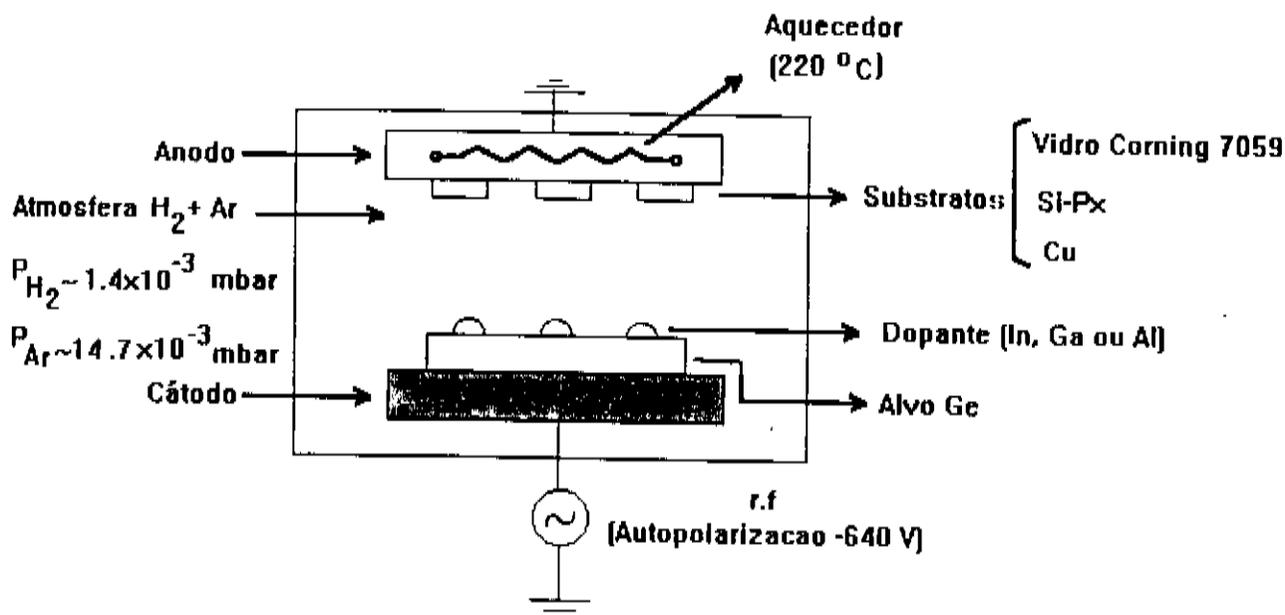


Figura 2.4: Representação esquemática da técnica de *co-sputtering*.

## 2.3 Caracterização de amostras.

Com a finalidade de estudar as amostras foram feitos diferentes tipos de caracterizações, incluindo medidas optoeletrônicas e estruturais. A seguir será feita uma breve descrição das técnicas empregadas para caracterizar as amostras.

### 2.3.1 Caracterização optoeletrônica.

#### 2.3.1.1 Medidas de condutividade d.c em função da temperatura.

As medidas de condutividade d.c. no escuro foram realizadas em amostras depositadas sob substratos de vidro tipo *corning* 7059, com contatos coplanares de Cr separados por uma distância de 1 mm. As medidas de dependência da condutividade com a temperatura foram realizadas num criostato, no intervalo de aproximadamente 420 a 170 K. Antes da condutividade ser medida, as amostras foram aquecidas até uma temperatura de 410 K durante 15 minutos, a fim de eliminar a água adsorvida na superfície da amostra. Depois a amostra é resfriada a 170 K e novamente aquecida até uma temperatura de 420 K. A taxa de variação da temperatura para todas as amostras foi de 3 K/min, não sendo observadas diferenças na condutividade durante os processos de aquecimento e resfriamento. Todo o processo foi controlado através de um micro computador.

A Figura 2.5 ilustra os três principais mecanismos de condução esperados num semicondutor amorfo, os quais são: condução nos estados estendidos ( $\sigma_1$ ), condução nas caudas das bandas ( $\sigma_2$ ), e condução por *hopping* no nível de Fermi ( $\sigma_3$ ). A contribuição de cada um destes processos à condutividade total, depende em geral da temperatura e da densidade de defeitos do material. Uma descrição detalhada dos diferentes mecanismos de transporte nos semicondutores amorfos encontra-se nas referências [11-16]. A condutividade em função da temperatura pode, em princípio, ser expressa em forma geral por uma relação da forma [11]:

$$\sigma = \sigma_o \exp(-E_a/kT) + \sigma_b \exp(-E_b/kT) + \sigma_h \exp(-T_o/T)^{1/4} \quad (2.1)$$

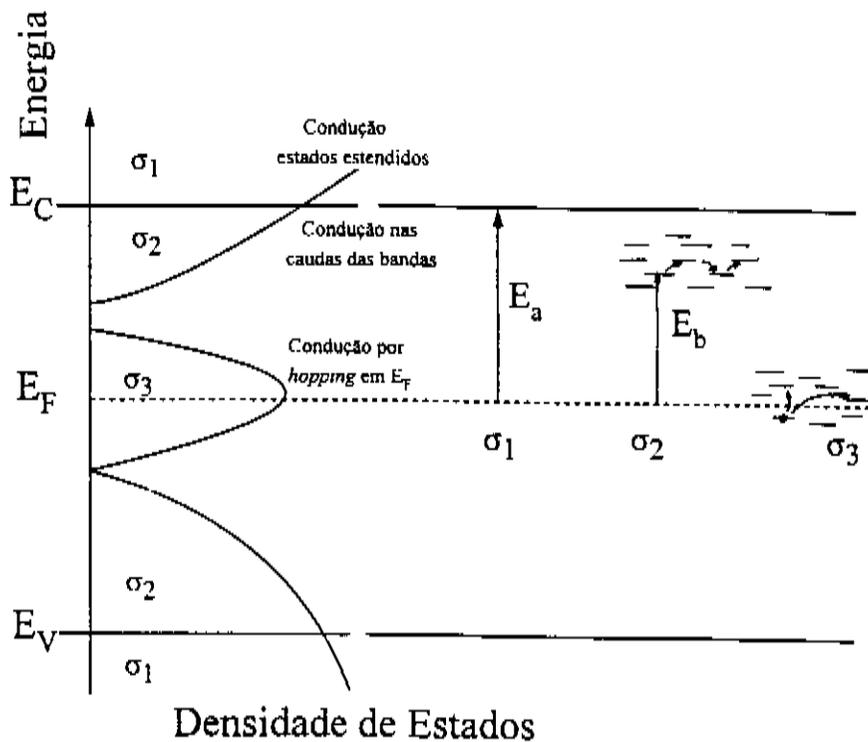


Figura 2.5: Ilustração dos três principais mecanismos de condução esperados num semicondutor amorfo.

O primeiro termo domina a altas temperaturas (tipicamente  $> 250$  K, dependendo da densidade de defeitos do material) e corresponde a condução entre estados estendidos.  $E_a$  é a energia de ativação, a qual é a diferença entre o nível de Fermi e a borda de mobilidade, ou seja  $E_c - E_f$  para elétrons e  $E_f - E_v$  para buracos, onde  $E_c$  o  $E_v$  são os limiares de mobilidade para as bordas das bandas de condução e valência respectivamente. As amostras de a-Ge:H intrínsecas ou com baixos níveis de dopagem apresentam normalmente este mecanismo de condução, observando-se leves desvios do comportamento ativado para baixas temperaturas. Uma curva típica da condutividade em função da temperatura para uma amostra de a-Ge:H intrínseca é mostrada na Figura 2.6.

O segundo termo corresponde a transporte por *hopping* em estados localizados nas caudas ativado termicamente, com  $E_b = E_B + W_1$ , onde  $W$  é a energia de *hopping* (energia de ativação da ordem de  $kT$ ) e  $E_B$  é a energia correspondente ao centróide da distribuição de níveis doadores ou aceitadores. Normalmente o valor do fator  $\sigma_b$  é várias ordens de grandeza menor que o valor do fator preexponencial  $\sigma_0$ .

O terceiro termo corresponde ao mecanismo de transporte conhecido como *variable-range hopping*, que domina a baixas temperaturas ou em amostras com uma alta densidade de defeitos. Este mecanismo corresponde a condução por *hopping* em

estados em torno do nível de Fermi,  $E_f$ . Temos  $T_0 = 16\alpha^3/kN(E_f)$ , onde  $\alpha$  é o comprimento de localização da função de onda e  $N(E_f)$  é a densidade de estados no nível de Fermi. O comprimento de localização é tipicamente  $\sim 10 \text{ \AA}$  para os semicondutores amorfos [10].

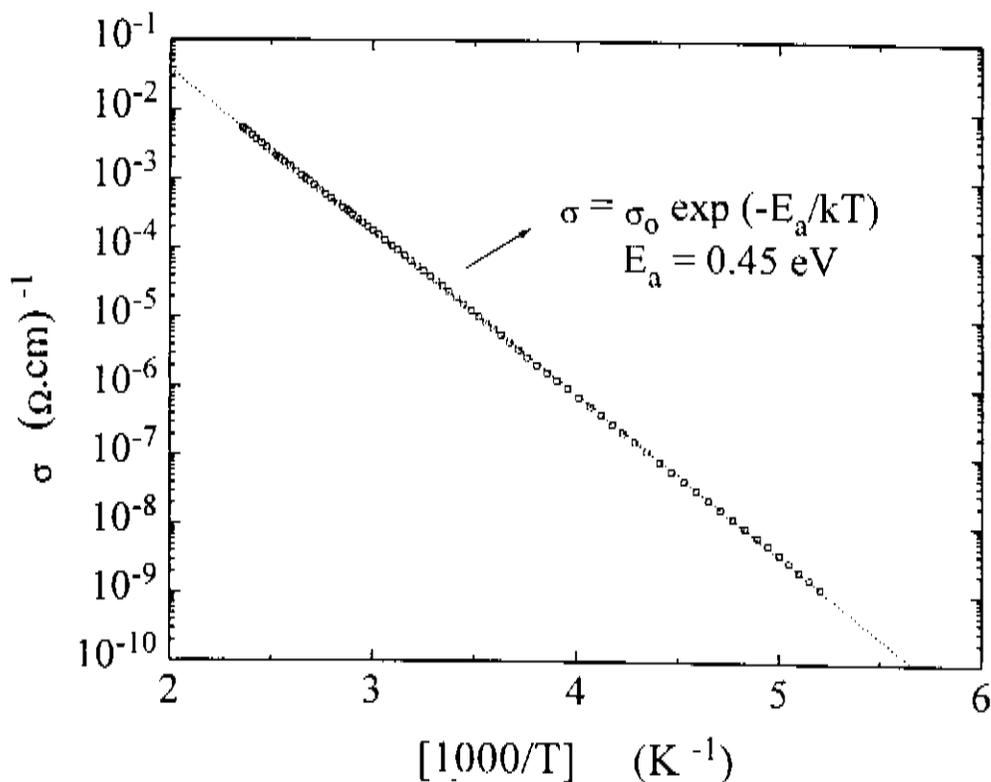


Figura 2.6: Curva de condutividade em função da temperatura para uma amostra de a-Ge:H não intencionalmente dopada.

### 2.3.1.2 Medidas do sinal de termopotência (S).

Como os filmes de a-Ge:H não intencionalmente dopados são tipo-n, e o In, Ga e Al são dopantes tipo-p, para alguma concentração do dopante deve existir uma mudança no tipo de condução de n para p. Com o sinal de termopotência (*thermopower*) é possível identificar se o tipo de condução é essencialmente por elétrons ou buracos.

Na Figura 2.7 mostramos uma representação da montagem utilizada para a medida. A diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) entre os dois eletrodos, produz um fluxo de portadores do eletrodo quente para o frio. Devido ao deslocamento de carga, aparece uma voltagem entre os eletrodos ( $\Delta V$ ), de onde obtemos que o coeficiente Seebeck é dado pela relação  $S = -\Delta V/\Delta T$ . O sinal de termopotência é negativo para elétrons e positivo para buracos. Para maiores detalhes da medida de termopotência e sua aplicação nos semicondutores amorfos ver referências [17-19].

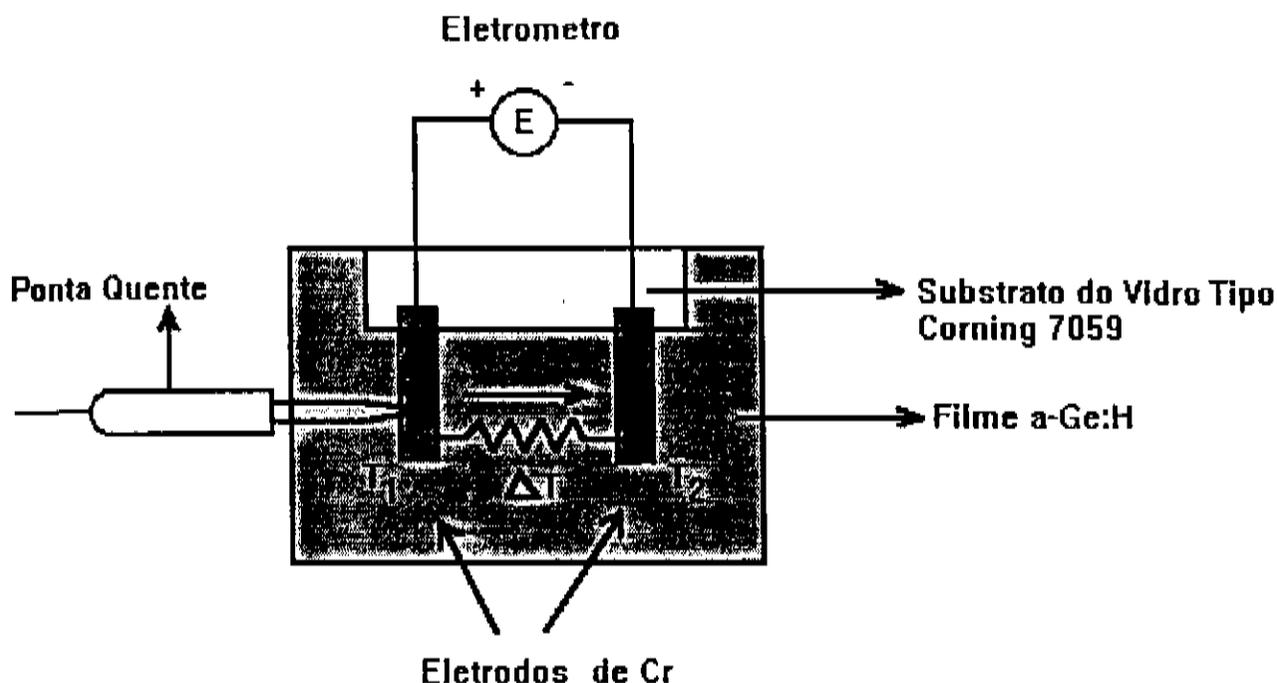


Figura 2.7: Montagem empregada para determinar o sinal de termopotência ( $S$ ) nas amostras não intencionalmente dopadas e dopadas.

### 2.3.1.3 Medidas de espectroscopia na faixa do NIR-VIS.

A absorção óptica das amostras no intervalo do espectro de radiação do infravermelho cercano - visível (NIR-VIS) foi medida em amostras sob substratos de vidro tipo *corning* 7059, empregando um espectrofotômetro Lambda 9 da Perkin Elmer, do Laboratório de Espectrofotometria do Instituto de Física. A faixa típica de medida foi de 2500 a 700 nm (0.5 a 1.8 eV).

A Figura 2.8 é uma representação de um espectro típico de transmissão para uma amostra de a-Ge:H. Deste espectro determina-se a espessura, índice de refração e o coeficiente de absorção dos filmes, segundo o método proposto por Swanepoel [20]. Da curva de absorção foram calculados os parâmetros  $E_{04}$  e  $E_{03}$ , que são definidos respectivamente como os valores de energia do fóton nos quais o coeficiente de absorção assume um valor igual a  $10^4$  e  $10^3$   $\text{cm}^{-1}$ . O parâmetro  $E_{04}$  é uma das formas de definir o gap óptico nos semicondutores amorfos. Na Figura 2.9-a representa-se a definição destes parâmetros.

Outra forma de definir o gap óptico é a partir da curva de absorção fazendo uma extrapolação linear da curva de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs.  $h\nu$ , tal como é representado na Figura 2.9-b. Esta forma de definir o gap é conhecida como gap óptico de Tauc ( $E_g$ ) [21]. A relação está dada pela expressão:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B (h\nu - E_g) \quad (2.2)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $\nu$  a frequência do fóton incidente, B uma constante e  $E_g$  o gap de Tauc.

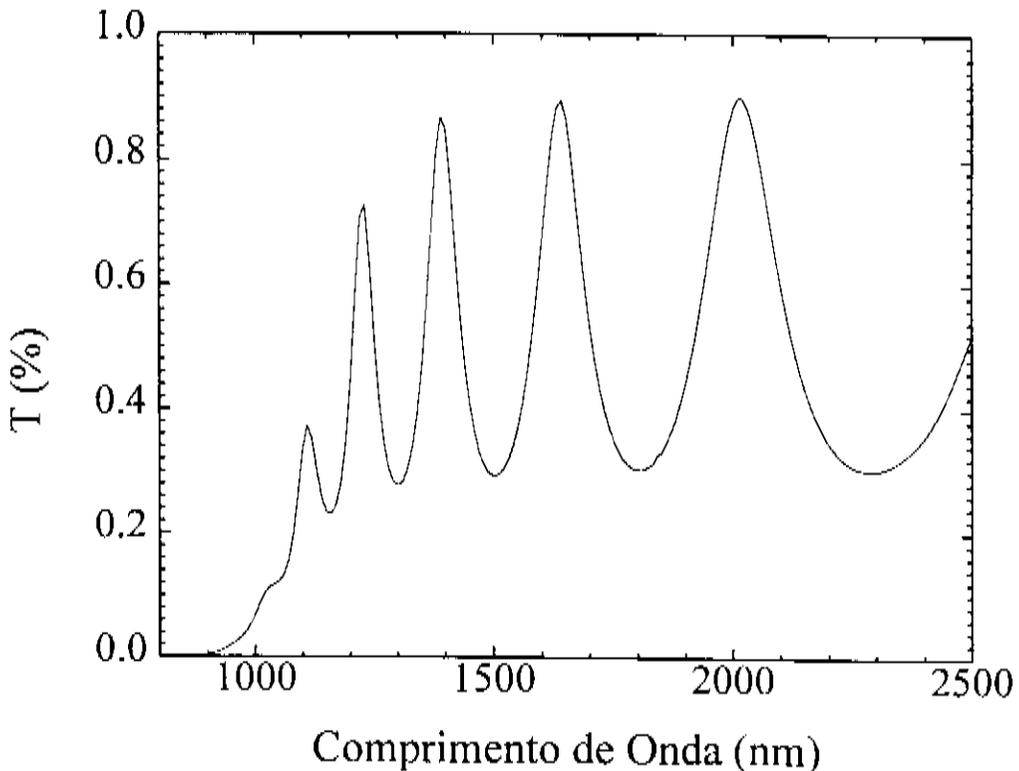


Figura 2.8: Transmissão em função do número de onda para uma amostra intrínseca de a-Ge:H.

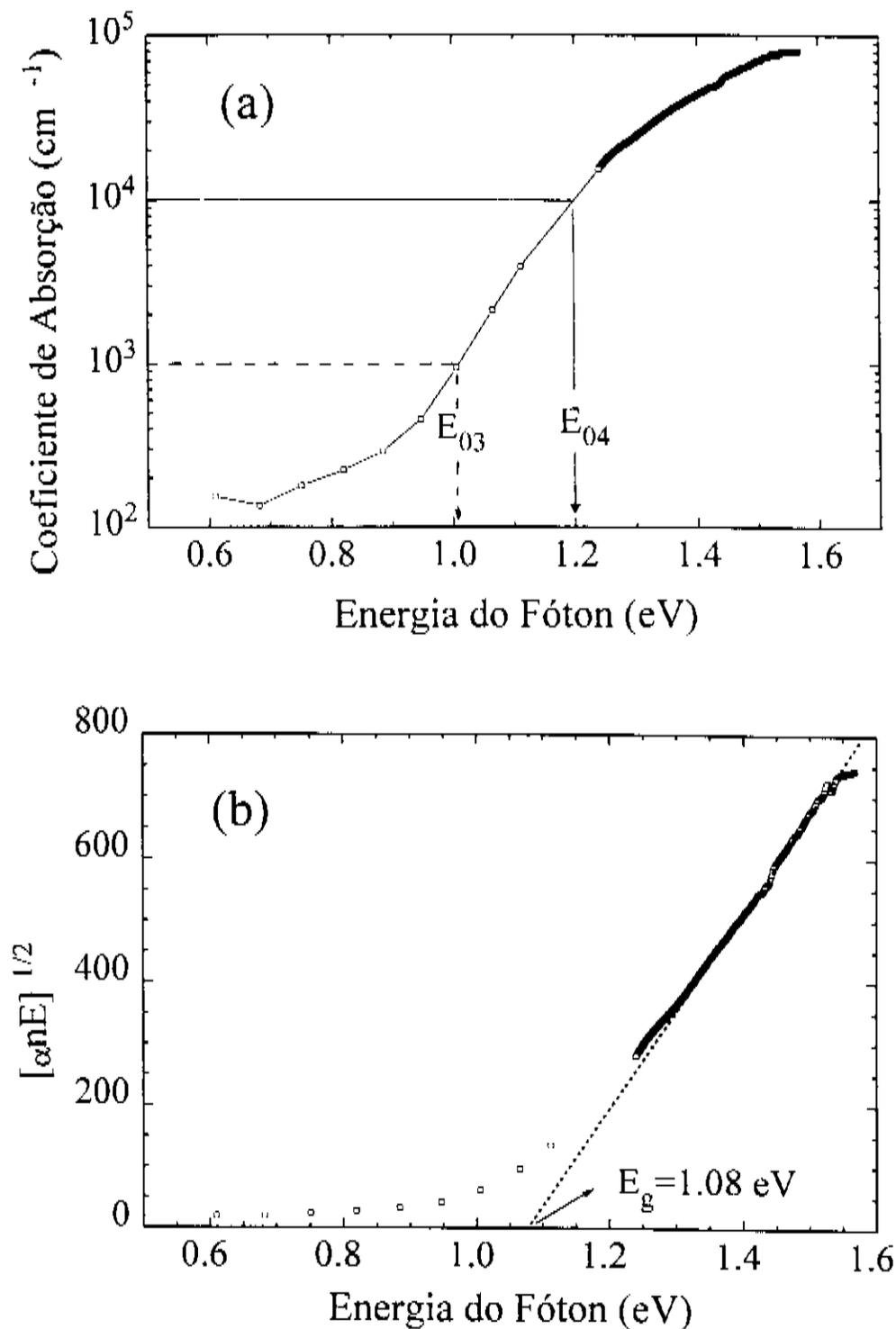


Figura 2.9: (a) Coeficiente de absorção  $\alpha$  em função da energia do fóton incidente para um filme de a-Ge:H. A forma de definir os parâmetros  $E_{03}$  e  $E_{04}$  indica-se na Figura. (b) Representação de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  em função de  $h\nu$ . Como é indicado da extrapolação da região linear determina-se o gap de Tauc ( $E_g$ ).

#### 2.3.1.4 Medidas de *Photothermal Deflection Spectroscopy* (PDS).

A técnica de PDS é empregada para determinar a absorção no sub-gap uma vez que a mesma é sensível a pequenos coeficientes de absorção. Esta medida foi realizada nas amostras de a-Ge:H depositadas sob substratos de vidro tipo *corning* 7059. O equipamento empregado para as medidas foi montado pela colega de doutorado Carla Bittencourt. Basicamente consiste em medir a deflexão de um feixe de laser de He-Ne que passa rasante pela superfície da amostra, a qual é iluminada por um feixe de luz monocromatizada. Esta deflexão é produzida pelo calor absorvido no filme, o que produz uma mudança no índice de refração de um líquido ( $\text{CCl}_4$ ), no qual a amostra está imersa.

Nos semicondutores amorfos, a medida de absorção no *sub-gap* fornece informação sobre a densidade de defeitos e a desordem do material. A absorção óptica tem uma dependência exponencial com a energia na vizinhança das bordas de mobilidade que definem o *gap* do material, expressa por:

$$\alpha = \alpha_0 \exp[E/E_0] \quad (2.3)$$

onde  $E_0$  é denominada a cauda de Urbach.

Na Figura 2.10 apresenta-se um exemplo do coeficiente de absorção medido por PDS para uma amostra de a-Ge:H. No espectro foi realizado o tratamento dos dados para eliminar a figura de interferência e se fez o casamento com as medidas de espectrometria na faixa de NIR-VIS. A forma de estimar a cauda de Urbach ( $E_0$ ), e o valor do coeficiente de absorção a 0.7 eV ( $\alpha_{0,7}$ ) é representada também na figura. A cauda de Urbach é uma medida da desordem topológica dos semicondutores amorfos, aumentando seu valor com o incremento da desordem [22]. Os espectros da Figura 2.10 podem ser divididos em forma geral em três regiões. i) A região I que compreende aproximadamente  $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , é devida a transições entre estado estendidos. ii) A região II, denominada região de Urbach, onde o coeficiente de absorção depende de uma forma exponencial com a energia, é devida a transições entre os estados localizados nas caudas e os estados estendidos. iii) A região III, é atribuída a transições entre estados das bandas e estados profundos no gap.

Existem duas formas de estimar a densidade de defeitos  $N(E)$  a partir da medida de absorção feita por PDS. A primeira é o método proposto por Jackson e Amer [23], no qual calcula-se a área baixo a curva correspondente à região no sub-gap. Isto

corresponderia à área demarcada na Figura 2.10, e é necessário multiplicar por uma constante que dependerá especificamente do material estudado.

O segundo método consiste em empregar uma calibração do coeficiente de absorção na região no sub-gap do espectro a uma energia fixa do fóton, em função da densidade de *spins* medida por ESR (*electron spin resonance*). Esta calibração foi feita para os filmes de a-Ge:H por Graeff et al [24]. Eles encontraram uma dependência linear entre  $\alpha$  para 0.7 eV ( $\alpha_{0.7}$ ) e a densidade de defeitos *sub-gap*, dada pela relação:

$$N_s \text{ (cm}^{-3}\text{)} = (9 \pm 2) \times 10^{15} \times \alpha_{0.7} \quad (2.4)$$

Exemplos do cálculo da densidade de defeitos por estes dois métodos para as amostras dopadas, serão apresentados no capítulo III.

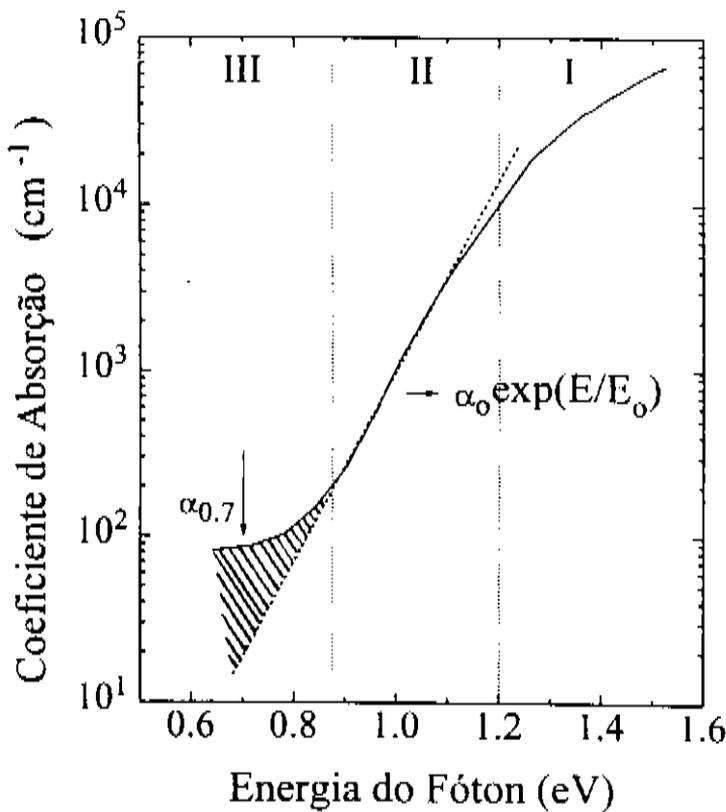


Figura 2.10: Curva típica do espectro de absorção medido por PDS para uma amostra intrínseca de a-Ge:H. A forma de determinar  $E_0$  e  $\alpha_{0.7}$  é indicada.

### 2.3.2 Caracterização Estrutural.

### 2.3.2.1 Medidas de Rutherford *Backscattering* (RBS).

A técnica de RBS foi empregada para determinar a concentração de In relativa ao Ge ( $N_{In}/N_{Ge}$ ) nos filmes de a-Ge:H depositados sob substratos de vidro tipo *corning* 7059. Como é conhecido, a intensidade do sinal de RBS varia com o quadrado do número atômico ( $Z$ ), pelo que elementos pesados como o In ( $Z=49$ ) são facilmente identificados na matriz dos filmes de a-Ge:H. Desta forma, a energia dos íons espalhados aumenta com a massa do elemento, o que facilita a detecção de impurezas com massas maiores (In) que a do átomo hospedeiro (Ge). As medidas de RBS foram realizadas no Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) da USP. Para isto foi empregado um feixe de íons de  $^4\text{He}$  com uma energia incidente de 2 MeV.

### 2.3.2.1 Medidas de *Particle Induced X-ray Emission* (PIXE).

As medidas de PIXE foram realizadas no LAMFI da USP. Esta técnica caracteriza-se por ser um método de análise quantitativa, não destrutivo, sensível a pequenas concentrações e rápido. Basicamente consiste em irradiar-se a amostra com um feixe de prótons de alta energia ( $\text{H}^+$ , 2.4 MeV), que induz a emissão de raios-x característicos dos elementos constituintes da amostra. A análise da energia e do número de fótons característicos no espectro de raios-x detectado, permite determinar quantitativamente os elementos constituintes da amostra. Uma descrição completa do equipamento de medida e da técnica utilizada encontra-se na referência [25].

Esta técnica foi escolhida para determinar a concentração de átomos de Ga e Al nos filmes de a-Ge:H, devido a que tanto o Ga como o Al tem uma massa atômica menor que a do Ge, o que impossibilitava empregar a técnica de RBS.

A diferença em energia da emissão de raios-x do Ga e Ge é suficiente para ser resolvida facilmente pela técnica de PIXE [26]. A medida foi feita em filmes depositados sob substratos de silício, devido a que seus elementos constituintes não têm picos de emissão na zona de interesse.

A concentração de Al foi medida em amostras depositadas sob substratos de Cu empregando a técnica de PIXE. O Cu tem os picos de emissão de raios-x numa região diferente da emissão do Al, ao contrário do que acontece com os substratos de vidro tipo *corning* 7059 e Si [26].

Espectros típicos de RBS e PIXE para as amostras de a-Ge:H dopadas com In, Ga e Al serão apresentados no capítulo III e no apêndice I.

### 2.3.2.3 Medidas de absorção na faixa do infravermelho.

As medidas de transmissão no Infravermelho (IR) foram empregadas para determinar o conteúdo de hidrogênio nos filmes e a forma em que está ligado. As medidas foram feitas em amostras crescidas sob substratos de silício cristalino. Os espectros foram adquiridos em um espectrofotômetro modelo FT-1600 da Perkin Elmer (IQ-UNICAMP). A faixa típica de medida está no intervalo do número de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  (0.05 a 0.5 eV).

Na Figura 2.11-a mostramos um espectro típico de transmissão de IR para uma amostra de a-Ge:H. Depois de eliminar a figura de interferência (curva tracejada), é obtido o espectro de absorção, empregando o método desenvolvido na referência [20]. A curva do coeficiente de absorção em função do número de onda para um filme de a-Ge:H observa-se na Figura 2.11-b.

Nos filmes de a-Ge:H intrínsecos e dopados o espectro de IR caracteriza-se por apresentar duas bandas de absorção correspondentes ao grupo Ge:H. O modo *wagging* está centrado em cerca de 570  $\text{cm}^{-1}$  e o modo *stretching* localizado entre 1700 e 2100  $\text{cm}^{-1}$ . O conteúdo de hidrogênio [ $C_H$ ] nos filmes é calculado a partir da absorção integrada do modo *wagging*, mediante a relação:

$$C_H = A \int \alpha(\omega)/\omega \, d\omega \quad (2.5)$$

onde:  $A=1.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  é a constante de calibração para esta banda obtida a partir de medidas de concentração de hidrogênio por técnicas de reação nuclear [27],  $\omega$  é o número de onda e  $\alpha$  o coeficiente de absorção.

A partir da banda de *stretching* obtém-se informação de como o hidrogênio está ligado. Esta banda é deconvolvida em duas componentes como observa-se na Figura 2.11-b. Uma centrada perto de 1860  $\text{cm}^{-1}$  é associada a vibrações Ge:H em uma cavidade do tamanho de uma monovacância, denominada usualmente como *bulk like* [28]. A outra componente está centrada perto de 1970  $\text{cm}^{-1}$  e é associada a vibrações Ge:H na superfície interna de grandes *voids*, denominada *surface like*. O parâmetro de micro estrutura (R), é definido como a relação entre as áreas integradas destas duas componentes do modo *stretching*, e dá informação da microestrutura dos filmes [29]:

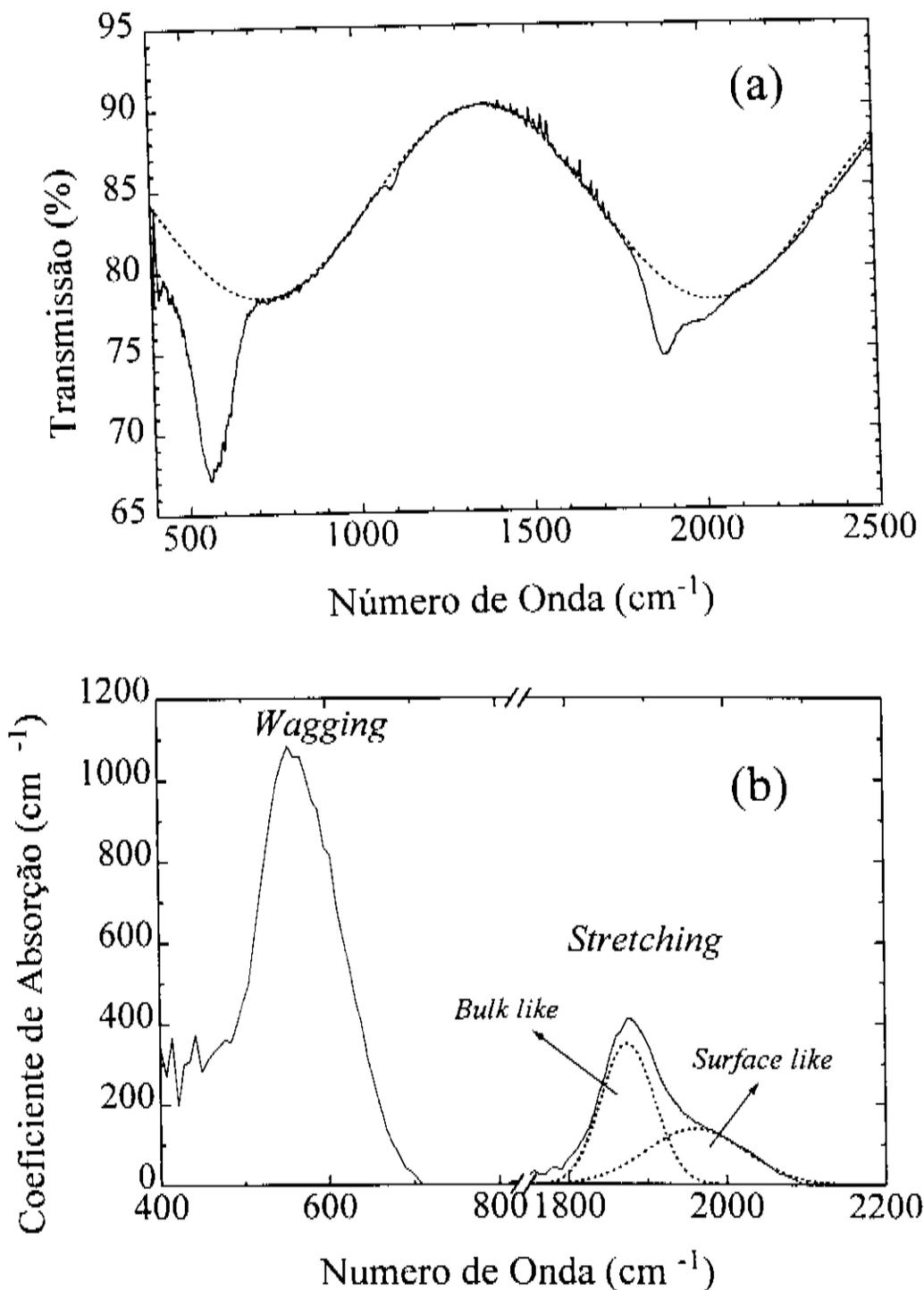


Figura 2.11: (a) Espectro de transmissão para uma amostra de a-Ge:II na região de IR. A linha tracejada representa a figura de interferência, que é devida à diferença no índice de refração entre o filme e o substrato. (b) Coeficiente de absorção vs. a energia do fóton para as vibrações *wagging* e *stretching*. A banda de *stretching* pode ser ajustada por duas gaussianas, correspondendo aos modos *bulk-like* e *surface-like*.

$$R = [\textit{bulk like}] / [\textit{surface like}] \quad (2.6)$$

os colchetes indicam a área integrada do respectivo modo. As variações do parâmetro R estão correlacionadas com mudanças em outras propriedades optoeletrônicas dos filmes, tais como: índice de refração, gap óptico e desordem, como será mostrado posteriormente.

#### 2.3.2.4 Medidas de espalhamento Raman.

Em filmes de germânio amorfo (a-Ge) a formação da fase cristalina é catalisada facilmente pela inclusão de impurezas como In, Ga e Al. Este efeito catalisador vai depender fundamentalmente da temperatura de deposição, da concentração de impurezas e da natureza do substrato [30]. Portanto, é importante investigar a presença de microcristais ou cristalização nos filmes de a-Ge:H dopados, especialmente para altas concentrações de In, Ga e Al.

As medidas de Raman foram realizadas nos filmes de a-Ge:H dopados com In, Ga e Al, depositados sob substratos de vidro tipo *corning* 7059. Os espectros Raman foram medidos empregando um espectrógrafo Raman modelo T64000 da Jobin Yvon. Como excitação foi empregada a linha de 514.5 nm de um laser de Ar ( $P_L \sim 20$  mW). As medidas foram realizadas a temperatura ambiente e em atmosfera de ar. Por esta razão, ao sinal Raman dos filmes está superposto o sinal das moléculas de ar (oxigênio e nitrogênio) na região abaixo de  $120 \text{ cm}^{-1}$ . Os espectros Raman serão mostrados no capítulo III.

### 2.4 Influência dos parâmetros de deposição nas propriedades optoeletrônicas dos filmes de a-Ge:H.

Devido ao crescente interesse nas ligas de silício amorfo hidrogenado ( $\text{a-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{:H}$ ) e filmes de a-Ge:H para uso em aplicações fotovoltaicas, tem sido feito nos últimos anos um grande esforço na procura de condições de preparação que conduzam a filmes de a-Ge:H de alta qualidade optoeletrônica. Como é sabido, as propriedades estruturais e eletrônicas dos semicondutores amorfos são muito dependentes do método e condições de preparação. Filmes de a-Ge:H de qualidade optoeletrônica têm sido preparados pela técnica de *r.f. sputtering* e pela técnica de

*glow discharge* [5,6,31]. Esta seção, faz parte dos estudos realizados no grupo de Conversão Fotovoltáica, da influência dos parâmetros de deposição do equipamento de *r.f. sputtering* nas propriedades optoeletrônicas dos filmes de a-Ge:H [6,32,33,34]; tendo-se como finalidade a fabricação de dispositivos baseados neste material, e a realização de trabalhos de dopagem com elementos da coluna III (tipo-p) e coluna IV (tipo-n) da Tabela Periódica.

No equipamento de *r.f. sputtering* (ver Figura 2.3) existem alguns parâmetros que podem ser controlados durante a deposição dos filmes finos: i) a pressão total de deposição, que determina o livre caminho médio das moléculas devido às colisões, determinando se as reações ocorrem principalmente na superfície do filme em crescimento ou no plasma; ii) a variação do fluxo de gases que determina o tempo de residência das espécies dentro do reator; iii) a potência de *r.f.* que controla a taxa de bombardeamento do alvo e a dissociação dos gases e, portanto, também a taxa do crescimento do filme; iv) e a temperatura do substrato que controla as reações químicas na superfície do filme em crescimento. Além disto, existem outros parâmetros fixos que influenciam as propriedades dos filmes, tais como: geometria da câmara, tamanho e pureza do alvo, sistema de vácuo (que determina a contaminação residual), e pureza dos gases.

Neste estudo, os parâmetros que foram ajustados para o controle no crescimento dos filmes de a-Ge:H são: pressão parcial de H<sub>2</sub>, temperatura do substrato (T<sub>s</sub>), pressão parcial de Ar, e auto polarização do sinal de *r.f.* (*bias*) que determina a potência de *r.f.* Em cada caso só foi variado um parâmetro por vez. Para caracterizar as amostras foram feitas medidas de condutividade no escuro, medidas de UV-VIS, medidas de IR e em algumas amostras foram feitas medidas de PDS. Destas caracterizações foram obtidos alguns parâmetros optoeletrônicos das amostras na forma como foi descrito na seção 2.3. Como meta, procuramos conseguir um material com as seguintes características:

- energia de ativação próxima a 0.5 eV; indicando que o nível de Fermi está perto do meio do gap, e conseqüentemente a densidade de defeitos do material é menor;
- condutividade a temperatura ambiente em torno de  $5 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ;
- a partir dos espectros obtidos da região de NIR-VIS, um filme com uma região transparente razoável (transmissão perto de 92 %), além de um índice de refração (para  $\lambda=2 \mu\text{m}$ ) e gap óptico aproximadamente de 4 e 1.1. eV respectivamente;
- uma concentração de hidrogênio ligado perto de 7 % e uma boa relação entre os modos *bulk* e *surface like* (o denominado parâmetro de micro estrutura), indicando um material homogêneo e compactado. De trabalhos prévios realizados no grupo, onde os

parâmetros de deposição foram variados num intervalo relativamente grande, conhecia-se que a concentração de hidrogênio de filmes com boas propriedades optoeletrônicas está perto de 7 % [32,34].

A seguir são apresentadas as tendências observadas nas propriedades optoeletrônicas dos filmes de a-Ge:H durante o estudo de variação dos quatro principais parâmetros de deposição.

#### 2.4.1 Variação da temperatura de substrato e da pressão parcial de hidrogênio.

As propriedades optoeletrônicas dos semicondutores amorfos hidrogenados são fortemente dependentes da concentração de hidrogênio  $C[H]$ , que por sua vez depende da temperatura do substrato ( $T_s$ ) e da pressão parcial de hidrogênio ( $P_{H_2}$ ) utilizadas durante a deposição. A Figura 2.12 mostra a concentração de hidrogênio ligado nos filmes em função da pressão parcial de  $H_2$  na câmara de deposição para diferentes temperaturas do substrato. Para estas amostras o *bias* e a pressão total na câmara de deposição foram mantidos constantes em -640 V e  $14.7 \times 10^{-3}$  mbar respectivamente. A característica geral é o aumento da  $C[H]$  com a diminuição da temperatura de substrato ( $T_s$ ) e com o aumento da pressão parcial de hidrogênio ( $P_{H_2}$ ) na câmara de deposição.

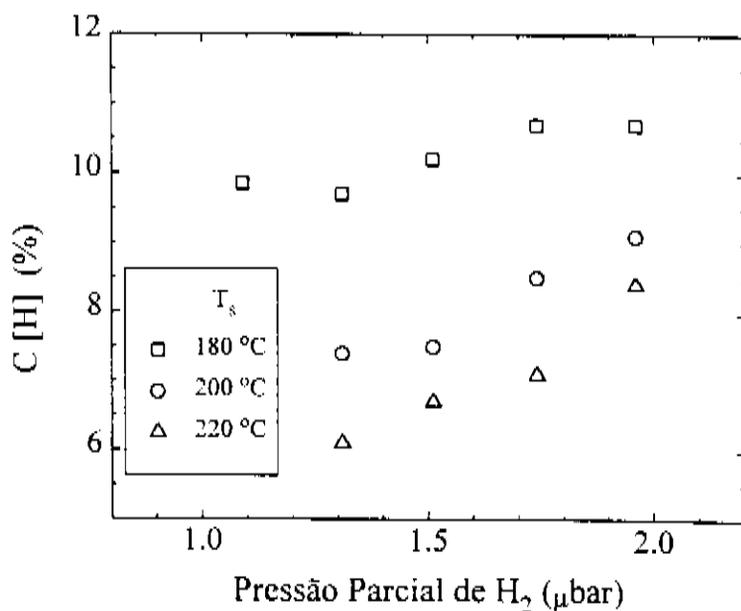


Figura 2.12: Concentração de Hidrogênio em função da pressão parcial de  $H_2$  na câmara de deposição, para diferentes temperaturas de substrato.

Como consequência da mudança na concentração de hidrogênio nos filmes observamos tendências na variação de algumas propriedades optoeletrônicas dos mesmos, que resumimos:

i) A dependência das propriedades ópticas com as condições de deposição está intimamente relacionada com  $C[H]$ . Como é mostrado na Figura 2.13 o gap óptico de Tauc ( $E_g$ ) tem uma variação similar à dependência da concentração de hidrogênio com a variação da  $T_s$  e a  $P_{H_2}$ . Conforme esperado, observa-se para maiores pressões parciais de hidrogênio e menores  $T_s$  uma tendência de aumento para  $E_g$ , e viceversa. Variações similares na  $C[H]$  e  $E_g$  com a diminuição da temperatura do substrato e aumento da  $P_{H_2}$  tem sido observadas em filmes de a-Si:H e a-Ge:H [31,34,35].

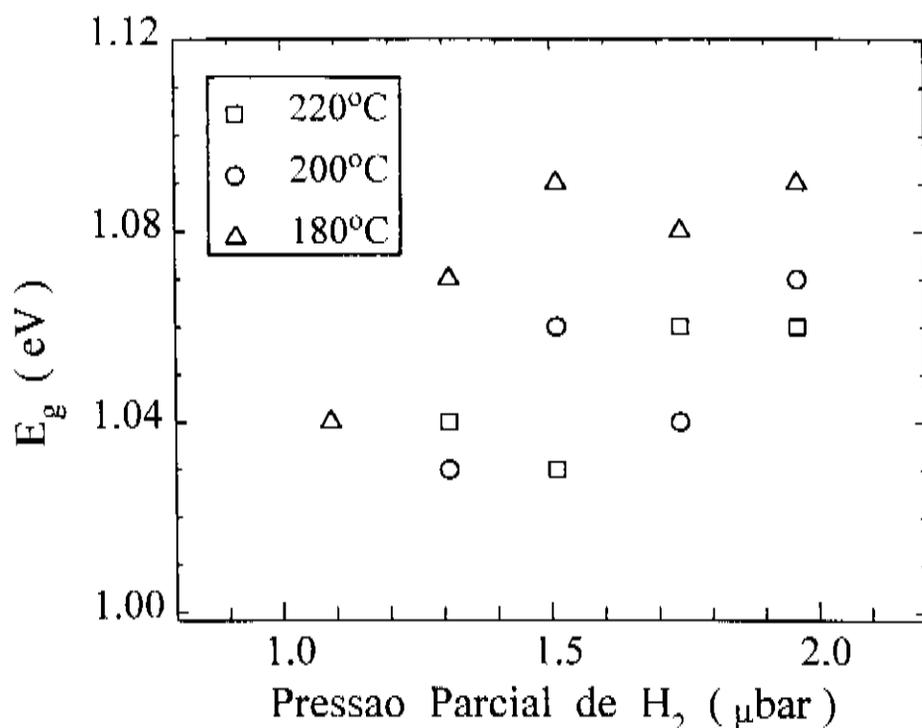


Figura 2.13: Representação do gap segundo o método de Tauc em função da concentração de  $H_2$  na câmara de deposição, para diferentes temperaturas de substrato.

ii) A influência da concentração de hidrogênio no gap óptico também é refletida nas propriedades elétricas. Na Figura 2.14 pode-se ver a dependência da energia de ativação em função do fluxo de hidrogênio para três temperaturas de deposição. Para maiores fluxos de hidrogênio e menores temperaturas de substrato a energia de ativação tem tendência em aumentar, devido a que uma maior quantidade de hidrogênio é incorporada nos filmes.

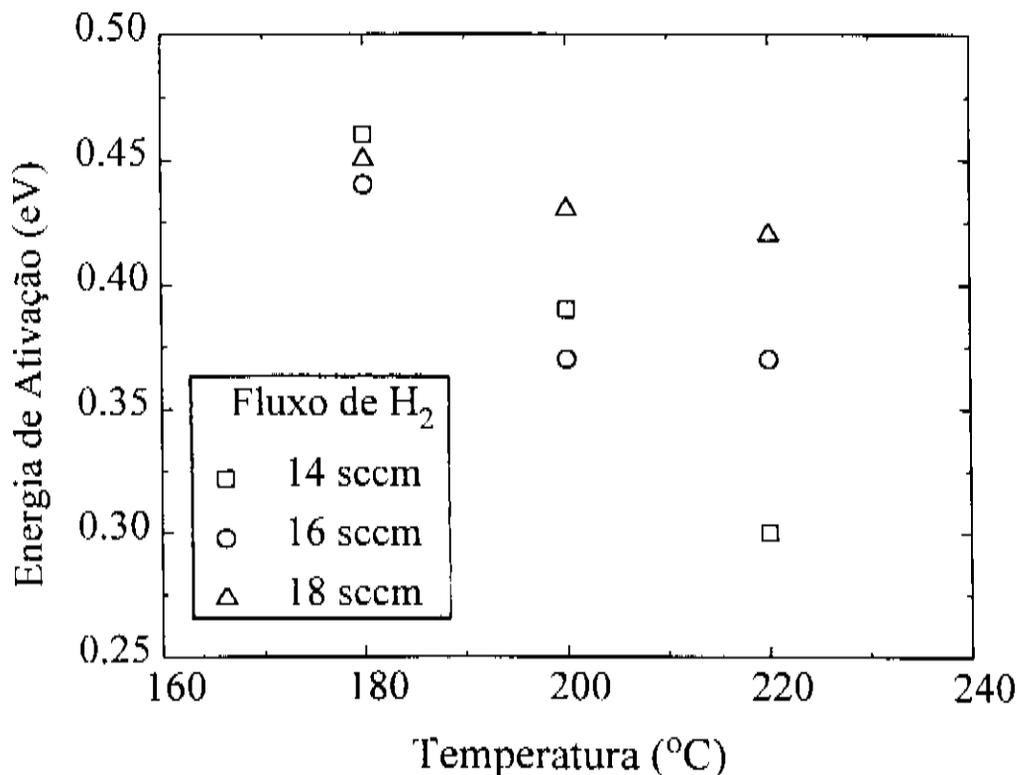


Figura 2.14: Energia de ativação em função da temperatura do substrato, para amostras depositadas a diferentes fluxos de  $H_2$ .

A temperatura do substrato e a pressão parcial de hidrogênio podem afetar as propriedades optoeletrônicas dos filmes de várias formas. Ao aumentar a  $T_s$  a mobilidade superficial dos átomos que vão se condensar (*ad-atoms*) na superfície do filme em crescimento aumenta, o que permite às diferentes espécies difundirem à procura do melhor sítio para ligarem-se. Esta maior mobilidade superficial dos *ad-atoms* favorece o crescimento do material com uma estrutura mais densa e com poucos defeitos estruturais [36]. Entretanto, o aumento de  $T_s$  produz uma menor hidrogenação do material (ver Figura 2.12), devido ao aumento da desorção do hidrogênio da superfície do filme em crescimento. Se a temperatura é suficientemente alta, obtém-se em geral um material com pouco hidrogênio e por tanto com uma excessiva quantidade de ligações pendentes.

A presença de hidrogênio nos semicondutores amorfos é fundamental no momento da deposição devido à passivação das ligações pendentes. Como pode ser deduzido da Figura 2.12 o controle do conteúdo de hidrogênio nos filmes de a-Ge:H não só depende da presença de hidrogênio na câmara, mas também dos outros parâmetros de deposição. As Figuras 2.13 e 2.14 mostram que altas temperaturas de

substrato e baixos fluxos de hidrogênio (condições que favorecem uma menor incorporação de hidrogênio), conduzem a filmes com gap óptico de Tauc e energias de ativação menores, indicando uma maior presença de ligações pendentes e estados de cauda. A presença de hidrogênio também modifica as reações químicas no plasma e na superfície do filme em crescimento, seja determinando as classes e concentrações de radicais disponíveis para o filme em crescimento, ou afetando a mobilidade superficial dos mesmos.

A temperatura do substrato, além de controlar o conteúdo de hidrogênio também provoca mudanças estruturais nos filmes. Em geral, para  $T_s$  menores que 150 °C e 250 °C no caso dos filmes de a-Ge:H depositados pelas técnicas de *r.f. sputtering* e *glow discharge* respectivamente, as propriedades optoeletrônicas podem evoluir como efeito da contaminação atmosférica dos filmes [34,37]. Isto é consequência de uma estrutura colunar e/ou pouco densa, favorecida pela baixa temperatura do substrato [37]. No intervalo de temperaturas estudado (180 a 220 °C), não foram observadas no espectro de IR a presença de modos vibracionais relativos ao oxigênio ou carbono, e os espectros não evoluíram com o tempo. Esta é uma evidência indireta de que os filmes preparados neste intervalo de temperaturas possuem uma estrutura compactada.

#### 2.4.2. Variação da pressão parcial de Argônio.

A Tabela 2.1 resume algumas características optoeletrônicas das amostras feitas mudando a pressão parcial de Ar, permanecendo os demais parâmetros de deposição constantes: temperatura do substrato 180 °C, fluxo de hidrogênio 14 sccm, autopolarização -640 V.

Dos resultados mostrados na Tabela 2.1 observam-se algumas tendências com a variação da pressão de argônio:

i) Aumento da taxa de crescimento dos filmes com o incremento da pressão de Ar (para uma  $P_{H_2}$  e autopolarização fixas), devido a um aumento do bombardeamento do alvo de Ge por uma maior quantidade de íons de Ar. Resultados similares têm sido observados em filmes de a-Si:H depositados pela técnica de *rf magnetron sputtering* [38]. Nesta referência mostra-se também que quando a pressão total na câmara de deposição é suficientemente alta, uma diminuição na taxa de crescimento dos filmes é observada, como consequência da diminuição do livre caminho médio das espécies no plasma; região de pressões que não foi alcançada neste trabalho.

ii) A concentração de hidrogênio diminui com o aumento da pressão de Ar, como resultado de um maior *re-sputtering* dos átomos de hidrogênio na superfície do filme em crescimento.

iii) O índice de refração e o parâmetro de micro estrutura aumentam com o incremento da pressão de Ar, um indício de que os filmes são mais densos [39]. Isto indica que o bombardeamento é benéfico no sentido de que evita a formação de *macro-voids*.

iv) A condutividade no escuro apresenta um comportamento do tipo ativado a temperaturas entre aproximadamente 400 e 200 K, correspondendo a um transporte entre estados estendidos (ver Figura 2.15). Tal comportamento pode ser expresso através da relação:

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

onde  $E_a$  é a energia de ativação e  $\sigma_0$  é o fator pré-exponencial.

Tabela 2.1: Principais propriedades optoeletrônicas dos filmes de a-Ge:H mudando a pressão de Ar.

Amostra	$P_{Ar} \times 10^{-3}$ (mbar)	d (Å/s)	n ( $\lambda=2 \mu\text{m}$ )	$E_g$ (eV)	$E_a$ (eV)	$C_H$ (%)	R (b/s)
1	8.0	1.05	3.68	1.05	0.37	10.1	1.08
2	14.7	1.10	3.78	1.08	0.37	8.4	1.34
3	25.0	1.25	3.82	1.07	0.32	6.6	1.72

onde:  $P_{Ar}$  é a pressão parcial de Ar em mbar, d é a taxa de crescimento (calculada a partir do tempo de deposição e da espessura dos filmes), n é o índice de refração,  $E_g$  é o gap óptico de Tauc,  $E_a$  é a energia de ativação,  $C_H$  é a concentração de hidrogênio ligado nos filmes, e R é o parâmetro de micro estrutura.

v) Não obstante o transporte seja por estados estendidos, o aumento da  $P_{Ar}$  produz a diminuição da energia de ativação. Um gráfico da condutividade em função da temperatura para estas amostras é mostrado na Figura 2.15. A diminuição da energia

de ativação (determinada da inclinação da curva) está relacionada com a diminuição do conteúdo de Hidrogênio nos filmes, o que indica que a densidade de defeitos no gap esta aumentando (devido a que tem-se menos hidrogênio para passivar as ligações pendentes no material).

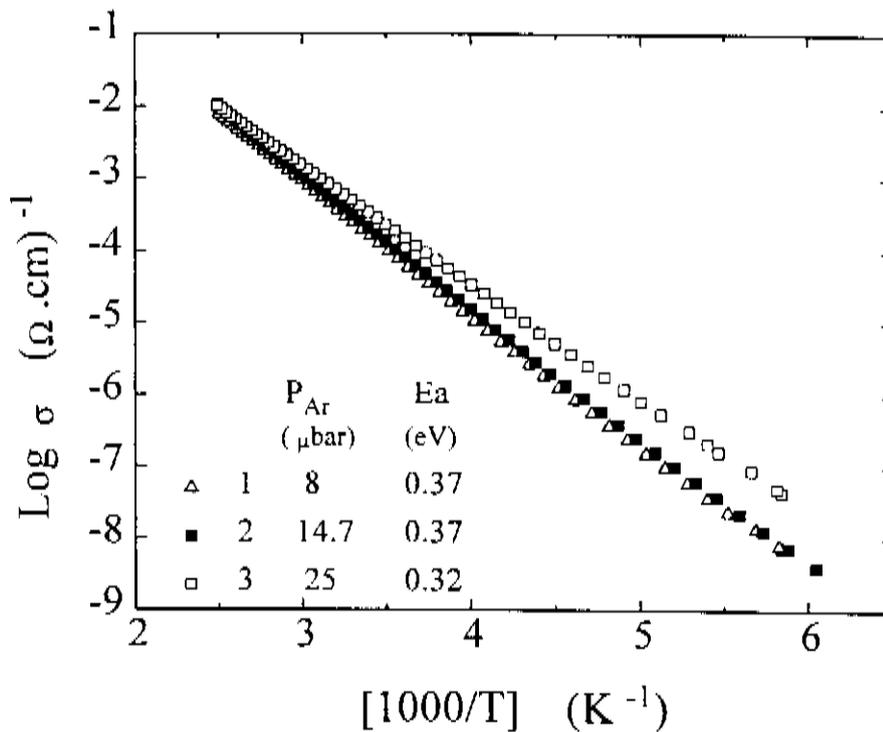


Figura 2.15: Condutividade em escuro em função da temperatura para amostras feitas a diferentes pressões de Argônio. Note-se o comportamento ativado até baixas temperaturas.

Em resumo, pode-se concluir que o aumento da  $P_{\text{Ar}}$  acima de  $14.7 \times 10^{-3}$  mbar produz uma degradação nas propriedades de transporte como efeito de uma menor hidrogenação das amostras. Reduzir a pressão de Ar abaixo de  $14.7 \times 10^{-3}$  mbar não causa variações bruscas na energia de ativação, mas produz uma diminuição da densidade das amostras, o que sugere a presença de uma maior quantidade de *macrovoids*. Do ponto de vista de fabricação de dispositivos, é necessário ter-se um material com boas propriedades de transporte e boas propriedades estruturais. Por isso optamos por continuar trabalhando com  $P_{\text{Ar}}$  igual a  $14.7 \times 10^{-3}$  mbar, com o qual conseguem-se fazer filmes que satisfazem relativamente bem estas condições.

### 2.4.3 Variação da autopolarização (*bias*) do sinal de r.f.

A potência do sinal de r.f. pode afetar o processo de deposição pela variação das características do plasma, seja por efeitos térmicos ou por *re-sputtering* do filme em crescimento [40]. Para filmes de a-Ge:H crescidos pela técnica de *r.f. sputtering* o bombardeamento do substrato com átomos de hidrogênio ocorre não importando as condições de deposição, originando a criação e passivação de ligações pendentes. Por sua vez, o bombardeamento da superfície do filme por íons energéticos de Ar produz o *re-sputtering* das espécies fracamente ligadas e aumenta a mobilidade na superfície, originando uma estrutura mais compacta e com menor densidade de ligações pendentes [41]. Também existe evidência de que o excesso de bombardeamento por íons de Ar, facilita a incorporação do Ar no filme e a formação de *voids*, o que produz defeitos estruturais e composicionais nos filmes [42].

A série de amostras em função da autopolarização do cátodo foi preparada a uma temperatura de substrato de 180 °C, fluxo de hidrogênio de 18 sccm e pressão total na câmara de  $14.7 \times 10^{-3}$  mbar. Algumas das propriedades optoeletrônicas dos filmes são resumidas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Algumas propriedades optoeletrônicas das amostras de a-Ge:H mudando a voltagem de auto polarização do sinal de r.f. (*bias*).

Amostra	<i>bias</i> (V)	d (Å/s)	n	$E_g$ (eV)	$E_a$ (eV)	$C_H$ (%)
1*	-440	0.6	3.59	1.2	0.42	10.9
2	-540	0.8	3.68	1.14	---	10.6
3	-600	1.0	3.68	1.13	0.38	10.8
4	-640	1.1	3.68	1.13	0.37	10.5
5	-700	1.4	3.66	1.07	0.33	7.6
6	-760	1.5	3.67	1.09	0.35	8.2

\* Amostra feita com um fluxo de hidrogênio de 16 sccm.

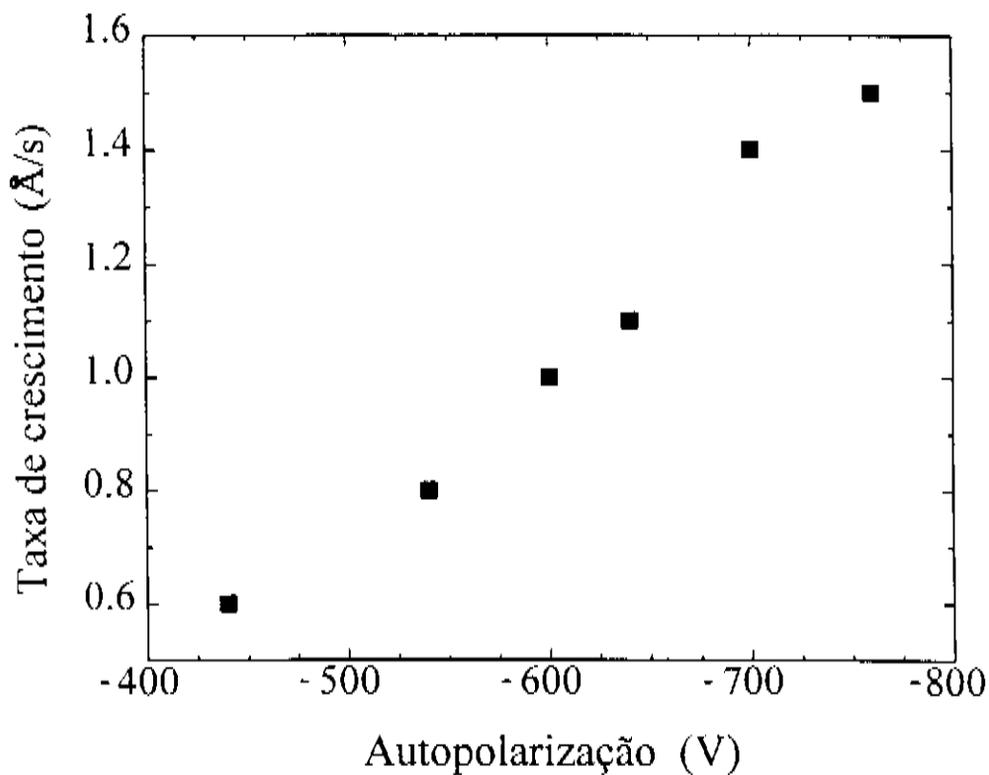


Figura 2.16: Variação da taxa de crescimento em função da autopolarização do cátodo.

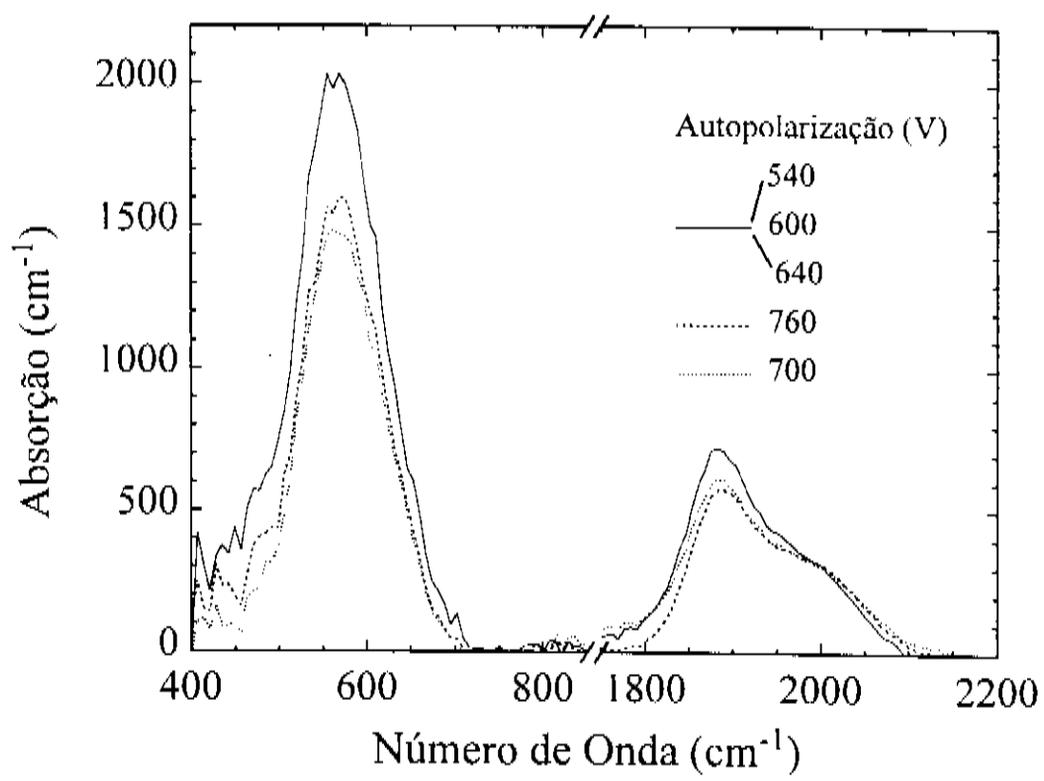


Figura 2.17: Bandas de absorção no infravermelho em função da autopolarização.

A Figura 2.16 mostra a taxa de deposição dos filmes em função da autopolarização do sinal de r.f. (Devido à diferença entre a mobilidade iônica e eletrônica no plasma, o cátodo está negativamente auto-polarizado). Como é esperado, o aumento da autopolarização produz um aumento da taxa de crescimento dos filmes, devido ao bombardeamento do alvo de Ge por íons de Ar mais energéticos. O aumento da autopolarização produz também um incremento do bombardeamento da superfície do filme, com o que se tem um aumento do *re-sputtering* dos átomos de hidrogênio. Este efeito é observado claramente nas bandas de absorção de infravermelho (ver Figura 2.17), onde as amostras feitas a menores bias incorporam mais hidrogênio e a medida que este é incrementado a incorporação de H diminui. Como é mostrado na Figura 2.18, a diminuição do conteúdo de hidrogênio, por sua vez, produz uma diminuição no gap óptico de Tauc e na energia de ativação das amostras.

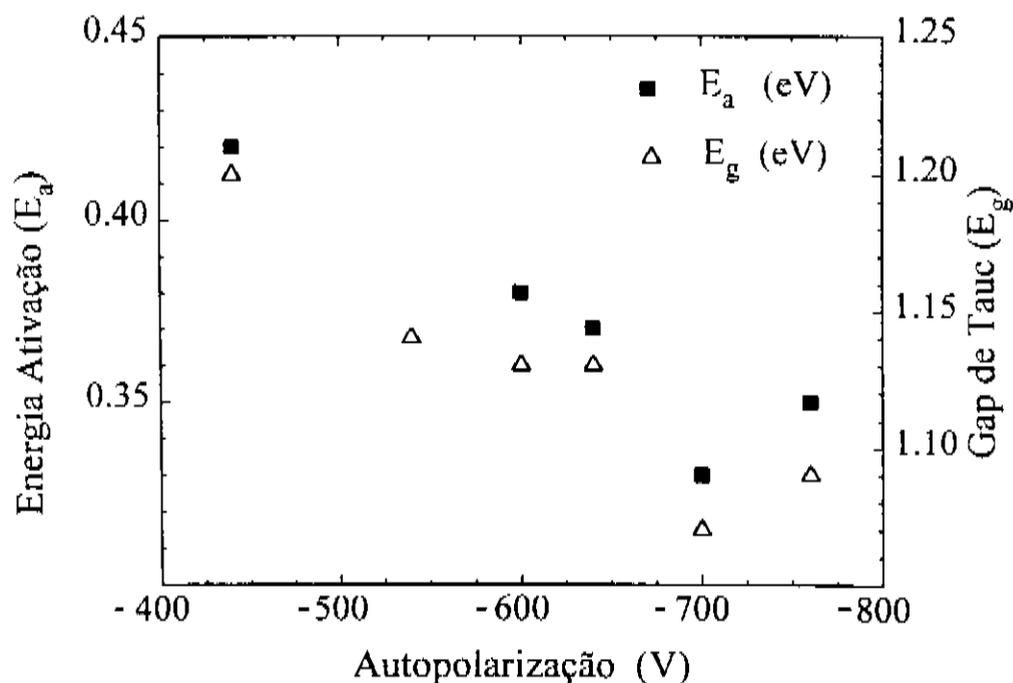


Figura 2.18: Representação da variação da energia de ativação e do gap óptico de Tauc em função da autopolarização do cátodo.

As mudanças observadas nas propriedades optoeletrônicas dos filmes de a-Ge:H ao aumentar a auto polarização do sinal de r.f., vão na mesma direção das mudanças produzidas ao aumentar a pressão parcial de Ar na câmara de deposição. Isto é conseqüência de que nos dois casos tem-se um incremento do bombardeamento iônico da superfície do filme em crescimento. Como é conhecido, o bombardeamento da

superfície é benéfico no sentido que aumenta a mobilidade dos *adatoms* na superfície do filme, o que evita a formação da estrutura colunar. No caso de filmes de a-Ge:H depositados pela técnica de *glow discharge* no eletrodo polarizado (que sofre um maior bombardeamento), as amostras obtidas são de maior qualidade, em comparação com as amostras feitas no eletrodo não polarizado (ânodo) [8]. As propriedades optoeletrônicas dos filmes depositados no ânodo, em geral evoluem com o tempo, devido a que sua estrutura colunar permite a fácil incorporação de contaminantes atmosféricos (principalmente C e O). Em nenhuma das amostras feitas no presente estudo, foram observados no espectro de IR bandas de absorção correspondentes à presença de modos vibracionais do O ou C, evidência de que a estrutura das amostras é homogênea e compacta [37]. Entretanto, o excesso de bombardeamento da superfície do filme (favorecido por uma autopolarização grande, ou altas pressões parciais de Ar) também pode ser prejudicial, devido ao *re-sputtering*, que conduz a uma menor concentração de hidrogênio, em detrimento das propriedades de transporte.

#### 2.4.4 Considerações gerais sobre o estudo dos filmes de a-Ge:H.

Foi mostrado que as propriedades optoeletrônicas dos filmes de a-Ge:H podem ser amplamente afetadas por pequenas mudanças nos parâmetros de deposição, sob as que tem-se controle no equipamento de *r.f. sputtering*. O efeito da concentração de hidrogênio nas propriedades ópticas e elétricas nos filmes de a-Ge:H é bastante pronunciado, sendo que a  $C[H]$  é afetada pela variação de qualquer dos parâmetros de deposição: temperatura de substrato, pressão parcial de  $H_2$ , pressão parcial de Ar e autopolarização. As propriedades de transporte (energia de ativação, condutividade a temperatura ambiente e comportamento ativado até baixas temperaturas) dependem fortemente das condições de preparação.

Foram encontrados filmes de a-Ge:H com propriedades ópticas muito similares às que nos propusemos como objetivo, mas as propriedades de transporte ainda estão um pouco diferentes ( $E_a$  baixa e  $\sigma_{RT}$  deveria ser um pouco menor). O baixo valor na energia de ativação pode estar relacionado a contaminação residual com N e O nos filmes na câmara de deposição. Como foi mostrado, estes dois elementos são dopantes tipo-n muito eficientes na rede do a-Ge:H [43,44]. Assim, por exemplo, dos resultados da referência [43] estima-se que basta uma pressão residual de  $5 \times 10^{-7}$  mbar de  $N_2$  na câmara de deposição, para produzir um deslocamento do nível de Fermi de aproximadamente 0.06 eV. É interessante lembrar que no equipamento de *r.f.*

sputtering a pressão base antes da deposição das amostras é de  $1 \times 10^{-6}$  mbar. Estas impurezas residuais (N e O) podem ser as responsáveis parciais pela condutividade tipo-n dos filmes de a-Ge:H.

No próximo capítulo, será mostrado que as propriedades de transporte podem ser modificadas incorporando pequenas quantidades de Índio, Gálio e Alumínio, as quais compensam as impurezas tipo-n não intencionais dos filmes de a-Ge:H. Com a compensação o nível de Fermi desloca-se para o meio do gap [ $E_a - 0.5$  eV, e  $\sigma_{RT} = 1 \times 10^{-6}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) $^{-1}$ ], uma leve diminuição da densidade de defeitos do material é observada; e a hidrogenação e as propriedades ópticas dos filmes não sofrem alterações. Efeitos similares têm sido recentemente reportados em filmes de a-Si:H, onde uma diminuição na densidade de defeitos e uma melhora na estabilidade dos filmes foi conseguida com a compensação das impurezas nativas, mediante a inclusão de pequenas quantidades de boro [45].

Devido a que o processo de *sputtering* é muito energético, além da contaminação residual, existe contaminação pelos elementos constituintes das paredes do reator e incorporação de Ar nos filmes. Nos espectros de PIXE das amostras de a-Ge:H não intencionalmente dopadas, foi detectada a presença de impurezas de Cr (0.01 %), Fe (0.05 %), Ni (0.03 %) e Cu (0.07 %), o número entre parêntesis é uma estimativa da percentagem de impurezas presentes no filme relativas à concentração de Ge. Das medidas de RBS e PIXE feitas em amostras intrínsecas, a concentração de Ar foi estimada em 2 %, valor similar ao reportado para filmes de a-Si:H depositados pela técnica de *magnetron r.f. sputtering* [46]. É conhecido que a inclusão dos átomos de Ar está relacionada com a formação de defeitos estruturais (*voids*) na rede dos filmes de a-Ge:H, embora não seja detectada a presença de uma estrutura colunar [47]. Para filmes de a-Si:H depositados no catodo pela técnica de *glow discharge* numa atmosfera de  $\text{SiH}_4 + \text{Ar}$ , o conteúdo de Ar é da ordem de 3 %. Em contraste, a quantidade de Ar foi sempre abaixo do limite de detecção nos filmes depositados no ânodo [48], que é onde é preparado o a-Si:H de alta qualidade optoeletrônica.

Finalmente, como complementação do trabalho de otimização faltaria fazer um estudo da influência da separação dos eletrodos do equipamento de r.f. sputtering nas propriedades estruturais, ópticas e elétricas dos filmes. Em filmes de a-Ge:H depositados pela técnica de *glow discharge*, foi reportado uma considerável melhora das propriedades estruturais e optoeletrônicas com a diminuição do espaçamento dos eletrodos, como consequência do efeito de mudanças na química do plasma, tal como o incremento do número de átomos de hidrogênio chegando na superfície do filme e/ou aumento da mobilidade superficial dos átomos. Em especial foi observado uma

mudança de uma estrutura colunar, para uma estrutura compactada e homogênea dos filmes de a-Ge:H [8]. Como um objetivo, devem procurar-se condições de deposição que conduzam à diminuição da incorporação excessiva de Ar nos filmes de a-Ge:H, já seja pela diminuição da autopolarização do cátodo e/ou a redução da pressão parcial de Ar na câmara, o que certamente melhorará as propriedades optoeletrônicas do material.

## REFERÊNCIAS

- [1] M. Stutzmann in *Amorphous Semiconductors*, a ser publicado.
- [2] A.J. Lewis, G.A.N. Connell, W. Paul, J.R. Pawlik and R.J. Temkin, *A.I.P. Con. Pro.* **20**, 27 (1974).
- [3] *Hydrogenated amorphous silicon*, in "Semiconductors and Semimetals", vol. 21, Part A (Preparation and Structure). Editor, Jacques I. Pankove. Academic Press, INC. London (1984).
- [4] *Hydrogenated amorphous silicon*, in "Topics in applied physics", vol. 56. Editor, J.D. Joannopoulos and G. Lucovsky, Springer-Verlag, Berlin (1984).
- [5] W.A. Turner, S.J. Jones, D. Pang, B.F. Bateman, J.H. Chan, Y.M. Li, F.C. Marques, A.E. Wetsel, P. Wickboldt, and W. Paul, *J. Appl. Phys.* **67**, 7430 (1990).
- [6] F.C. Marques and I. Chambouleyron, in *Proc. 9th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference*, Ed. W. Paltz, G.T. Wrixon and P. Helm, Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 1042 (1989).
- [7] A.E. Wetsel, S.J. Jones, W.A. Turner, D. Pang, W. Paul, J. El Zawawi, Y. Bouizem, L. Chahed, M.L. Theye, F.C. Marques and I. Chambouleyron. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **192**, 547 (1990).
- [8] P. Wickboldt, S.J. Jones, F.C. Marques, D. Pang, W.A. Turner, A.E. Wetsel, W. Paul and J.H. Chan, *Philos. Mag. B* **64**, 655 (1991).
- [9] F.C. Marquez, *Propriedades estruturais e optoeletrônicas de ligas amorfas de germânio*, tese de doutorado, UNICAMP (1989)
- [10] R.A. Street, in *Hydrogenated amorphous silicon*, Cambridge University Press, N.Y. (1991).
- [11] N.F. Mott and E.A. Davis, in *Electronic processes in non-crystalline materials*, Clarendon Press, Oxford (1979).
- [12] N.F. Mott, *Phil. Mag.* **17**, 1259 (1968).
- [13] N.F. Mott, *Phil. Mag.* **19**, 835 (1969).
- [14] A.J. Grant and E.A. Davis, *Solid State Communications* **15**, 563 (1974).
- [15] Don Monroe, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 146 (1985).
- [16] K.P. Chick and K.C. Koon, *Phil. Mag. B* **53**, 399 (1986).
- [17] J. Stuke, *Phil. Mag. B* **52**, 225 (1985).
- [18] A.J. Lewis, *Phys. Rev. B* **13**, 2565 (1976).

- [19] D. Hauschildt, M. Stutzmann, J. Stuke and H. Dersch, *Solar Energy Materials* **8**, 319 (1982).
- [20] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 1214 (1983).
- [21] Ver por exemplo, *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II*, in *Topics in Applied Physics*, Vol **56**. Editors: J.D. Joannopoulos and G. Lucovsky, p. 142 (1983).
- [22] H. Curtins and M. Favre, *Amorphous silicon and related materials*, edited by Hellmut Fritzsche, World Scientific Publishing Company, 329 (1988).
- [23] W.B. Jackson and N.M. Amer, *Phys. Rev. B* **25**, 5559 (1982).
- [24] C.F.O. Graeff, M. Stutzmann, K. Eberhart, *Philos. Mag. B* **69**, 387 (1994)
- [25] M.H. Tabacniks, *Calibração do sistema PIXE-SP de análise elementar*. Tese de Mestrado, USP (1983).
- [26] I.V. Mitchell and J.F. Ziegler, *Ion Beam Handbook for Material Analysis*, ed. J.W. Mayer and E. Rimini. Academic Press, New York, Chapter 5 (1977).
- [27] C.J. Fang, K.J. Gruntz, L.Ley, M. Cardona, F.J. Demond, G. Muller and S. Kalbitzer, *J. of Non-Cryst. Sol.* **35&36**, 255 (1980).
- [28] M. Cardona, *Phys. Stat. Solidi (b)* **118**, 463 (1983).
- [29] E. Bhattacharya and A.H. Mahan, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1587 (1988).
- [30] K.L. Chopra, H.S. Randhawa and L.K. Malhotra, *Thin Solid Films* **47**, 203 (1977).
- [31] T. Drüsedau and B. Schröder, *J. Appl. Phys.* **75**, 2864 (1994).
- [32] A.R. Zanatta, C.F. de O. Graeff and I. Chambouleyron, *Proceedings 5th Brazilian School on Semiconductor Physics*, Eds. J.R. Leite, A. Fazzio, A.S. Chavez, World Scientific, Singapore, 469 (1991).
- [33] C.F. de O. Graeff, P.V. Santos, G. Marcano, and I. Chambouleyron, *Proc. 21 st IEEE PVSC*, Ed. IEEE, Vol III, 1564 (1990).
- [34] Marcelo Mulato, *Estudo das propriedades estruturais e optoeletrônicas de filmes finos de germânio amorfo hidrogenado*, Tese de Mestrado, UNICAMP (1994).
- [35] Y.M. Li, W.A. Turner, C. Lee, and W. Paul, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. **149**, 187 (1989).
- [36] W.A. Turner, D. Pang, A.E. Wetsel, S.J. Jones, and W. Paul, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. **192**, 493 (1990).
- [37] S.J. Jones, S.M. Lee, W.A. Turner and W. Paul, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. **149**, 45, (1989).
- [38] J.B. Webb, *J. Appl. Phys.* **53**, 9043 (1982).
- [39] E.C. Freeman and W. Paul, *Phys. Rev. B* **20**, 716 (1979).
- [40] J.J. Cuomo, R.J. Gambino and R. Rosemberg, *J. Vac. Sci. Tech.* **11**, 34 (1974).

- [41] J. Tardy and R. Meaudre, *Philos. Mag. B* **48**, 73 (1983).
- [42] T.D. Moustakas, *Solar Energy Materials* **8**, 187 (1982).
- [43] A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* **46**, 2119 (1992).
- [44] T. Drüsedau, A. Annen and B. Schröder, *Mat. Res. Soc. Sym., Proc. Vol.* **297**, 717 (1993).
- [45] V.L. Dalal, F.X. Ping, S. Kaushal, M.K. Bhan and M. Leonard, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1862 (1994).
- [46] S. Logothetidis, G. Kiriakidis, and F.C. Palovra, *J. Appl. Phys.* **70**, 2791 (1991).
- [47] C.F.O. Graeff, F.L. Freire Jr., and I. Chambouleyron, *Philos. Mag. B* **67**, 691 (1993).
- [48] C.C. Tsai, *Phys. Rev. B* **19**, 2041 (1979).

### III. DOPAGEM TIPO-P DOS FILMES DE GERMÂNIO AMORFO HIDROGENADO (a-Ge:H).

A importância tecnológica dos semicondutores amorfos hidrogenados é devida a imensa variedade de aplicações optoeletrônicas, especialmente em dispositivos de grande área, tais como: células solares, telas planas, fotocopiadoras, etc. Este sucesso somente foi possível quando conseguiu-se mudar as propriedades optoeletrônicas destes materiais, por dopagem substitucional com elementos do grupo III e V da tabela periódica [1, 2].

Fazendo uma revisão dos estudos de dopagem nos semicondutores amorfos hidrogenados, vários fatos chamam a atenção:

i) Comparado com o a-Si:H poucos estudos de dopagem têm sido feitos no a-Ge:H. Isto principalmente porque desde o início conseguiu-se preparar filmes de a-Si:H de alta qualidade optoeletrônica por *glow discharge*.

ii) A maioria dos estudos de dopagem são feitos com elementos da coluna V (tipo-n), encontrando-se relativamente poucos trabalhos de dopagem tipo-p.

iii) As fontes empregadas para dopar os semicondutores amorfos são geralmente gasosas, e limitam-se geralmente ao caso de fosfina ( $\text{PH}_3$ ), Arsina ( $\text{AsH}_3$ ) e diborana ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ). Estas fontes gasosas têm a desvantagem de ser altamente tóxicas e/ou explosivas. Nos últimos anos tem havido um crescente interesse na busca de fontes alternativas de dopagem que apresentem menos riscos [3, 4, 5, 6].

iv) O método empregado para a deposição é geralmente a técnica de *glow discharge*. Há poucos trabalhos utilizando a técnica de *sputtering* (empregando gases) e a técnica de *co-sputtering* (fontes sólidas) [7, 8]. Nesta última, o material mais empregado como dopante tem sido o Al [9, 10].

v) Não encontra-se na literatura estudos sistemáticos que mostrem a influência do In ou Ga nas propriedades optoeletrônicas e estruturais dos semicondutores amorfos hidrogenados. Alguns trabalhos mostram as mudanças na condutividade, como no caso do a-Si:H dopado com metalorgânicos, ou por implantação iônica [11,12]. Existem apenas alguns trabalhos que correspondem mais às ligas do que a dopagem (ou seja concentrações de impurezas maiores que - 1 %), empregando In e Ga em semicondutores amorfos não hidrogenados preparados pelo método de evaporação [13, 14].

Este estudo de dopagem tipo-p, incorporando In, Ga e Al na rede do germânio amorfo hidrogenado, é parte da pesquisa que vêm sendo desenvolvida pelo grupo de Conversão Fotovoltáica há vários anos neste campo [6,9]. Entre os objetivos deste trabalho está o de complementar, em parte, os pontos numerados anteriormente. Além disso, as perspectivas do trabalho do grupo é a de fazer estruturas tipo PIN de a-Ge:H. Isto torna necessário o estudo prévio da dopagem do material. Resultados preliminares da construção de díodos Schottky, empregando filmes de a-Ge:H não intencionalmente dopados e dopados, serão apresentados no apêndice II.

Este capítulo está dividido da seguinte forma: na primeira parte é feita uma descrição dos mecanismos da dopagem nos semicondutores amorfos hidrogenados. Na segunda parte, descreveremos em detalhe os resultados do estudo da dopagem dos filmes de a-Ge:H com In. Na terceira parte, será apresentado, em forma resumida os resultados da dopagem dos filmes de a-Ge:H com Ga e Al. Na quarta parte, apresentamos uma análise em conjunto da influência dos três dopantes na rede do germânio amorfo hidrogenado.

### 3.1 Mecanismo de dopagem nos semicondutores amorfos hidrogenados.

A descoberta de Spear e Le Comber [1], de que o silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) podia ser dopado pela adição de pequenas quantidades de fosfina ou diborano no plasma de silano foi surpreendente, porque de acordo com a regra 8-N, era de se esperar que os átomos dopantes não podiam ser forçados a tomar a coordenação tetraédrica na rede amorfa [15]. Em 1967, Mott explicou a ausência de dopagem nos semicondutores amorfos introduzindo a regra 8-N, que considera que a flexibilidade da rede amorfa permite a todos os átomos constituintes tomarem sua coordenação natural, a qual é determinada pelo número de elétrons de valência (N). Tem-se, assim, que o número ótimo de ligações covalentes por elemento é:

$$\begin{aligned} Z &= 8-N && \text{(Para } N \geq 4) \\ Z &= N && \text{(Para } N < 4) \end{aligned} \quad (3.1)$$

Assim, por exemplo, a coordenação do Ge e In deve ser 4 e 3, respectivamente. De acordo com a regra, a dopagem substitucional não pode ocorrer nos semicondutores amorfos, porque este processo resultaria em um elétron ou buraco não ligado. No caso dos semicondutores cristalinos, como o Si ou Ge, a dopagem substitucional com

elementos da coluna III e V da tabela periódica é uma consequência das restrições impostas pela periodicidade dos átomos no cristal, que impõe a coordenação da rede hospedeira ao átomo dopante. Esta restrição topológica, está ausente nos materiais amorfos como resultado da perda da simetria translacional.

Os semicondutores amorfos caracterizam-se pela existência da chamada ordem de curto alcance. Considerando um dopante como o P ou B na rede do a-Si ou a-Ge pode-se ter dois tipos de coordenação. Na primeira, a coordenação é igual à da valência química e nesse caso o átomo dopante está numa configuração inativa. Na segunda, o átomo dopante coordena de forma similar como na fase cristalina (ou seja, substitucionalmente) correspondendo a uma configuração eletricamente ativa. Uma representação de um átomo dopante numa configuração ativa e inativa em um semiconductor amorfo é mostrada na Figura 3.1.

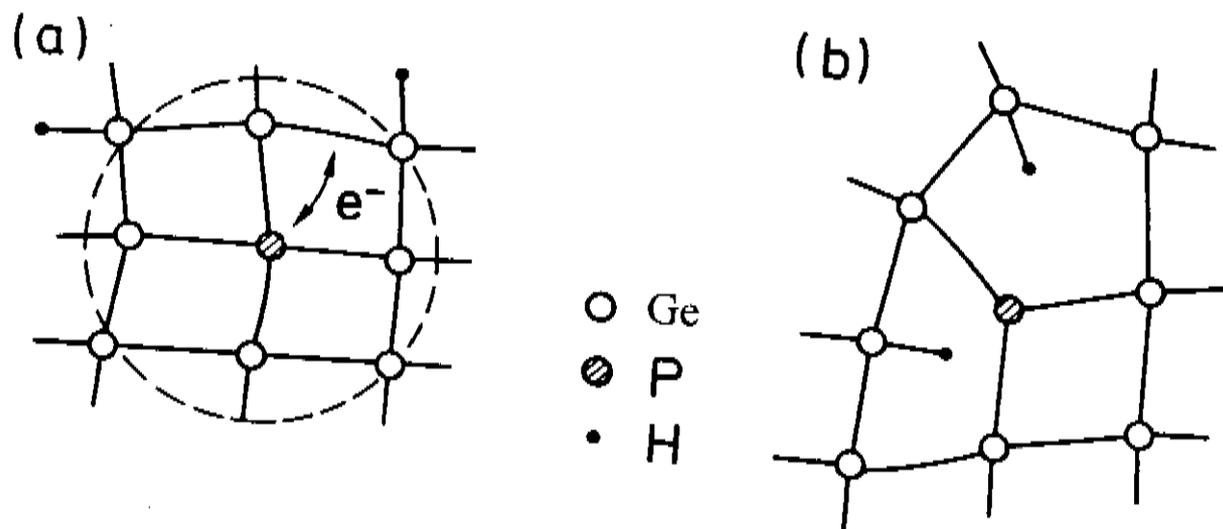


Figura 3.1: Representação de um átomo dopante (P) (a) numa configuração tetracdricamente ativa, e (b) numa configuração inativa na rede do a-Ge:II.

Em 1982, Street propôs um modelo para explicar a dopagem substitucional nos semicondutores amorfos baseado em duas proposições [16]:

i) Estendeu a regra 8-N para incluir a possibilidade de aplicá-la a átomos carregados no momento da deposição. Assim, por exemplo, um átomo de fósforo (índio) neutro tem 5 (3) elétrons de valência, e de acordo com a regra 8-N, sua coordenação deve ser três,  $P_3^0$  ( $In_3^0$ ). O símbolo refere-se ao átomo, o índice inferior ao número de coordenação e o índice superior à carga do átomo em questão. Um átomo de fósforo (índio) positivo

(negativo), tem quatro elétrons, e pela regra 8-N sua coordenação deve ser quatro  $P_4^+$  ( $In_4^-$ ), ou seja o átomo representa um doador (aceitador) substitucional.

ii) A posição do nível de Fermi controla o processo de dopagem, ou seja a concentração relativa de cada tipo de estado ( $P_4$  e  $P_3$ ). Assim, quando  $E_f$  está perto do meio do gap, o estado  $P_4^+$  ( $In_4^-$ ) é favorecido. A medida que  $E_f$  aproxima-se da borda da banda de condução (valência), a densidade de doadores (aceitadores) é reduzida. Para que seja possível ter doadores (aceitadores) ionizados, é preciso ter igual densidade de outros estados que tomem a carga extra. Os estados compensadores são estados profundos no gap (ligações pendentes), como é confirmado experimentalmente a maioria dos átomos doadores são compensados por os defeitos profundos [17]. O incremento na condutividade dos filmes dopados (por exemplo com P) é o resultado de uma pequena densidade de elétrons ( $n_{BT}$ ) em excesso na cauda de condução (estados rasos), que estão presentes, por que a densidade de doadores é um pouco maior que a densidade de defeitos profundos. Na Figura 3.2 mostra-se um diagrama da densidade de estados para um semiconductor amorfo, onde esta representada a densidade de estados compensadores profundos ( $N_{profundo}$ ) e a densidade de elétrons (buracos) ocupando estados rasos ( $n_{BT}$  ou  $p_{BT}$ ).

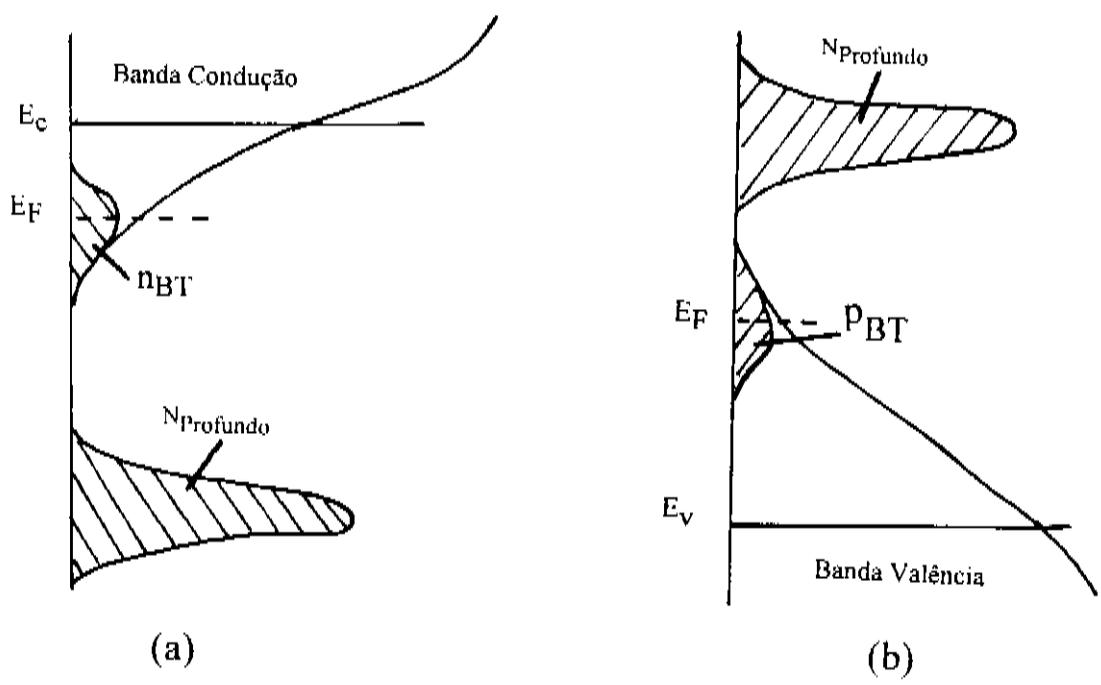
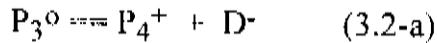
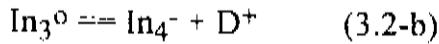


Figura 3.2: Diagrama da densidade de estados para um semiconductor amorfo (a) dopado com Fósforo e (b) dopado com Índio. Observem-se os estados compensantes profundos (ligações pendentes) e os estados rasos ( $n_{BT}$  ou  $p_{BT}$ ).

O modelo propõe que os átomos de fósforo (Índio) coordenados trigonalmente estão em equilíbrio com os átomos doadores (aceitadores) coordenados tetraedricamente, mais os defeitos através da relação:



No caso do In a relação correspondente será:



onde D refere-se ao defeito compensador (ligação pendente), que pode ter vários estados de carga, dependendo do número de elétrons:  $D^-$  quando está duplamente ocupado,  $D^0$  quando está simplesmente ocupado e  $D^+$  quando estiver desocupado.

Existem vários efeitos nas propriedades optoeletrônicas de um semiconductor que evidenciam a dopagem. O mais direto é o deslocamento do nível de Fermi, que provoca fortes mudanças na condutividade de escuro nas amostras. Como os filmes de a-Ge:H não intencionalmente dopados são intrinsecamente tipo-n, outra evidência da dopagem substitucional é a mudança no sinal do termopotência, quando incorporam-se dopantes tipo-p. Outra característica entre os semicondutores amorfos é que a dopagem induz defeitos profundos no gap do semiconductor. Para filmes de a-Si:H e a-Ge:H preparados pela técnica de *glow discharge* e a partir de medidas de absorção óptica e de fotocondutividade, verifica-se que os defeitos aumentam com a raiz quadrada da concentração de dopantes no gás (P e B) [16, 17]. Uma vez que semicondutores amorfos os átomos dopantes podem coordenar-se tetraedricamente (incorporados substitucionalmente) e trigonalmente (eletricamente inativos), a eficiência da dopagem é sempre menor que um. A eficiência da dopagem  $\eta$ , é definida como a fração de impurezas que são dopantes ativos:

$$\eta = N_4 / (N_3 + N_4) = N_4 / N_0 \quad (3.3)$$

onde  $N_3$  e  $N_4$  é o número de impurezas ligadas trigonalmente e tetraedricamente respectivamente, e  $N_0$  é o número total de impurezas.

Considerando-se que as relações (3.2-a) e (3.2-b) ocorrem em equilíbrio termodinâmico, através da lei de ação de massas temos que:

$$N_D = \text{cte } N_0^{1/2} \quad (3.4)$$

onde  $N_D$  corresponde ao número de ligações pendentes, que é aproximadamente igual à densidade de doadores ( $P_4^+$ ), ou aceitadores ( $In_4^-$ ). Esta relação prediz que a densidade de ligações pendentes aumenta com a raiz quadrada da concentração de impurezas, que é o que observa-se experimentalmente [17, 18]. Para obter a relação (3.4) considera-se  $N_D < N_0$ , ou em outras palavras, considera-se uma baixa eficiência da dopagem. Substituindo (3.4) em (3.3) encontra-se que a eficiência da dopagem é:

$$\eta = \text{cte } (N_0)^{-1/2} \quad (3.5)$$

Esta última relação prediz que a eficiência da dopagem diminui com a raiz quadrada da concentração total de impurezas, como é observado normalmente em filmes de a-Si:H e a-Ge:H dopados com P e B e preparados pela técnica de *glow discharge* [17, 18].

Como será mostrado, o modelo de dopagem proposto por Street é consistente com os resultados de uma dopagem ativa dos átomos de In, Ga e Al na rede do germânio amorfo hidrogenado. A movimentação do nível de Fermi na direção da borda da banda de valência e a mudança no tipo de condutividade de n para p, é uma evidência indireta da dopagem substitucional das impurezas de In, Ga e Al nos filmes de a-Ge:H. A correlação entre a posição do nível de Fermi, e a criação de defeitos em função da concentração de impurezas de In, Ga e Al também foi observada. Estes resultados, e a influência em outras propriedades optoeletrônicas devido a incorporação de impurezas de In, Ga e Al nos filmes de a-Ge:H serão apresentados a seguir.

### 3.2 Preparação dos filmes de a-Ge:H dopados.

Todos os filmes de a-Ge:H tanto intrínsecos, como dopados (In, Ga e Al) foram preparados no sistema de *r.f. sputtering*, numa atmosfera de  $H_2 + Ar$ . Como alvo foi empregado um disco de 3" de diâmetro de Ge cristalino. A pressão residual na câmara antes da deposição era de  $\sim 1 \times 10^{-6}$  mbar. As condições de deposição foram: temperatura do substrato de 220 °C, pressão parcial de  $H_2$  e Ar de  $1.4 \times 10^{-3}$  e  $14.7 \times 10^{-3}$  mbar, respectivamente; autopolarização de -640 V, e separação entre os eletrodos de  $\sim 4.4$  cm. Antes de iniciar cada trabalho de dopagem, foram preparadas várias amostras intrínsecas para verificar a reproducibilidade dos filmes.

A incorporação de dopantes nas amostras foi feita mediante o *co-sputtering* de pequenos pedaços de In, Ga ou Al distribuídos em forma simétrica sobre a superfície do alvo. Antes de depositar as amostras, sempre foi realizado um *sputtering* de limpeza durante 30 minutos do alvo composto, com o fim de remover o óxido da superfície. Durante o plasma de limpeza, os pedaços de In e Ga alcançaram o ponto de fusão, apresentando a forma de pequenos pedaços esféricos depois da deposição. A área destes pequenos pedaços esféricos foi determinada posteriormente, com um microscópio. Este procedimento permitiu boa reproducibilidade nas propriedades optoeletrônicas dos filmes produzidos em diferentes deposições. Também foi realizado o teste de colocar os pedaços de dopante distribuídos em diferentes formas sobre a superfície do alvo de germânio, não encontrando-se diferenças nas propriedades optoeletrônicas. Em todas as deposições foram colocados diversos tipos de substratos com a finalidade de realizar as diferentes caracterizações descritas no capítulo II. A disposição dos substratos foi sempre a mesma no porta-amostras.

### 3.3 Dopagem dos filmes de a-Ge:H com índio (In).

Os filmes de a-Ge:H não intencionalmente dopados são tipo-n. Uma das idéias de incluir impurezas de In nos filmes de a-Ge:H era a de compensar o material, com o fim de levar o nível de Fermi até o meio do gap. Os filmes compensados caracterizam-se também pela densidade de ligações pendentes permanecer no valor do material não dopado. Já nos filmes simplesmente dopados, a densidade de defeitos aumenta com o incremento da concentração de dopantes [19,20]. Com os filmes de a-Ge:H compensados, espera-se fazer contatos metal-semicondutor com características retificantes, considerando que a altura da barreira de um diodo Schottky depende diretamente da posição do nível de Fermi, e que a largura da zona de depleção da barreira depende da densidade de defeitos do semicondutor [21]. O In também apresenta a vantagem de ser fácil de manipular, pois não é tóxico. Além disso, sua forma natural é sólida facilitando o *co-sputtering* com outros materiais.

Por ser o In um material da coluna III da tabela periódica, é de esperar-se que atue como um dopante tipo-p na rede do a-Ge:H. No caso do Ge cristalino, o In produz um nível aceitador raso a 11.2 meV da banda de valência [22]. Em filmes de a-Ge feitos por evaporação é observada a mudança no tipo de condutividade de n para p devido a incorporação de In [13]. As mudanças observadas nas propriedades optoeletrônicas e estruturais dos filmes de a-Ge:H dopados com In, são consistentes

com os resultados de uma dopagem ativa observada no Ge cristalino e amorfo, como será apresentado a seguir:

### 3.3.1 Propriedades estruturais.

A concentração de In relativa ao germânio nos filmes de a-Ge:H foi determinada pela técnica de Rutherford *backscattering* (RBS). Um espectro típico de RBS aparece na Figura 3.3. A concentração de In ( $N_{In}$ ) relativa a concentração de Ge ( $N_{Ge}$ ) foi determinada a partir da seguinte relação [23]:

$$N_{In} / N_{Ge} = (I_{In} / I_{Ge}) \times (Z_{Ge} / Z_{In})^2 \quad (3.6)$$

onde o primeiro termo, é a razão entre as intensidades no espectro de RBS e o segundo termo, é o quadrado da razão entre os respectivos números atômicos.

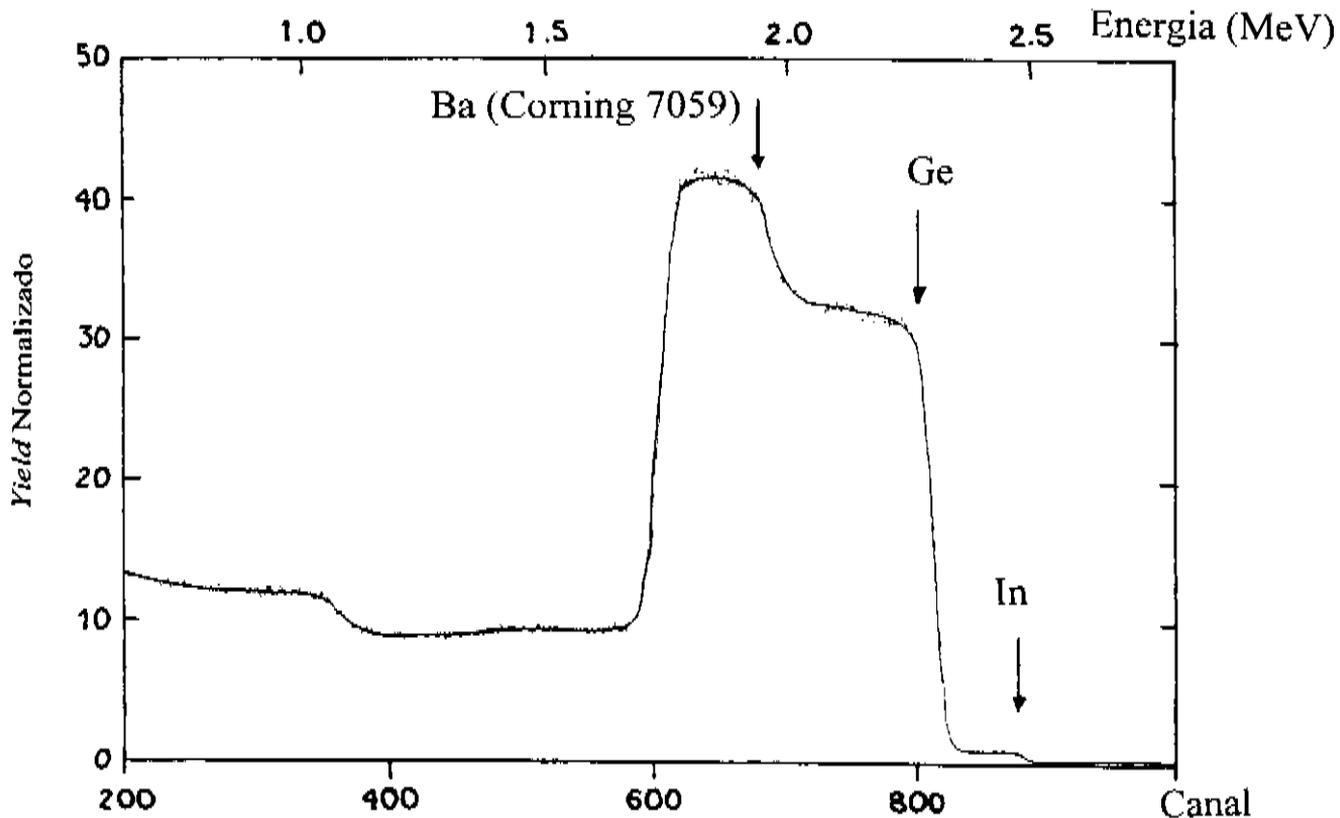


Figura 3.3: Espectro típico de RBS de uma amostra de a-Ge:H dopada com In, medido sob um substrato de vidro tipo *corning* 7059.

A Figura 3.4 mostra a concentração de In medida nos filmes como uma função da relação entre as áreas de In e o alvo de germânio. Foi encontrado que a incorporação de In nos filmes varia em forma linear com a área dos pedaços de In medida depois de cada deposição. As amostras foram preparadas com concentrações de In relativas ao Ge ( $N_{\text{In}}/N_{\text{Ge}}$ ) no intervalo de  $\sim 3.5 \times 10^{-5}$  a  $\sim 1.0 \times 10^{-2}$  (ver Tabela 3.1). Estes níveis de impurezas correspondem a concentrações típicas nos estudos de dopagem, que é nosso interesse neste trabalho. Na Figura 3.4 observa-se que a concentração relativa  $N_{\text{In}}/N_{\text{Ge}}$  nos filmes de a-Ge:H é aproximadamente um fator duas vezes maior que a relação entre as áreas do In/Ge no alvo. Este resultado é esperado, porque o *sputtering yield* do In é maior que o do Ge. Note-se que para altas relações entre as áreas do In/Ge no alvo ( $> 5 \times 10^{-2}$ ) a  $N_{\text{In}}/N_{\text{Ge}}$  nos filmes de a-Ge:H tende à saturação. Foi impossível fazer filmes de a-Ge:H com altas concentrações de In para confirmar esta tendência, devido ao In fundir durante a deposição, dificultando sua manipulação.

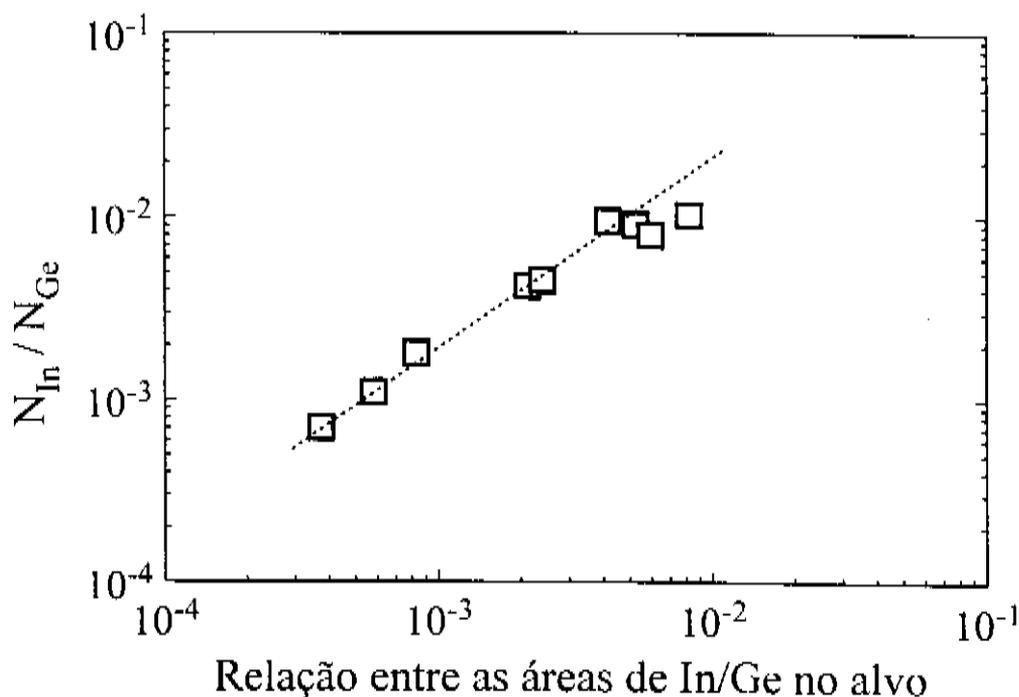


Figura 3.4: Concentração atômica de In relativa ao Ge ( $N_{\text{In}}/N_{\text{Ge}}$ ) como função da relação das respectivas áreas no alvo composto In/Ge. A linha sólida é o ajuste linear dos dados experimentais.

Tabela 3.1: Composição e propriedades optoeletrônicas de alguns filmes de a-Ge:H dopados com In.

Amostra	$C_{\text{dopante}}$ $\Lambda_{\text{In}}/\Lambda_{\text{Ge}}$ (RBS)	d ( $\mu\text{m}$ )	$E_{04}$ (eV)	$E_{03}$ (eV)	$C_{\text{H}}$ (IR) (%)	$\sigma_{\text{RT}}$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	$E_a$ ( $\sigma$ ) (eV)	$E_0$ (meV)	$\alpha_{0.7}$ ( $\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>
1 <sup>a</sup>	Intrínseca	1.18	1.21	1.01	5.8	$6.7 \times 10^{-5}$	0.42	71	86
2	$3.5 \times 10^{-5}$ b	1.21	1.21	1.02	5.4	$3.6 \times 10^{-5}$	0.42	63	55
3	$9.9 \times 10^{-5}$ b	1.90	1.21	1.01	n.a.	$4.2 \times 10^{-6}$	0.44	67	40
4	$3\text{-}3 \times 10^{-4}$ b	1.90	1.20	1.00	n.a.	$1.2 \times 10^{-6}$	0.48	69	52
5	$3.9 \times 10^{-4}$ b	1.24	1.21	1.01	5.5	$1.0 \times 10^{-6}$	0.50	72	63
6	$7.0 \times 10^{-4}$	1.90	1.20	1.00	n.a.	$3.0 \times 10^{-7}$	0.54	n.a.	n.a.
7	$1.1 \times 10^{-3}$	1.29	1.20	0.99	5.9	$3.8 \times 10^{-7}$	0.54	71	75
8	$1.3 \times 10^{-3}$ b	2.03	1.20	0.98	n.a.	$4.5 \times 10^{-7}$	0.53	86	152
9	$1.8 \times 10^{-3}$	1.91	1.19	0.98	n.a.	$4.3 \times 10^{-7}$	0.55	91	153
10	$4.2 \times 10^{-3}$	1.90	1.16	0.91	n.a.	$1.2 \times 10^{-6}$	0.52	103	380
11	$4.5 \times 10^{-3}$	2.08	1.18	0.92	n.a.	$3.2 \times 10^{-6}$	0.52	106	300
12	$8.2 \times 10^{-3}$ b	n.a.	1.15	0.79	n.a.	$3.6 \times 10^{-6}$	0.50	n.a.	n.a.
13	$9.1 \times 10^{-3}$	1.19	1.14	0.84	5.3	$3.9 \times 10^{-6}$	0.48	143	715
14	$9.2 \times 10^{-3}$	2.12	1.14	0.88	n.a.	$3.8 \times 10^{-3}$	0.46	n.a.	n.a.
							(0.044)		
							(0.004)		
15	$9.8 \times 10^{-3}$	1.17	1.12	0.74	5.5	$3.7 \times 10^{-3}$	0.46	146	935
							(0.080)		
							(0.011)		

n.a. Dado não disponível

<sup>a</sup> Os dados para a amostra 1 correspondem aos valores médios de três amostras de a-Ge:H intrínsecas desta série.

<sup>b</sup> Extrapolada dos dados de RBS medidos a altas concentrações.

<sup>c</sup> Energia de ativação no intervalo de temperaturas médias.

<sup>d</sup> Energia de ativação a baixas temperaturas.

Como é conhecido, a cristalização parcial do Germânio amorfo é catalisada pela incorporação de In [24]. Medidas de raios-x e Raman realizadas nos filmes com a mais alta concentração de In não evidenciaram a formação de microcristais. Os raios-x mostraram uma banda alargada característica dos filmes de a-Ge:H. Os espectros Raman da Figura 3.5 indicam que os filmes de a-Ge:H são completamente amorfos. Os espectros exibem o pico TO alargado perto de  $270 \text{ cm}^{-1}$ . Os espectros não mostram um pico TO agudo ou um pequeno ombro perto de  $300 \text{ cm}^{-1}$ , que evidenciam a presença da fase cristalina [25, 26]. Destas medidas concluímos que a incorporação de In não promove a cristalização parcial dos filmes de a-Ge:H no intervalo de concentrações empregadas neste trabalho. Portanto, este resultado permite afirmar que as mudanças observadas nas propriedades optoeletrônicas dos filmes dopados não estão relacionadas a mudanças estruturais provocados pela presença de uma fase cristalina no material.

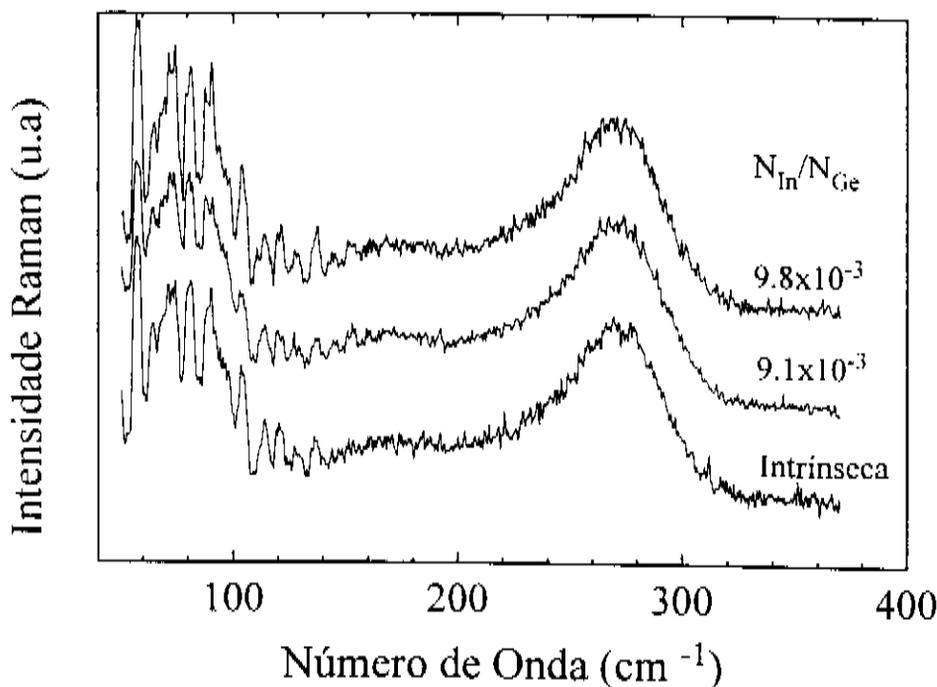


Figura 3.5: Espectros Raman das amostras com a maior concentração de In.

A taxa de deposição ( $\sim 1.2 \pm 0.1 \text{ \AA/s}$ ), calculada a partir da espessura dos filmes e o tempo de deposição, é independente da concentração relativa das áreas do In/Ge no alvo até 1 %. O anterior implica que o *sputtering yield* do In não afeta a taxa de *sputtering* total. Portanto, as mudanças que serão mostradas nas propriedades optoeletrônicas com a incorporação de In nos filmes de a-Ge:H são independentes da

taxa de deposição. Alguns dopantes em forma gasosa têm uma forte influência na taxa de deposição. Este é o caso de filmes de a-Si:H preparados pela técnica de *glow discharge* dopados com P e B [27]. A diferença está possivelmente relacionada ao método de deposição, já que na técnica de *r.f. sputtering*, as reações químicas na superfície do filme em crescimento são menos favoráveis, por causa da alta energia dos ions no plasma.

Na Figura 3-6, mostra-se a absorção no IR dos filmes (de  $\sim 1.2 \mu\text{m}$  de espessura) correspondentes aos modos vibracionais *wagging* e *stretching* das ligações Ge-H. A concentração de hidrogênio ligado nos filmes foi calculada a partir da absorção integrada do modo *wagging* centrado perto de  $570 \text{ cm}^{-1}$ . O conteúdo de hidrogênio nos filmes (tipicamente  $C[\text{H}] = 5.5 \pm 0.5 \%$ ) é mostrado na Tabela 3.1, que também resume outras propriedades optoeletrônicas dos filmes de a-Ge:H dopados com In.

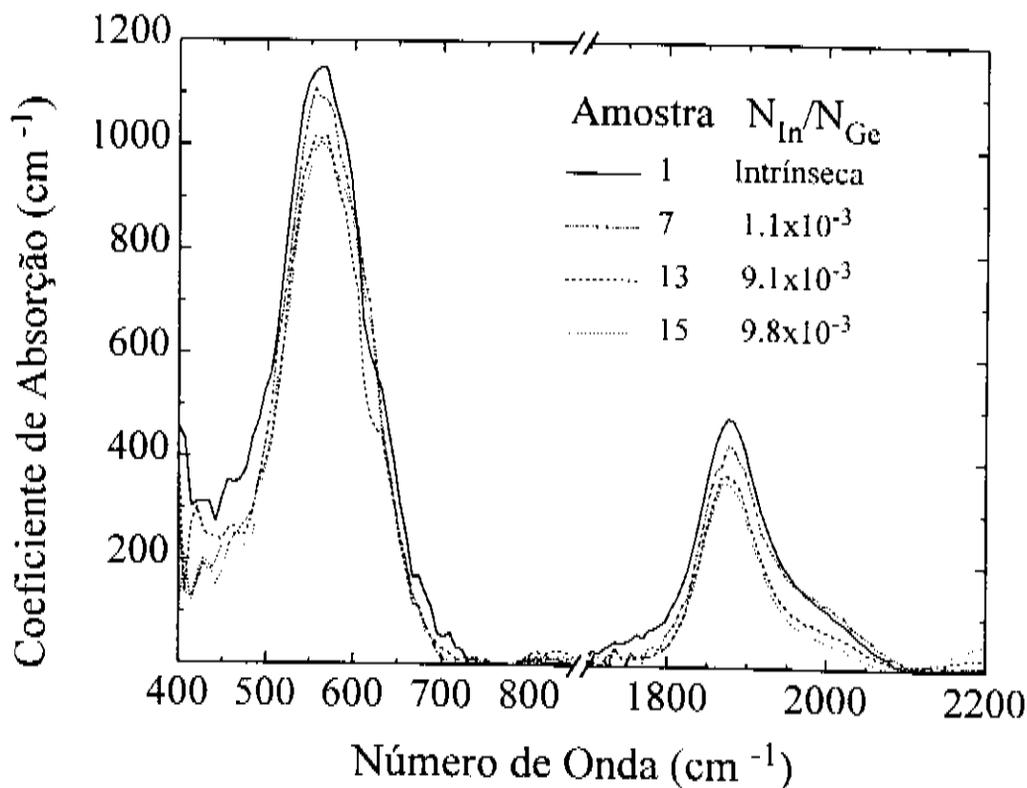


Figura 3.6: Bandas de absorção de infravermelho associadas às vibrações Ge:H relativas aos modos *wagging* ( $570 \text{ cm}^{-1}$ ) e *stretching* ( $1900 \text{ cm}^{-1}$ ). As concentrações relativas  $N_{\text{In}}/N_{\text{Ge}}$  são indicadas.

Da Tabela 3.1, vemos claramente que dentro do erro experimental, a concentração de hidrogênio C[H] nos filmes de 1.2  $\mu\text{m}$  de espessura não é afetada pela incorporação de In no intervalo de concentrações empregadas neste trabalho. Pode-se concluir que as variações observadas no transporte das amostras não é originada por diferenças no conteúdo de hidrogênio, mas sim pela dopagem ativa dos átomos de In na rede do a-Ge:H.

Modos *bending* associados ao grupo Ge-H<sub>2</sub> ou modos vibracionais devidos a contaminação atmosférica, tais como o modo Ge-O, não foram observados. Estes modos são usualmente encontrados em amostras de a-Ge:H preparadas a baixa temperatura de substrato, que favorece a formação de uma estrutura colunar nos filmes [28,29]. Também não foram observados modos vibracionais associados aos grupos Ge-In ou H-In, no intervalo de concentrações empregadas neste trabalho. Depois de um ano de exposição atmosférica, os espectros de IR dos filmes intrínsecos e dos filmes mais dopados não evoluem com o tempo, e não acusam contaminação com oxigênio. Esta é uma evidência indireta de que o *bulk* do material dos filmes não é poroso [29]. Finalmente, não observamos nenhum deslocamento apreciável na posição dos picos dos modos vibracionais de IR para o intervalo de concentrações de In empregadas. Este deslocamento é conhecido como efeito indutivo, e é importante no caso da incorporação de um elemento mais eletronegativo na rede do a-Ge:H. Por exemplo, no caso da incorporação de átomos de nitrogênio (que é muito mais eletronegativo que o átomo de Ge), o efeito indutivo começa a ser apreciável para concentrações maiores que 10 % [30].

Os modos vibracionais *stretching* da ligação Ge-H, centrados em 1870  $\text{cm}^{-1}$  e 1970  $\text{cm}^{-1}$ , não são afetados pela incorporação de In até  $N_{\text{In}}/N_{\text{Ge}} < 3 \times 10^{-3}$ . A banda de absorção centrada em 1970  $\text{cm}^{-1}$  é associada a vibrações da ligação Ge-H na superfície interna de grandes *voids* (*surface-like*). Entretanto, o modo *stretching* centrado em 1860  $\text{cm}^{-1}$  é associado às vibrações Ge-H em *micro-voids* (*bulk-like*). Para altas concentrações de In, uma análise dos espectros revela variações na intensidade relativa das componentes do modo *stretching*. Na Figura 3.6, observa-se que o modo *stretching* da vibração Ge-H decresce para concentrações  $N_{\text{In}}/N_{\text{Ge}} > 3 \times 10^{-3}$ , mas a absorção centrada em 1970  $\text{cm}^{-1}$  decresce mais rápido que a centrada em 1860  $\text{cm}^{-1}$ . A diminuição na concentração de átomos de hidrogênio, localizados na superfície interna de grandes *voids*, poderia indicar que o material está ficando mais denso, e é consistente com a observação de que o índice de refração também aumenta com o incremento da concentração de In nos filmes (ver Figura 3.7-b).

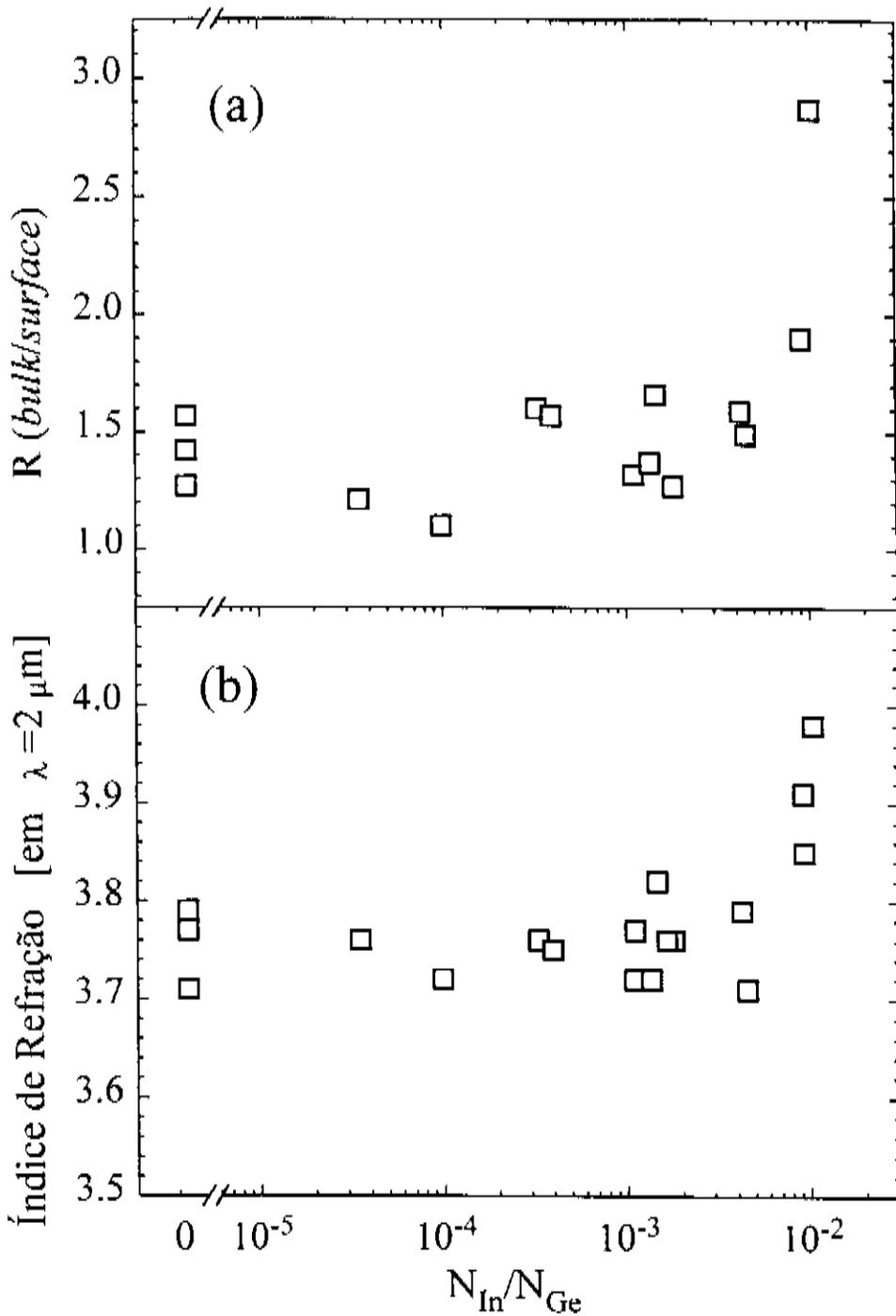


Figura 3.7: Variação do (a) parâmetro de microestrutura ( $R$ ) e (b) do índice de refração ( $n$ ) em função do conteúdo de In nos filmes de a-Ge:H. O incremento observado para  $N_{In}/N_{Ge} \sim 1 \times 10^{-2}$  indica que a incorporação de In está levando a um material mais denso.

Na Figura 3.7-a mostra-se a variação com a concentração relativa  $N_{\text{In}}/N_{\text{Ge}}$  do parâmetro de microestrutura (R), o qual é definido como a relação entre a absorção integrada do modo *bulk* e absorção integrada do modo *surface*. O parâmetro de microestrutura não varia até concentrações de  $N_{\text{In}}/N_{\text{Ge}} < 2 \times 10^{-3}$ . Para altas concentrações, o parâmetro R cresce de 1.5 a 3.0, indicação de que mais hidrogênio está sendo ligado em *microvoids*.

### 3.3.2. Propriedades ópticas.

A espessura dos filmes, o índice de refração no comprimento de  $2 \mu\text{m}$  e o coeficiente de absorção  $\alpha(h\nu)$  foram derivados das curvas de transmitância, seguindo o procedimento explicado no Capítulo II.

Na Figura 3.7-b mostra-se a variação do índice de refração ( $n$ ) como uma função da concentração de In. O índice de refração permanece aproximadamente constante para  $N_{\text{In}}/N_{\text{Ge}} < 2 \times 10^{-3}$ , acima desta concentração ele cresce desde aproximadamente 3.75 até 3.9. Este aumento em  $n$  é esperado, já que na análise dos espectros de IR foi observado uma redução da absorção integrada do modo *surface* quando comparada com a absorção no modo *bulk*. O aumento em  $n$  pode indicar que a densidade dos filmes aumenta para altas concentrações de In [31]. Este crescimento em  $n$  está bem correlacionado com o aumento do valor do parâmetro R para altas concentrações de In, porque a fração de *voids* é reduzida.

O gap óptico ( $E_g$ ) determinado por extrapolação da parte linear do gráfico de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $h\nu$ , é mostrado na Figura 3.8.  $E_g$  é constante para concentrações relativas de  $N_{\text{In}}/N_{\text{Ge}} < 2 \times 10^{-3}$ , e sofre um deslocamento para valores menores quando a concentração de In é aumentada. Na Figura também são mostradas as energias  $E_{03}$  e  $E_{04}$  (energias nas quais o coeficiente de absorção é de  $10^3$  e  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente). Nota-se que a diferença entre  $E_{04}$  e  $E_g$  é aproximadamente constante no intervalo das concentrações de In empregadas. Entretanto, a variação entre  $E_g$  e  $E_{03}$  é similar somente para  $N_{\text{In}}/N_{\text{Ge}} < 2 \times 10^{-3}$ . Acima deste valor,  $E_{03}$  decresce abruptamente, sugerindo um alargamento dos estados localizados na cauda, como é confirmado por medidas da cauda de Urbach.  $E_{04}$  e  $E_g$  variam somente em 0.08 eV no intervalo de concentrações mostrado na Figura 3.8. Entretanto, a variação de  $E_{03}$  é de 0.26 eV no mesmo intervalo.

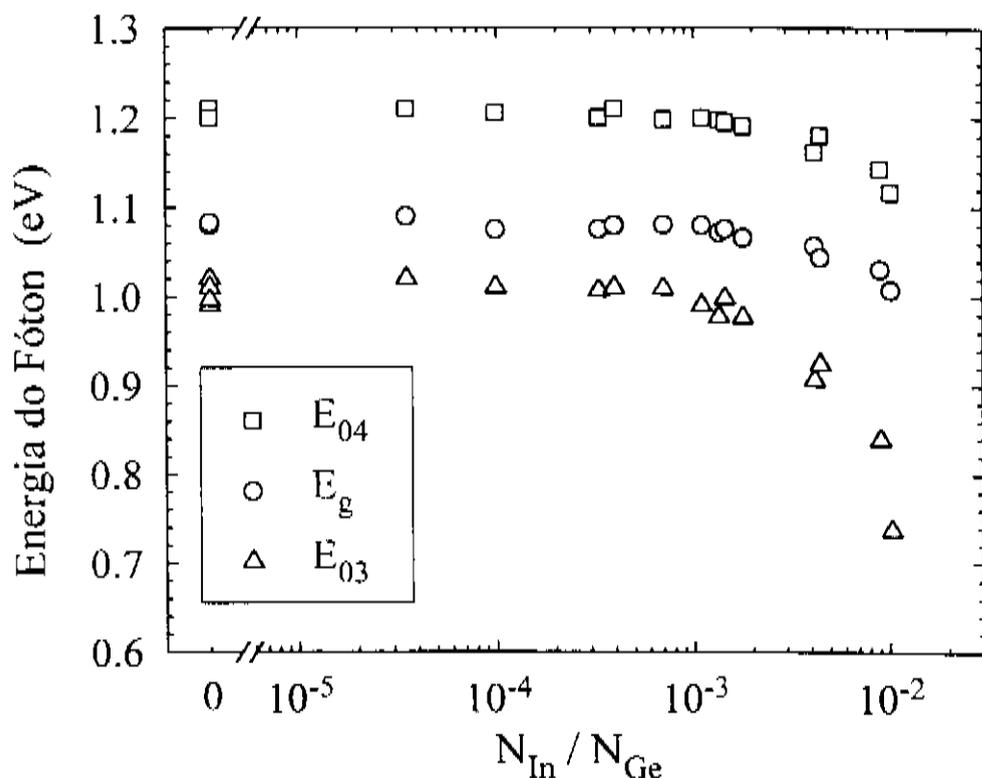


Figura 3.8: Variação das energias  $E_{04}$ ,  $E_g$  e  $E_{03}$  para as diferentes concentrações de In. A rápida diminuição em  $E_{03}$  sugere um aumento da desordem com o aumento da concentração de In, tal como é confirmado pela medida da cauda de Urbach.

A diminuição de  $E_{04}$ ,  $E_g$  e  $E_{03}$  para  $N_{In}/N_{Ge} > 2 \times 10^{-3}$  é um indicativo de que o material está começando a ter novas características, possivelmente associada a mudanças estruturais nos filmes. A variação do parâmetro de microestrutura e do índice de refração podem ser evidências que mudanças estruturais estão acontecendo nos filmes para altas concentrações de In. Para concentrações de  $N_{In}/N_{Ge} > 2 \times 10^{-3}$  tem-se variações no comprimento e ângulo das ligações, como é deduzido do rápido incremento da cauda de Urbach dos filmes (ver Figura 3.13). A mudança nos parâmetros ópticos não está associada com variações no conteúdo de hidrogênio, já que este é aproximadamente constante nos filmes.

### 3.3.3 Propriedades de transporte.

Na Figura 3.9 são apresentadas as medidas de condutividade no escuro em função do inverso da temperatura, para amostras com diferentes concentrações de In. Assim como o nível de impurezas aumenta, a magnitude da condutividade decresce e a inclinação da curva incrementa-se (ver Figura 3.9-a). Note-se que as amostras são ativadas pelo menos por quatro ordens de grandeza, mostrando que o transporte é predominantemente por estados estendidos. Para concentrações relativas  $N_{In}/N_{Ge} > 1 \times 10^{-3}$  a condutividade aumenta e a inclinação diminui (ver Figura 3.9- b). Todas as curvas, a exceção das duas amostras mais dopadas (amostras 14 e 15 da Tabela 3.1) foram bem aproximadas pela relação:

$$\sigma = \sigma_0 \exp (E_a / kT) \quad (3.7)$$

onde  $E_a$  é a energia de ativação,  $k$  é a constante de Boltzman,  $T$  a temperatura absoluta e  $\sigma_0$  o fator pré-exponencial. Quando a condutividade é dominada por exemplo, por buracos, a energia de ativação é uma boa aproximação da diferença entre o nível de Fermi e a borda da banda de valência. O desvio do comportamento ativado para temperaturas menores que 250 K mostra que a condutividade está começando a ter contribuição por *hopping* entre estados localizados no gap.

A Figura 3.10 mostra a dependência da condutividade à temperatura ambiente ( $\sigma_{RT}$ ) para as diferentes amostras, como uma função da concentração atômica de In. A  $\sigma_{RT}$  decresce quando aumenta-se  $N_{In}/N_{Ge}$  até  $6 \times 10^{-4}$ . O movimento do nível de Fermi até o meio do gap é o responsável pela diminuição em  $\sigma_{RT}$ . Para  $6 \times 10^{-4} < N_{In}/N_{Ge} < 5 \times 10^{-3}$  a  $\sigma_{RT}$  é aproximadamente constante. Para  $N_{In}/N_{Ge}$  acima de  $5 \times 10^{-3}$   $\sigma_{RT}$  cresce abruptamente por aproximadamente três ordens de grandeza. Este rápido incremento em  $\sigma_{RT}$  pode ser devido a uma condução predominantemente por buracos ou a uma excessiva incorporação de In. Este ponto será retomado posteriormente. A mínima  $\sigma_{RT}$  para os filmes compensados de a-Ge:H é  $3 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , e é comparável a valores reportados para filmes de a-Ge:H dopados com B, Ga e Al [9, 32,33].

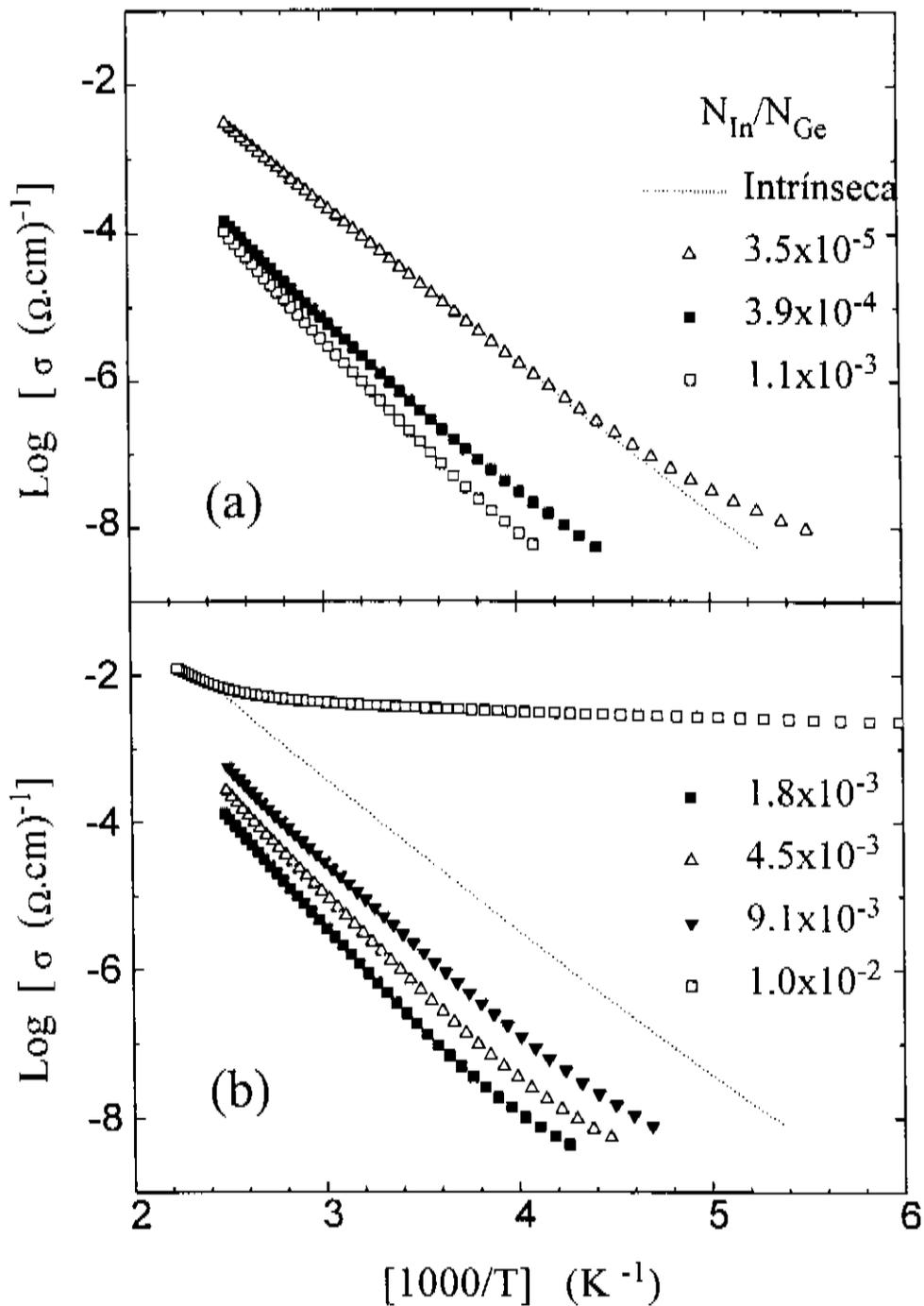


Figura 3.9: Variação da condutividade no escuro em função da temperatura a) para amostras com  $0 < N_{\text{In}}/N_{\text{Ge}} < 2 \times 10^{-3}$ , (b) para amostras com  $2 \times 10^{-3} < N_{\text{In}}/N_{\text{Ge}} < 1 \times 10^{-2}$ . Nos dois gráficos mostra-se a curva de condutividade da amostra intrínseca para comparação.

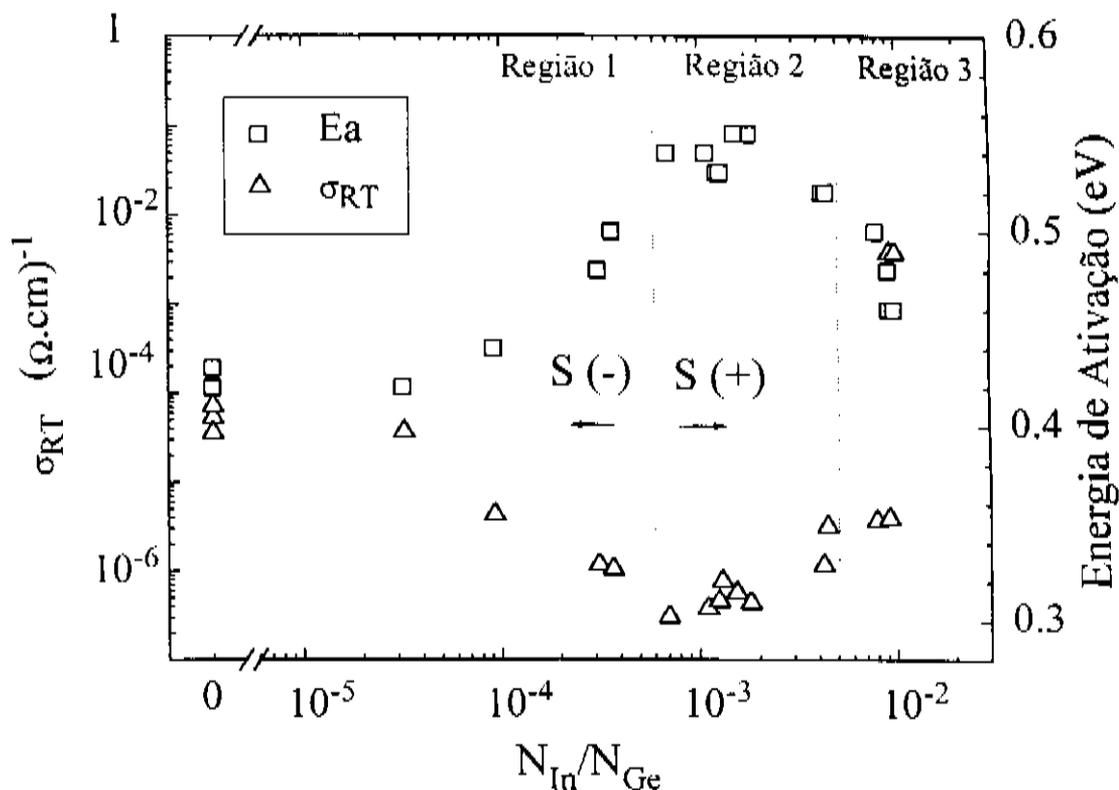


Figura 3.10: Variação da condutividade a temperatura ambiente ( $\sigma_{RT}$ ) e da energia de ativação ( $E_a$ ) em função da concentração atômica de In. O mínimo em  $\sigma_{RT}$  (máximo em  $E_a$ ) corresponde ao material compensado. A mudança no tipo de condução de n para p foi confirmada por medidas do sinal de termopotência como é indicado na figura.

A mudança na energia de ativação ( $E_a$ ) com a incorporação de In é mostrada também na Figura 3.10. Para os filmes de a-Ge:H não dopados, inicialmente a posição do nível de Fermi ( $E_f$ ) é aproximadamente a 0.42 eV abaixo da banda de condução. Aumentando  $N_{In}/N_{Ge} \sim 6 \times 10^{-4}$  podemos movimentar o nível de Fermi até 0.52 eV no meio do gap (região 1 da curva). Isto mostra que a compensação dos filmes de a-Ge:H, não intencionalmente dopados (que inicialmente são tipo-n), foi alcançada.  $E_a$  e  $\sigma_{RT}$  são aproximadamente constantes para concentrações de In entre  $6 \times 10^{-4} < N_{In}/N_{Ge} < 5 \times 10^{-3}$ , correspondendo a região 2 da curva. Acima destas concentrações a  $E_a$  começa a decrescer e a amostra torna-se tipo-p (região 3). A mudança é atribuída ao movimento do nível de Fermi na direção da borda da banda de valência, localizando-se perto da metade inferior do gap. O  $E_f$  movimenta-se aproximadamente até 0.46 eV da borda da banda de valência. Para concentrações  $N_{In}/N_{Ge} > 5 \times 10^{-3}$  a variação no gap óptico (ver Figura 3.8) pode estar contribuindo também para a mudança em  $E_a$  e  $\sigma_{RT}$ .

A troca no tipo de condução de n para p, foi confirmado pela medida do sinal de termopotência (S). A polaridade do sinal de termopotência é positiva ou negativa no intervalo de concentrações indicado na Figura 3.10. Quando se faz dopagem tipo-p com Boro ou Alumínio podem ser observadas mudanças similares na condutividade a temperatura ambiente, e na energia de ativação em filmes de a-Ge:H e a-Si:H [9,10,32,34,35]. Os resultados anteriores mostram que o Índio pode ser empregado para controlar as propriedades elétricas dos filmes de germânio amorfo hidrogenado, da mesma forma que é obtido pela dopagem com boro e alumínio.

**Transporte nas amostras fortemente dopadas.** Vamos retornar às amostras mais dopadas com In. Como observa-se na Figura 3.10, para um pequeno aumento na concentração relativa  $N_{In}/N_{Ge} \sim 10^{-2}$  uma abrupta mudança na  $\sigma_{RT}$  de aproximadamente três ordens de grandeza ocorre. A forma da curva de condutividade em função da temperatura também muda consideravelmente (ver figura 3.9-b). Não foi possível produzir amostras com propriedades intermediárias entre as amostras bem comportadas (variações suaves na  $\sigma_{RT}$  com o incremento do nível de dopagem), e as amostras mostrando uma condução "tipo metálica". As amostras mais dopadas mostram o comportamento termicamente ativado a temperaturas acima da ambiente, e o mecanismo de condução "tipo metálico" a baixas temperaturas, tal como pode-se observar na figura 3.9-b.

O logaritmo da condutividade no escuro, para uma das amostras mais dopadas ( $N_{In}/N_{Ge} \sim 10^{-2}$ ), como uma função do inverso da temperatura é representado na figura 3.11. A dependência da condutividade com a temperatura pode-se decompor como a soma de três processos, como segue:

$$\begin{aligned} \sigma_d &= \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 \\ &= \sigma_o \exp(-E_a/K_B T) + \sigma_b \exp(-E_b/K_B T) + \sigma_H \exp(-E_H/K_B T) \end{aligned} \quad (3.8)$$

onde o primeiro termo representa o comportamento termicamente ativado entre estados estendidos ( $\sigma_1$ ), o segundo termo descreve a condutividade por *hopping* ativado termicamente nos estados localizados nas caudas das bandas ( $\sigma_2$ ), e o último termo corresponde a condutividade no intervalo de baixas temperaturas ( $\sigma_3$ ). A curva sólida na Figura 3.11 é o ajuste da equação (8) aos dados experimentais. É importante notar que:

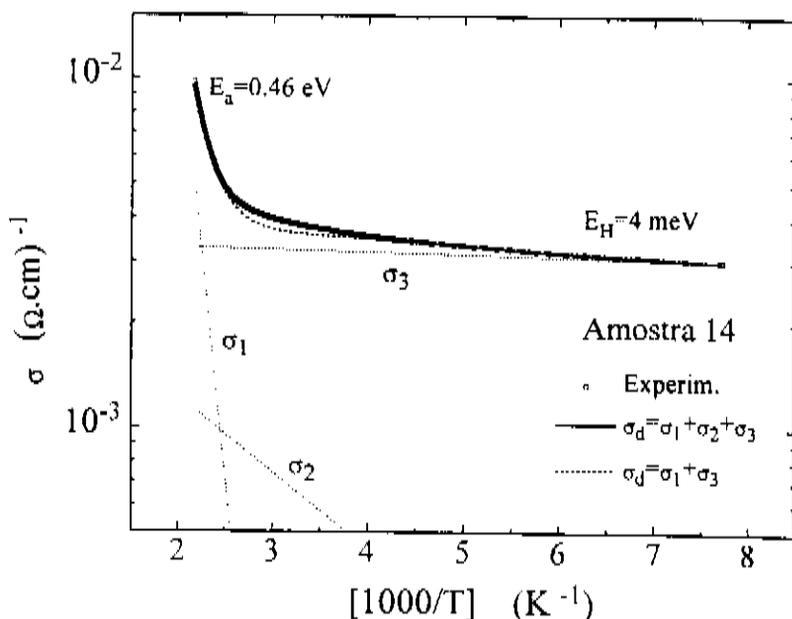


Figura 3.11: Representação da condutividade no escuro vs. o inverso da temperatura para uma das amostras mais dopadas com In. Note que para baixas temperaturas a energia de ativação,  $E_H$ , é consistente com o mecanismo por *near neighbor hopping*. A curva cheia é o ajuste da equação (8) aos dados experimentais. As curvas pontilhadas mostram a contribuição dos diferentes processos de transporte para a amostra 14, a soma deles ajustando os dados experimentais (curva cheia). A curva tracejada é o melhor ajuste considerando somente os processos de condução a altas ( $\sigma_1$ ) e baixas ( $\sigma_3$ ) temperaturas.

i) O comportamento termicamente ativado de  $\sigma_d$  corresponde a temperaturas muito mais altas que nas outras amostras, ou seja para  $T > 400$  K. Durante a medida de condutividade não se pode exceder a temperatura de deposição (493 K), com o fim de evitar mudanças estruturais irreversíveis nas amostras. Isto faz com que o intervalo de temperaturas para determinar  $E_a$  seja relativamente pequeno. O ajuste da equação (8) aos dados experimentais (ver Tabela 3.1 e Figura 3.11), produz uma  $E_a = 0.46$  eV para as amostras 14 e 15. O primeiro termo domina a condutividade para temperatura mais altas que 400 K e pode associar-se ao mecanismo de condução por buracos em estados estendidos na banda de valência. O valor da energia de ativação a altas temperaturas indica que o nível de Fermi está preso na parte inferior do gap, perto da metade. Para estas amostras o coeficiente de absorção numa energia de fóton igual a 0.7 eV é aproximadamente igual a  $900 \text{ cm}^{-1}$  (ver Tabela 3.1). Da equação (2.4) pode-se estimar uma  $N_S = 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  indicando uma alta densidade de defeitos no meio do gap. Por

tanto espera-se que o nível de Fermi esteja preso nessa região do gap, em concordância com o valor medido de  $E_A$  (0.46 eV) a altas temperaturas.

ii) O segundo mecanismo de transporte tem somente uma pequena contribuição no intervalo de temperaturas médias ( $\sim 380 \text{ K} < T < \sim 260 \text{ K}$ ). Este processo de condução é devido a portadores excitados dentro dos estados localizados na cauda da banda de valência. Das medidas de termopotência é conhecido que as amostras tem condutividade tipo-p, então nesta região:

$$\sigma_2 = \sigma_b \exp[-(E_F - E_A + W_b) / K_B T] \quad (3.9)$$

onde  $W_b$  é a energia de ativação por *hopping* e  $E_A$  representa a energia do possível caminho de condução nos estados localizados na cauda.

As curvas pontilhadas da Figura 3.11 representam a contribuição da cada um dos processos de condução ( $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ , e  $\sigma_3$ ) para a amostra 14. A curva cheia na Figura 3.11 é o resultado da soma dos três processos de condução expressados na equação (8), com os quais consegue-se ajustar muito bem os dados experimentais. A curva tracejada corresponde ao ajuste da curva de condutividade experimental, considerando somente a contribuição dos processos de transporte a altas temperaturas ( $\sigma_1$ ) e baixas temperaturas ( $\sigma_3$ ), o ajuste no intervalo de temperaturas meias não é bom, devido à pequena contribuição de  $\sigma_2$  na condutividade total.

iii) A energia de ativação a baixas temperaturas ( $E_H$ ), para as amostras 14 e 15, é igual a 4 e 11 meV, respectivamente. Se o nível de Fermi está preso numa região de alta densidade de estados localizados [ $N_S \sim 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  para as amostras mas dopadas], a condução é por *hopping*; note-se que é um processo que depende exponencialmente da temperatura e abruptamente da concentração de impurezas. Este processo de condução é conhecido como mecanismo por *hopping* de *Miller-Abrahams* no nível de Fermi e é descrito pela seguinte expressão [36]:

$$\sigma_3(LT) = (1/6)e^2 R^2 v_{ph} N(E_F) \exp(-2\gamma R) \exp(-E_H/k_B T) \quad (3.10)$$

onde  $R$  corresponde à distância de salto entre dois estados localizados,  $\gamma$  é o comprimento de localização da função de onda,  $v_{ph}$  é a frequência (da ordem de  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) e  $E_H$  é a energia de ativação para este mecanismo de transporte. O incremento na concentração de impurezas aumenta a superposição das funções de onda entre estados vizinhos, conduzindo a pequenos valores de  $E_H$ . Já que o termo  $\exp(-2\gamma R)$  depende fortemente de  $R$ , os elétrons sempre saltam ao vizinho mais próximo. Para uma

densidade de defeitos suficientemente alta, a energia de ativação desaparece ou é muito pequena, ocorrendo uma transição entre um tipo de condutividade ativada para uma do "tipo metálica". Valores de  $E_H$  de poucos meV, como os observados nas amostras 14 e 15, são consistentes com este mecanismo de condução por *nearest neighbor hopping*.

As curvas de condutividade para baixas temperaturas das amostras 14 e 15 (ver Figura 3.11), também podem ser ajustadas na representação  $\log \sigma$  vs  $T^{-1/4}$ , por uma função com um bom parâmetro de correlação. Isto corresponderia ao mecanismo de condução conhecido como *variable range hopping* (VRH) [36]. Este ajuste sugere que VRH pode também ser o mecanismo de condução predominante a baixas temperaturas. Não obstante, se a densidade de estados (DOS) no  $E_F$  é estimada usando a longitude de localização da função de onda do a-Ge  $\gamma=0.1 \text{ \AA}^{-1}$  (determinada por Knotek et al [37]), esta resulta em valores sem significado físico, ou seja densidade de estados no nível de Fermi da ordem de  $N(E_F) > 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ . Este resultado dá suporte à interpretação de que a condutividade a baixas temperaturas, nas amostras mais dopadas, obedece o mecanismo por *hopping* de "Miller-Abrahams". Disto concluímos que a dependência de  $\sigma_d$ , a baixas temperaturas, pode ser representada por um comportamento ativado ( $E_H$ ).

Mudanças similares na condutividade têm sido observados em filmes de a-Si:H e a-Ge:H dopados com B e em filmes de a-Si dopados com elementos das terras raras, quando a condução por buracos é predominante [2,38,39]. A troca brusca na condutividade foi interpretada como devido a um rápido deslocamento do nível de Fermi para a banda de valência com o incremento do nível de impurezas. Isto é confirmado por medidas de ESR em filmes de a-Ge:H dopados com B, onde o nível de Fermi movimentava-se através de uma região com um mínimo na densidade de estados [39]. Para as amostras de a-Ge:H dopadas com In, este rápido incremento do nível de Fermi através da densidade de estados não ocorre, tal como pode-se deduzir da energia de ativação extrapolada a altas temperaturas ( $E_a=0.46 \text{ eV}$ ). Isto indica que o nível de Fermi está preso no meio do gap.

**Explicação fenomenológica do salto na condutividade.** Uma possível explicação fenomenológica do comportamento particular da condutividade nas amostras de a-Ge:H mais dopadas com In será dada a seguir, extrapolada de estudos prévios realizados no grupo da incorporação de Sn em filmes de a-Ge e a-Ge:H.

A máxima solubilidade de metais pesados como o Sn, In e Ga na rede do germânio cristalino é da ordem de 1 % atômico ou menos [40], o que é uma

conseqüência da diferença no tamanho dos átomos e/ou da coordenação. O raio covalente do Ge é 1.22 Å, os outros elementos possuem um raio atômico covalente maior: Ga, 1.26 Å; Sn, 1.40 Å e In, 1.44 Å. Quando o germânio amorfo é depositado fora do equilíbrio termodinâmico (rápido resfriamento da fase vapor) uma grande quantidade de átomos estranhos pode ser incorporados pela rede [41]. Os estudos realizados no grupo, das propriedades optoeletrônicas dos filmes de a-Ge:H e suas ligas, indicam que somente o Ga segrega apreciavelmente, inclusive para pequenas concentrações (da ordem de 1%).

Estudos de Mössbauer de ligas de a-Ge:Sn indicam que a maioria dos átomos de Sn entram preferentemente com uma coordenação tetraédrica na rede hospedeira do Ge, quando esta não possui uma quantidade apreciável de defeitos [42,43]. Esta configuração, produz uma expansão local da rede, já que o átomo de Sn é maior que o átomo de Ge. Ao aumentar a concentração de Sn, incrementa-se a tensão da rede, induzindo a formação de vacâncias. Quando um átomo de estanho e uma vacância estão adjacentes, o estanho prefere coordenar-se com os seis átomos de Ge da divacância relaxada do Ge (como no  $\beta$ -Sn metálico), produzindo uma pequena contração da rede localmente [43]. Em outras palavras o Sn armadilha vacâncias de Ge, numa forma similar como armadilha as vacâncias de Si [44]. Como conseqüência, a rede amorfa deve suportar uma maior incorporação de átomos de Sn que no caso cristalino, em concordância com os experimentos [41]. O deslocamento isomérico da ressonância Mössbauer no sítio defeituoso do Sn é consistente com um orbital de estanho metálico e deve dar origem aos estados eletrônicos, aparecendo no pseudo-gap dos filmes de a-Ge:Sn:H. Estes estados profundos são os responsáveis pela degradação da fotocondutividade nos filmes [45].

A minimização da energia livre numa rede amorfa, durante o processo da dopagem, pode ser alcançada pelo átomo de impureza tendo um número de coordenação igual ao de sua valência química, ou coordenando com a simetria da rede hospedeira em uma posição substitucional. Ambos tipos de sítios coexistem numa rede amorfa e sua relativa estabilidade resulta de uma combinação entre a interação química de curto alcance e a tensão da rede, já que como é conhecido as redes coordenadas tetraedricamente são topologicamente tensionadas [46]. Os átomos de In coordenando tetraedricamente seriam os responsáveis pela dopagem ativa tipo-p observada nas amostras, tal como acontece nos semicondutores cristalinos da coluna IV pela dopagem substitucional com elementos da coluna III. A eficiência da dopagem deste processo não é conhecida, mas é de se esperar que seja pequena, como acontece normalmente nos semicondutores amorfos [17,19,47], já que, a maioria dos átomos de

In devem entrar na rede do a-Ge:H coordenando com sua própria valência (trigonalmente).

Os átomos de In poderiam também armadilhar vacâncias de Ge, na mesma forma descrita para os átomos de Sn. Isto é, coordenando (como para o In cristalino) com os seis átomos vizinhos da divacância relaxada de Ge, o que produziria uma pequena contração da rede. Esta configuração octaédrica deve dar origem a orbitais atômicos de caráter metálico e conduzir à formação de bandas de impureza. As medidas da energia de ativação a altas temperaturas, mostram que estes estados podem estar localizados na metade inferior do gap, a aproximadamente 0.46 eV da banda de valência, produzindo como resultado um aprisionamento do nível de Fermi. A formação da banda de impurezas nas amostras mais dopadas, explica o abrupto cambio observado na condutividade à temperatura ambiente (ver Figura 3.10), pelo surgimento do mecanismo alternativo de condução por *hopping* ( $\sigma_3$ ).

Resumindo, é sugerido que o nível de Fermi das amostras de a-Ge:H com a mais alta concentração de impurezas de In está aprisionado perto do meio do gap, por estados localizados originados a partir de átomos de In, tendo uma coordenação octaédrica no centro de uma divacância relaxada de Ge. Estes estados dariam origem a uma banda de impurezas para as amostras altamente dopadas.

### 3.3.4 Absorção sub-gap.

Na Figura 3.12 mostramos as curvas do coeficiente de absorção em função da energia, para algumas amostras de a-Ge:H dopadas com índio, medido pela técnica de PDS. Todas as medidas foram realizadas em amostras que não receberam nenhum tipo de tratamento depois da deposição, tal como: tratamentos térmicos, iluminação prolongada com luz, etc. O espectro de absorção de PDS foi calibrado a unidades absolutas empregando o coeficiente de absorção determinado por medidas de transmissão. A medida de PDS foi realizada no mesmo substrato que foi empregado para medir a transmissão. De sua análise, a inclinação da cauda de Urbach ( $E_0$ ) e o coeficiente de absorção a 0.7 eV ( $\alpha_{0.7}$ ) foram determinados (ver Tabela 3.1).

Da Figura 3.12, podemos ver claramente os efeitos da incorporação de In na desordem do material. Para baixos níveis de dopagem ( $-1 \times 10^{-4}$ ) observa-se um pequeno decremento na absorção sub-gap e uma cauda de Urbach constante. Note-se que a compensação dos filmes de a-Ge:H não intencionalmente dopados (que inicialmente são tipo-n) é alcançada para estes níveis de concentração de In (ver Figura

3.10). Para concentrações relativas  $N_{In}/N_{Ge} > 1 \times 10^{-3}$  a absorção sub-gap e a cauda de Urbach crescem rapidamente. Na Figura 3.13 são mostradas a variação da cauda de Urbach e o valor da absorção em  $\alpha_{0,7}$ , calculados a partir dos espectros de PDS.

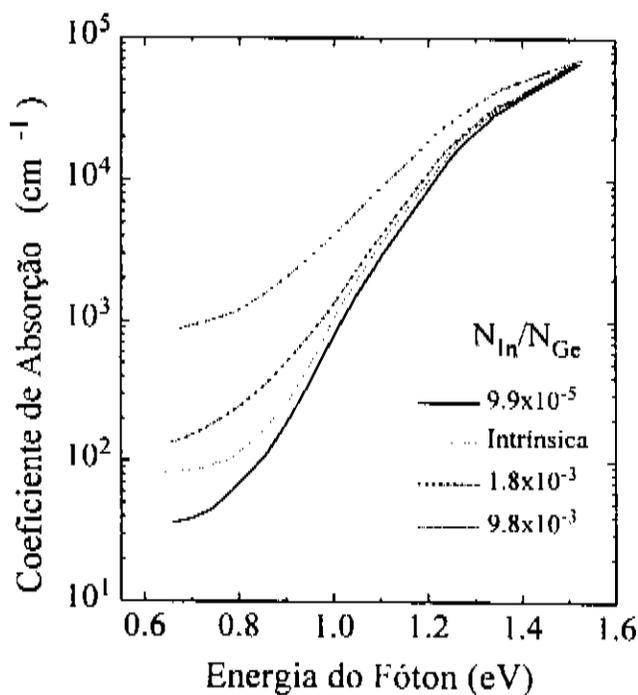


Figura 3.12: Coeficiente de absorção sub-gap ( $\alpha$ ) em função da energia para diferentes concentrações de In, as quais estão indicadas na figura.

Para concentrações  $N_{In}/N_{Ge} < 1 \times 10^{-3}$  a energia  $E_0$  permanece constante, enquanto  $\alpha_{0,7}$  mostra um mínimo (ver Figura 3.13). Isto indica que um pequeno decréscimo na densidade de ligações pendentes no meio do gap ocorre para estas concentrações de In, e corresponde à região onde o nível de Fermi está se deslocando até o meio do gap ou permanece perto dele (ver Figura 3.10). Para  $N_{In}/N_{Ge} > 10^{-3}$  tanto  $E_0$  como  $\alpha_{0,7}$  crescem linearmente. Este incremento da desordem é uma consequência esperada da dopagem e é induzido pela introdução de átomos de diferente tamanho e coordenação eletrônica na rede do germânio amorfo hidrogenado. Nesta região, onde a desordem e a densidade de estados crescem rapidamente, o nível de Fermi está se deslocando para a metade inferior do gap na direção da borda da banda de valência.

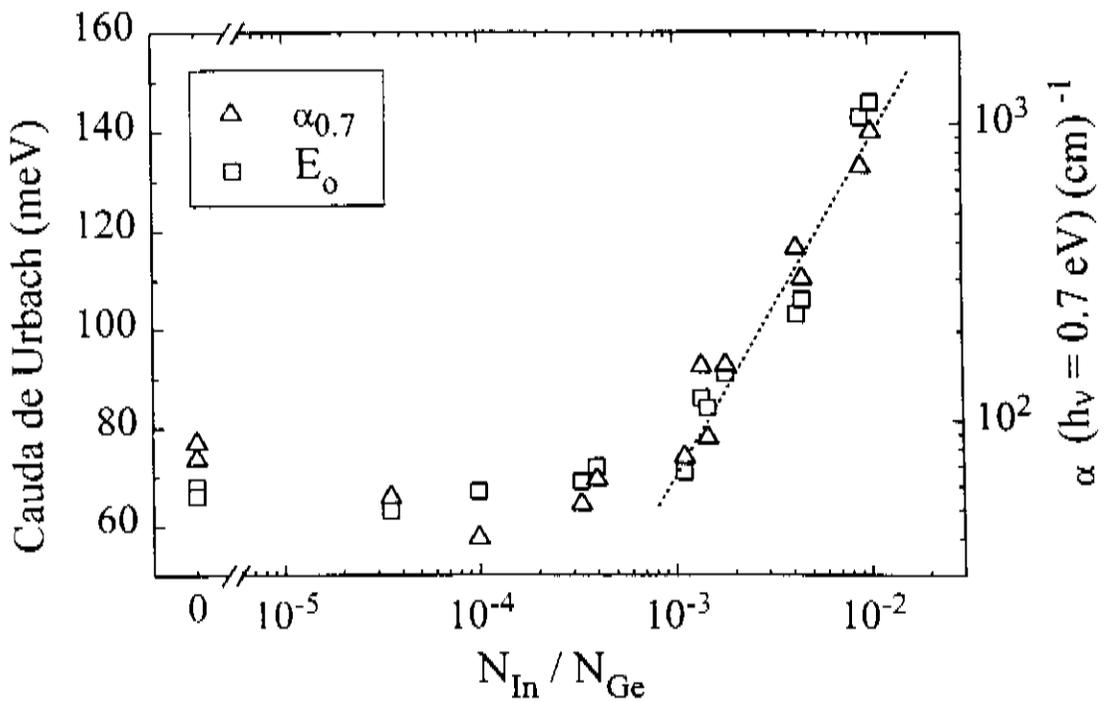


Figura 3.13: Energia de Urbach ( $E_0$ ) e coeficiente de absorção em  $\alpha_{0.7}$  como uma função da concentração atômica de In.

Existem duas formas para estimar a densidade de defeitos profundos a partir das medidas de absorção sub-gap. A Figura 3.14 mostra a densidade de defeitos como uma função da concentração de In nos filmes, estimada a partir do valor do coeficiente de absorção em  $\alpha_{0.7}$  e do método proposto por Jackson e Amer (ver capítulo II, seção 2.3.1.4). Para filmes de a-Ge:H, uma boa dependência linear entre  $\alpha_{0.7}$  e a densidade de defeitos paramagnéticos ( $N_s$ ) foi determinada por medidas de ESR [26]. Assumindo que a principal contribuição para o coeficiente de absorção sub-gap provém de transições envolvendo ligações pendentes, a densidade de defeitos nos filmes de a-Ge:H é dada pela relação (2.4). A calibração foi derivada para amostras sob diferentes condições de preparação, sem nenhum tipo de pós-tratamento e amostras com diferentes tratamentos térmicos. Por esta razão, para filmes de a-Ge:H dopados deve-se ter cuidado para empregar esta calibração. A estimativa da densidade de estados empregando esta expressão é uma tentativa de mostrar a tendência do aumento da desordem, à medida que a concentração de dopante é aumentada, a qual é claramente observada nos espectros de PDS.

A densidade de defeitos é usualmente determinada das medidas de PDS pela integração da absorção sub-gap devido aos defeitos [47]. Se a densidade de defeitos é

estimada usando este método, a mesma tendência é observada quando comparada com o resultado de empregar a calibração de Graeff et al (ver Figura 3.14), mas um fator aproximadamente quatro vezes menor. Esta diferença da densidade de estados nos filmes de a-Ge:H pelo método de Jackson e Amer pode ser originada principalmente pela dificuldade de medir a absorção sub-gap devida aos defeitos, a qual estende-se até energias situadas no infravermelho longínquo ( $-0.4$  eV).

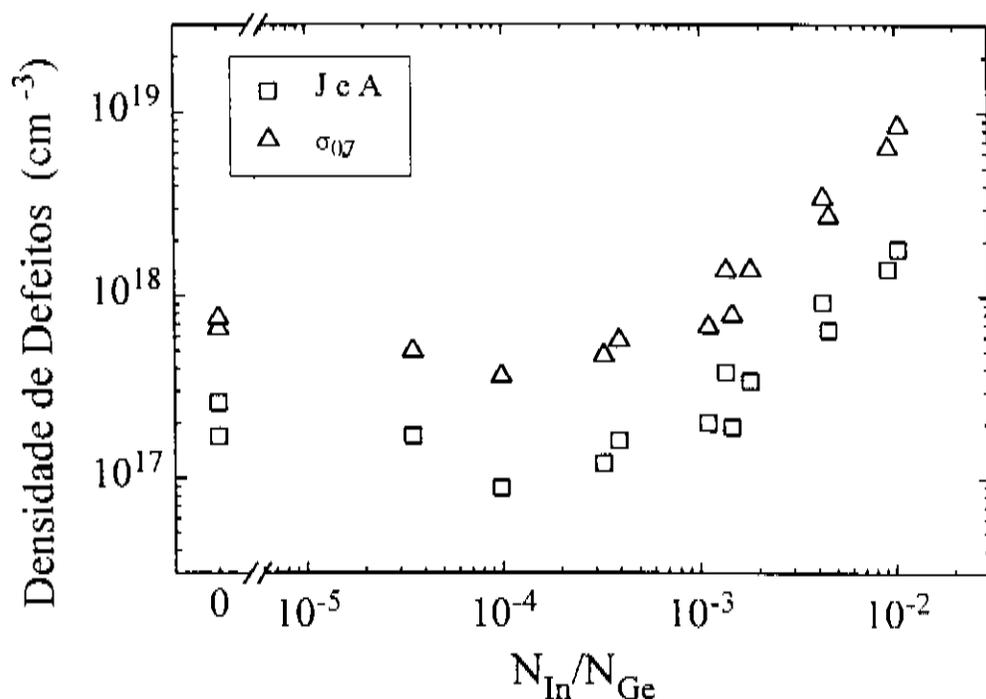


Figura 3.14: Densidade de defeitos como função da concentração atômica de In, deduzida a partir do valor da absorção em  $\alpha_{0.7}$  (Graeff et al) e a partir da área integrada da absorção sub-gap (Jackson e Amer).

Os resultados experimentais mostrados até aqui demonstram claramente a evidência da dopagem substitucional dos átomos de índio nos filmes de germânio amorfo hidrogenado. A constância na densidade de defeitos observada na Figura 3.14 para pequenas concentrações de In, pode ser explicada qualitativamente pelo modelo de Street [19, 20]. Neste intervalo de concentrações (ver região 1 da Figura 3.10), os filmes intrínsecos de a-Ge:H estão sendo compensados. Os defeitos profundos dos

filmes de a-Ge:H não intencionalmente dopados (que são tipo-n) atuam como os estados compensantes dos átomos de índio. Resultados similares aos mostrados aqui são obtidos em filmes de a-Si:H compensados (dopados simultaneamente com P e B), onde a densidade de estados tem aproximadamente o mesmo valor encontrado no material não dopado [47].

As amostras compensadas mostram efeitos diferentes quando comparadas com o material simplesmente dopado. Nos filmes de a-Ge:H, as mais prováveis fontes de dopagem não intencional são o nitrogênio e oxigênio, impurezas residuais presentes na câmara de deposição. Tanto o N como o O produzem um material tipo-n, quando são incorporados na rede do a-Ge:H [48]. Trabalhos prévios realizados em nosso grupo mostram que o Nitrogênio dopa eficientemente os filmes de a-Ge:H [49]. A incorporação de In deve compensar os defeitos relacionados com a dopagem não intencional, e a pequena redução observada na densidade de estados pode dever-se a este efeito.

Existem algumas diferenças nos resultados das amostras de a-Ge:H compensadas com In quando comparadas com amostras de a-Si:H compensadas com iguais concentrações de B e P. Nestas amostras, a compensação produz estados abaixo dos extremos das bandas, os quais produzem um alargamento das caudas. A energia de Urbach ( $E_0$ ) incrementa-se desde aproximadamente 50 meV para amostra intrínseca, até 70 meV para as amostras compensadas [47,50]. Uma possível explicação para o pequeno incremento na cauda de Urbach observado nas amostras de a-Ge:H é que nosso material de partida tem uma  $E_0$  grande ( $\sim 65$  meV para as amostras não intencionalmente dopadas). Este alto valor tornaria menos importantes os efeitos de alargamento da cauda, produzido pela incorporação dos átomos de In, para as concentrações em que os filmes estão sendo compensados.

A interpretação dos resultados de dopagem é baseada usualmente na regra 8-N modificada de Street, para incluir a possibilidade de incorporação de impurezas ionizadas no momento da deposição [16]. Os átomos de In podem incorporar-se na rede do a-Ge:H na forma trigonal ( $\text{In}_3^0$ ) ou ativos eletricamente ( $\text{In}_4^-$ ). A dopagem ocorre quando é associada com a produção de estados compensantes no gap que tomam os elétrons ou buracos em excesso. Se esta reação ocorre no equilíbrio, o modelo de dopagem de Street mostra que a densidade de ligações pendentes ( $N_s$ ) cresce com a raiz quadrada da concentração de dopantes ( $N_d$ ) no filme, e que a eficiência da dopagem  $\eta$  deve decrescer como  $(N_s)^{-1/2}$ .

Em filmes de a-Si:H dopados com P e B pela técnica de *glow discharge*, uma dependência da densidade de defeitos com a raiz quadrada da concentração de

dopantes no gas é encontrada, em concordância com o modelo de equilíbrio termodinâmico proposto por Street [18,19]. Da Figura 3.14, vemos que para altas concentrações de In ( $N_{In}/N_{Ge} > 10^{-3}$ ) a densidade de defeitos cresce linearmente com a concentração de In (resultados similares foram encontrados na dopagem dos filmes de a-Ge:H com Ga e Al, ver Figura 3.23-b). Este resultado sugere que, no caso dos filmes de a-Ge:H dopados com In (Ga e Al) pela técnica de *co-sputtering*, o mecanismo de dopagem ocorre em condições de não equilíbrio na superfície do filme em crescimento. Resultados similares aos mostrados na Figura 3.14 foram obtidos no caso de filmes de a-Si:H dopados com B, depositados também pela técnica de *r.f. sputtering* [51]. Jousse et al., interpretaram seus resultados da redução de defeitos a baixas concentrações de dopante, como sendo devido a uma compensação das microvacâncias (*microvoids*) do material. Em seu estudo, eles compararam amostras tendo um grau muito diferente de hidrogenação [8]. Por causa disso, é difícil distinguir se as variações observadas por eles nas propriedades optoeletrônicas são resultado da atividade das impurezas dopantes ou se estes defeitos se devem ao diferente grau de hidrogenação das amostras.

O método de deposição pode ser a principal causa para o diferente comportamento observado na dependência da criação de defeitos com a concentração de dopantes nos filmes de a-Ge:H dopados com In. Como é conhecido, a técnica de *r.f. sputtering* é caracterizada por condições de deposição, favorecendo a denominada *physical vapor deposition* (PVD), isto é, uma alta potência de r.f. e presença de argônio dentro do plasma [52]. Muito pouco é conhecido sobre como o bombardeamento de partículas energéticas influencia a dopagem substitucional nos semicondutores amorfos. Os resultados anteriores sugerem que o mecanismo de dopagem em filmes de germânio amorfo hidrogenado dopados com In e preparados pelo método de *r.f. sputtering*, tem algumas diferenças quando comparado com os resultados obtidos pela técnica de *glow discharge*.

Finalmente, fundamentados nos resultados das medidas de transporte e nas medidas de absorção sub-gap, na Figura 3.15 apresentamos um modelo da densidade de estados para os filmes de a-Ge:H dopados com In. A linha sólida corresponde à representação da densidade de estados eletrônicos para os filmes intrínsecos de a-Ge:H. Note-se que o nível de Fermi ( $E_{F1}$ ) está na metade superior do gap. Para baixas concentrações de In, o nível de Fermi movimenta-se até o meio do gap ( $E_{F2}$ ). Uma pequena diminuição na densidade de defeitos e uma cauda de Urbach aproximadamente constante é observada (linha tracejada).

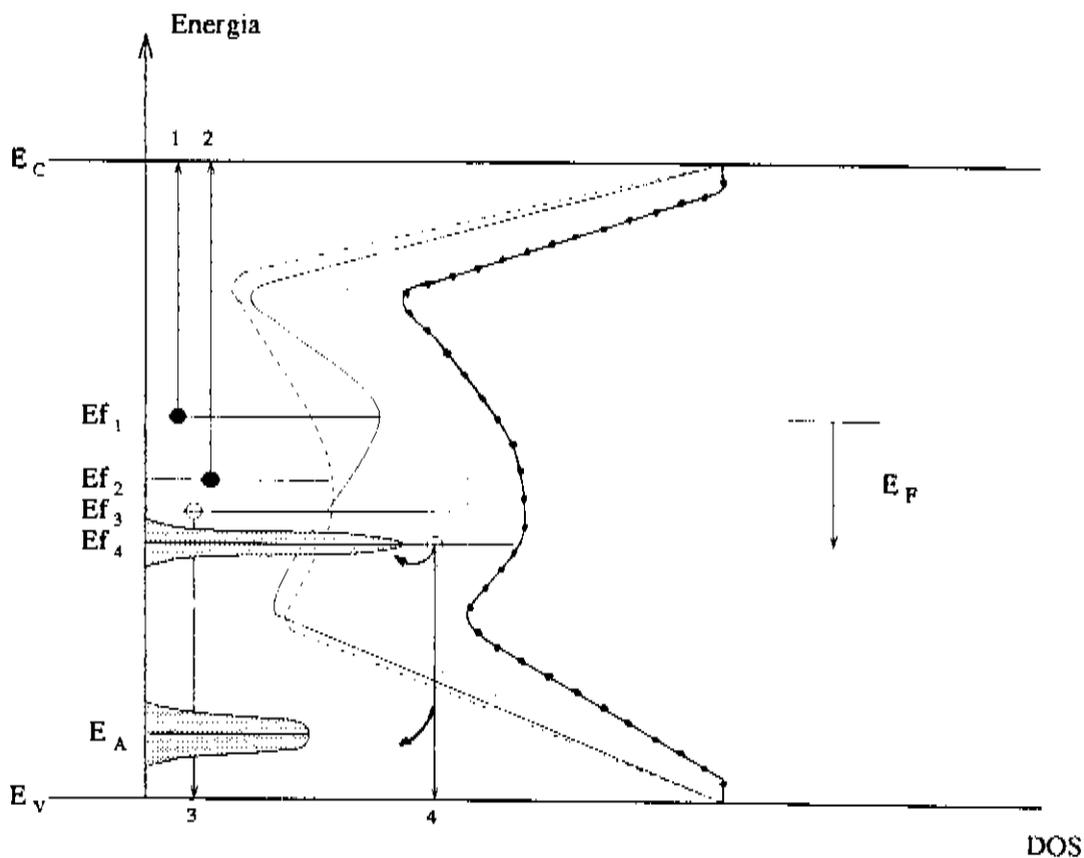


Figura 3.15: Modelo da densidade de estados eletrônicos para as amostras de a-Ge:H dopadas com Índio.  $E_C$  e  $E_V$  são os extremos da banda de condução e de valência respectivamente.  $E_A$  é a posição dos níveis aceitadores induzidos pela dopagem com índio.  $E_F$  denota a posição do nível de Fermi no diagrama de DOS para quatro concentrações diferentes de dopante, como segue:  $E_{F1}$ , filmes não dopados (linha sólida);  $E_{F2}$ , filmes compensados (linha tracejada);  $E_{F3}$ , corresponderia a níveis intermediários de dopagem (linha pontilhada); e  $E_{F4}$ , corresponderia a altas concentrações de In (linha sólida e pontilhada). O deslocamento do nível de Fermi e os principais mecanismos de condução são indicados também na figura.

Tanto para a amostra intrínseca como para as amostras levemente dopadas, o mecanismo de condução predominante é por elétrons ativados termicamente entre o nível de Fermi e os estados estendidos na banda de condução, tal como é indicado na Figura 3.15. Para concentrações intermediárias de dopante (linha pontilhada) ocorre a troca no tipo de condutividade de n para p, e o transporte é por buracos nos estados estendidos na banda de valência. O nível de Fermi está na metade inferior do gap

( $E_{F3}$ ), e há um incremento na densidade de defeitos e na cauda de Urbach. Para altas concentrações de In o nível de Fermi ( $E_{F4}$ ) está preso numa região de alta densidade de estados, e uma banda de impurezas devida a átomos de índio ligados octaedricamente aparece (curva sólida e pontilhada). A aparição desta banda explicaria a abrupta mudança na condutividade e o mecanismo de condução alternativo, para temperaturas inferiores à temperatura ambiente. Para altas temperaturas, o transporte nas amostras mais dopadas é térmicamente ativado entre o nível de Fermi e os estados estendidos da banda de valência. Para estes níveis de concentração de In, a cauda de Urbach e a densidade de estados crescem rapidamente. A movimentação do nível de Fermi com o aumento do conteúdo de In e a posição do nível aceitador ( $E_A$ ) estão representados também na figura.

### 3.3.5 Resumo da dopagem com In nos filmes de a-Ge:H.

Até aqui, temos apresentado um estudo da influência da incorporação de In nas propriedades estruturais e optoeletrônicas em filmes de a-Ge:H depositados pela técnica de *r.f. sputtering*. Dos dados, várias propriedades podem ser inferidas:

i) Foi mostrado que as propriedades de transporte eletrônico dos filmes de a-Ge:H podem ser controladas pela incorporação de In. O intervalo de controle é similar ao que se obtém pela dopagem com P, B e N desde a fase gasosa e pela dopagem com Ga e Al desde a fase sólida.

ii) A compensação do material é possível com pequenas concentrações de In. Quando incrementamos a concentração de In (até  $N_{In}/N_{Ge} < 5 \times 10^{-3}$ ) observa-se um aumento na energia de ativação e um decréscimo na condutividade no escuro. Para estas concentrações, observamos que a energia de Urbach permanece aproximadamente constante. A compensação produz o deslocamento de nível de Fermi para o meio do gap, observando-se também uma mudança no tipo de condutividade de n para p. O máximo valor da energia de ativação e o mínimo valor na condutividade a temperatura ambiente foram 0.54 eV e  $3 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  respectivamente. Não foram observadas variações nos parâmetros ópticos ( $E_{04}$ ,  $E_g$ ,  $E_{03}$  e  $n$ ) para este intervalo de concentrações.

O movimento do nível de Fermi para a metade inferior do meio do gap é interpretado como um efeito da dopagem, no qual os átomos de In coordenam na forma tetraédrica.

iii) Se continuamos incrementando a concentração de In nos filmes ( $5 \times 10^{-3} > N_{\text{In}}/N_{\text{Ge}} > 1 \times 10^{-2}$ ), observamos uma mudança na condutividade de aproximadamente quatro ordens de grandeza. A energia de ativação diminui, indicando um deslocamento do nível de Fermi para a metade inferior do gap. As amostras tornam-se tipo-p. Neste intervalo de concentrações os parâmetros ópticos decrescem ( $E_{03}$ ,  $E_g$  e  $E_{04}$ ). A variação de  $E_{03}$  segue o rápido incremento observado na cauda de Urbach e na densidade de defeitos, o que é simplesmente um reflexo do número de impurezas presentes.

Para este intervalo de concentrações é encontrada uma relação linear entre a densidade de defeitos e a concentração de In nos filmes, resultado que difere da dependência com a raiz quadrada entre a densidade de defeitos e a concentração de dopantes, observada em filmes de a-Ge:H e a-Si:H depositados pela técnica de *glow discharge*. Isto sugere que o processo de *sputtering* influencia os mecanismos de incorporação de impurezas nos semicondutores amorfos.

### 3.4 Dopagem dos filmes de a-Ge:H com gálio (Ga) e alumínio (Al).

Como no trabalho da dopagem com In, destaca-se que este é o primeiro estudo de dopagem com Ga nos semicondutores amorfos hidrogenados preparados pela técnica de *r.f. sputtering*. No caso do Al já existiam alguns trabalhos de dopagem tanto para filmes de a-Si:H [10,34,53], como para a-Ge:H [9]. No trabalho da referência [9] desenvolvido no grupo de Conversão Fotovoltáica, mostrou-se o efeito da incorporação de Al na rede do a-Ge:H sobre algumas propriedades ópticas e na condutividade no escuro dos filmes. Nas duas séries de amostras elaboradas no presente trabalho foi estudada a influência da incorporação de Ga e Al nas propriedades ópticas e elétricas dos filmes de a-Ge:H, em forma similar a como foi realizado o estudo da dopagem com In (descrito na seção 3.3).

Nesta seção é mostrado que os mecanismos de transporte nos filmes de a-Ge:H dopados com Ga ou Al são similares para baixas e médias concentrações de impurezas, quando comparados com os resultados da dopagem com In. Na região de altas concentrações, observa-se que os mecanismos de transporte que predominam dependem do tipo de impureza, os quais relacionam-se a mudanças estruturais produzidas nos filmes. As tendências observadas na variação tanto da condutividade à temperatura ambiente, como na energia de ativação com o aumento da concentração de impurezas, são as mesmas que as observadas para a dopagem com In (ver Figura 3.10).

### 3.4.1 Medida da concentração de Ga e Al nos filmes de a-Ge:H.

A concentração de Ga relativa ao Ge ( $N_{Ga}/N_{Ge}$ ) nos filmes de a-Ge:H foi determinada pela técnica de PIXE. Detalhes experimentais da forma como foi feita a medida e os resultados da concentração de Ga nos filmes encontram-se no Apêndice I. As amostras de Ga foram preparadas com concentrações no intervalo  $3 \times 10^{-5} < N_{Ga}/N_{Ge} < 2 \times 10^{-2}$  (ver Tabela 3.2).

A concentração de Al relativa ao germânio nos filmes de a-Ge:H foi determinada também pela técnica de PIXE. A Figura 3.15 mostra um espectro típico de PIXE para uma amostra de a-Ge:H não intencionalmente dopada (intrínseca), e uma amostra de a-Ge:H dopada com Al. Como no caso do Ga (ver Apêndice I) o sinal de *background* foi determinado experimentalmente fazendo a medida do espectro de PIXE de vários filmes de a-Ge:H intrínsecos e preparados em condições idênticas. A concentração atômica do Al relativa ao Ge foi determinada da relação entre as áreas sob os picos  $K_{\alpha}$  do Ge e do Al, levando-se em consideração as diferenças no fator de resposta do sistema de detecção de PIXE e na auto-absorção dos raios-x  $K_{\alpha}$  do Ge e do Al no filme.

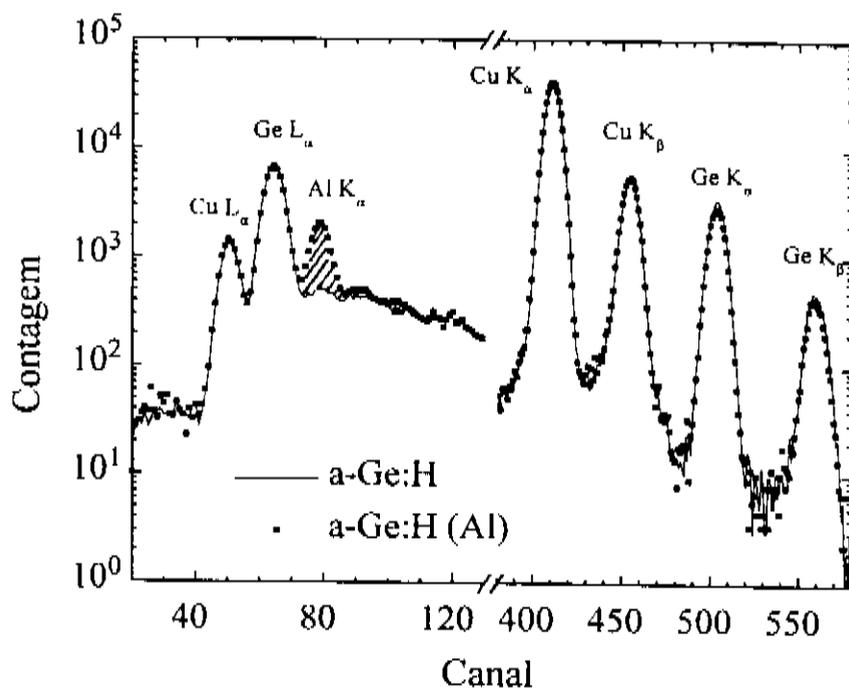


Figura 3.15: Espectro típico de PIXE para uma amostra de a-Ge:H não dopada (linha) e uma amostra dopada com Al (símbolos). A medida foi realizada em amostras depositadas sob substratos de Cu. Para energias do fóton entre 2 e 7 keV não existem componentes importantes.

Tabela 3.2: Propriedades optoeletrônicas de algumas amostras de a-Ge:H dopadas com Ga. Onde:  $N_{Ga}/N_{Ge}$  é a concentração atômica de Ga relativa ao Ge determinada por PIXE,  $C[H]$  é a concentração de hidrogênio ligado,  $E_{03}$  e  $E_{04}$  são as energias onde o coeficiente de absorção vale  $10^3$  e  $10^4$   $cm^{-1}$  respectivamente,  $E_a$  é a energia de ativação,  $\sigma_{RT}$  é a condutividade à temperatura ambiente,  $E_0$  é a cauda de Urbach, e  $\alpha_{0.7}$  é o valor do coeficiente de absorção corresponde a uma energia de 0.7 eV.

Amostra	$N_{Ga}/N_{Ge}$ (PIXE)	$C[H]$ (IR) (%)	$E_{03}$ (eV)	$E_{04}$ (eV)	$E_a$ (eV)	$\sigma_{RT}$ ( $\Omega.cm$ ) <sup>-1</sup>	$E_0$ (meV)	$\alpha_{0.7}$ ( $cm^{-1}$ )
1	intrinseca	5.3	1.01	1.20	0.45	$2.8 \times 10^{-5}$	76	48
2	$3.2 \times 10^{-5}$ <sup>a</sup>	5.6	1.01	1.20	0.48	$5.4 \times 10^{-6}$	69	41
3	$8.2 \times 10^{-5}$ <sup>a</sup>	4.5	1.01	1.20	0.51	$1.1 \times 10^{-6}$	66	34
4	$8.2 \times 10^{-5}$ <sup>a</sup>	5.9	1.01	1.20	0.53	$6.2 \times 10^{-7}$	69	67
5	$1.5 \times 10^{-4}$ <sup>a</sup>	5.9	1.01	1.20	0.54	$2.7 \times 10^{-7}$	68	37
6	$3.2 \times 10^{-4}$ <sup>a</sup>	6.2	1.00	1.19	0.57	$6.9 \times 10^{-7}$	73	47
7	$3.2 \times 10^{-4}$ <sup>a</sup>	5.8	1.00	1.20	0.56	$4.3 \times 10^{-7}$	71	56
8	$4.9 \times 10^{-4}$ <sup>a</sup>	5.4	1.01	1.19	0.55	$1.3 \times 10^{-6}$	77	48
9	$7.9 \times 10^{-4}$ <sup>a</sup>	6.2	0.99	1.19	0.53	$4.2 \times 10^{-6}$	89	107
10	$1.4 \times 10^{-3}$	6.0	0.98	1.19	0.49	$1.1 \times 10^{-5}$	101	115
11	$3.5 \times 10^{-3}$	5.2	0.92	1.17	0.42	$3.6 \times 10^{-5}$	101	124
12	$1.2 \times 10^{-2}$	5.1	0.85	1.12	0.39	$1.0 \times 10^{-4}$	133	464
13	$1.1 \times 10^{-2}$	5.7	n.a.	1.12	0.38	$1.4 \times 10^{-4}$	160	964

<sup>a</sup> Extrapolada dos dados de PIXE medidos a altas concentrações (ver Figura 2-b do Apêndice 1).

n.a. Dado não disponível.

Tabela 3.3: Propriedades optoeletrônicas que caracterizam algumas amostras de a-Ge:H dopadas com Al. Onde:  $N_{Al}/N_{Ge}$  é a concentração atômica de Al relativa ao Ge determinada por PIXE.  $E_{03}$  e  $E_{04}$  são as energias onde o coeficiente de absorção vale  $10^3$  e  $10^4$   $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.  $\sigma_{RT}$  é a condutividade à temperatura ambiente,  $E_a$  é a energia de ativação,  $E_0$  é a cauda de Urbach, e  $\alpha_{0.7}$  é o valor do coeficiente de absorção correspondente a uma energia de 0.7 eV.

Amostra	$N_{Al}/N_{Ge}$ (PIXE)	$E_{04}$ (eV)	$E_{03}$ (eV)	$\sigma_{RT}$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	$E_a$ (eV)	$E_0$ (meV)	$\alpha_{0.7}$ ( $\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>
1	Intrínseca	1.18	0.97	$3.3 \times 10^{-5}$	0.44	68	68
2	$1.9 \times 10^{-6}$ <sup>a</sup>	1.18	0.99	$1.8 \times 10^{-5}$	0.46	76	115
3	$5.4 \times 10^{-6}$ <sup>a</sup>	1.18	0.99	$2.7 \times 10^{-5}$	0.44	67	60
4	$1.5 \times 10^{-5}$ <sup>a</sup>	1.17	0.95	$2.7 \times 10^{-5}$	0.45	71	73
5	$4.8 \times 10^{-5}$ <sup>a</sup>	1.17	0.98	$1.6 \times 10^{-5}$	0.46	70	79
6	$1.4 \times 10^{-4}$ <sup>a</sup>	1.17	0.97	$4.8 \times 10^{-6}$	0.48	72	80
7	$4.4 \times 10^{-4}$ <sup>a</sup>	1.18	0.98	$1.3 \times 10^{-6}$	0.50	74	73
8	$2.9 \times 10^{-4}$	1.17	0.95	$3.8 \times 10^{-7}$	0.52	74	67
9	$2.0 \times 10^{-3}$	1.18	0.98	$1.7 \times 10^{-6}$	0.49	75	69
10	$6.3 \times 10^{-3}$ <sup>a</sup>	1.13	0.90	$3.4 \times 10^{-5}$	0.42	103	188
11	$1.7 \times 10^{-2}$	1.05	0.75	$5.2 \times 10^{-4}$	0.31	162	1200
12	$1.9 \times 10^{-2}$	1.02	0.68	$4.0 \times 10^{-3}$	0.25	165	1450
13	$2.4 \times 10^{-2}$	0.96	0.66	$9.4 \times 10^{-3}$	0.25	192	2060
					0.16 <sup>b</sup>		

<sup>a</sup> Extrapolada dos dados de PIXE medidos a altas concentrações (ver Figura 3.16).

<sup>b</sup> Energia de ativação para  $\sigma_2$  (ver Figura 3.19).

A Figura 3.16 mostra a concentração atômica relativa do Al ( $N_{Al}/N_{Ge}$ ) em função da relação das áreas do  $A_{Al}/A_{Ge}$  no alvo. Como no caso do In e do Ga, encontrou-se que a incorporação de Al nos filmes mostra uma dependência linear com a razão das áreas do Al/Ge no alvo. As amostras foram preparadas com concentrações de Al relativas ao Ge no intervalo de  $2 \times 10^{-6} < N_{Al}/N_{Ge} < 3 \times 10^{-2}$  (ver Tabela 3.3).

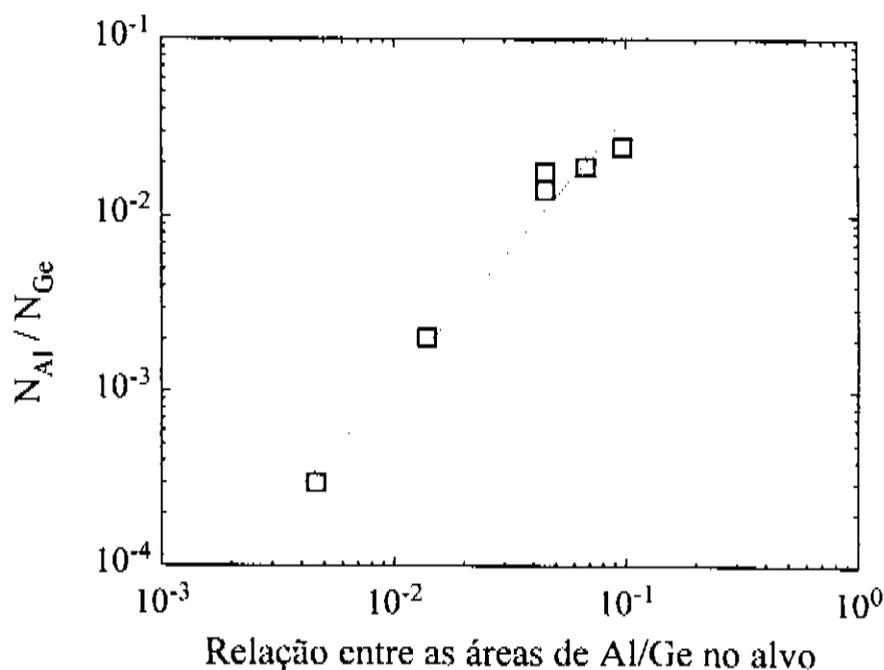


Figura 3.16: Concentração atômica do Al relativa ao Ge ( $N_{Al}/N_{Ge}$ ) em função da relação entre as respectivas áreas no alvo ( $A_{Al}/A_{Ge}$ ), determinada a partir de medidas de PIXE. A linha sólida é o ajuste linear aos dados experimentais (símbolos).

### 3.4.2 Propriedades de transporte dos filmes de a-Ge:H dopados com Ga e Al.

Considerando-se que as propriedades de transporte dos filmes de a-Ge:H podem ser modificadas pela presença de microcristais [26] e/ou a variação no conteúdo de hidrogênio, foram feitas investigações neste sentido, através de medidas de Raman e infravermelho nas amostras dopadas. Como no caso do In, foi analisada a possível cristalização dos filmes de a-Ge:H induzida pela incorporação de Ga ou Al [24]. As medidas de Raman realizadas em amostras de a-Ge:H depositadas sob substratos de vidro tipo *corning* 7059 com as mais altas concentrações de Ga e Al ( $\sim 1\%$ ) não mostraram indícios da presença de microcristais nos filmes. Os espectros medidos são

semelhantes aos mostrados na Figura 3.5 para as amostras de a-Ge:H dopadas com In, indicando que os filmes de a-Ge:H são completamente amorfos.

A concentração de hidrogênio ligado dos filmes foi determinada da absorção integrada do modo *wagging* a  $565 \text{ cm}^{-1}$  da vibração Ge-H [54]. Os filmes dopados com Ga apresentaram tipicamente  $5.5 \pm 0.5 \%$  de hidrogênio ligado em todo o intervalo de concentrações. O mesmo vale para os filmes dopados com Al até concentrações atômicas relativas de  $N_{Al}/N_{Ge} < 2 \times 10^{-3}$ . Para concentrações maiores que esta não foi possível determinar o conteúdo de hidrogênio empregando o método da referência [54], devido a mudanças abruptas nos espectros de transmissão no infravermelho induzidas pela incorporação de Al.

As Tabelas 3.2 e 3.3 resumem as principais propriedades optoeletrônicas das séries de filmes de a-Ge:H dopados com Ga e Al. A tendência de variação dos diferentes parâmetros mostrados nas tabelas é muito similar ao observado na dopagem com In (ver Tabela 3.1). Uma comparação dos efeitos dos três dopantes nas propriedades dos filmes de a-Ge:H será feita na seção 3.5.

As medidas da condutividade no escuro em função da temperatura para os filmes de a-Ge:H dopados com Ga e Al estão representadas nas Figuras 3.17 e 3.18, respectivamente. A condutividade de uma amostra de a-Ge:H intrínseca também é representada para fins comparativos. A partir destas curvas de condutividade no escuro, obtém-se o valor da energia de ativação ( $E_a$ ) e da condutividade à temperatura ambiente ( $\sigma_{RT}$ ). Como na dopagem com In, conforme o nível de impurezas aumenta, a condutividade decresce e a  $E_a$  incrementa-se. Para concentrações de Ga e Al maiores que  $3 \times 10^{-4}$ , a condutividade aumenta e a  $E_a$  diminui. As curvas são bem ativadas para temperaturas acima de 250 K, mostrando que o transporte é predominantemente por estados estendidos. Na próxima seção, mostramos a dependência de  $\sigma_{RT}$  e de  $E_a$  para as duas séries de amostras, como uma função da concentração de Ga e Al nos filmes. É importante observar que tanto para o caso da dopagem com Ga como com Al a medida do sinal de termopotência confirma a uma mudança no tipo de condução de n para p com o aumento da incorporação de impurezas.

A dependência da condutividade com a temperatura para as amostras de a-Ge:H dopadas com Ga e Al pode ser bem aproximada em forma geral pela soma de dois processos [36]:

$$\begin{aligned}\sigma_d &= \sigma_1 + \sigma_2 \\ &= \sigma_o \exp(-E_a/kT) + \sigma_b \exp(-E_b/kT)\end{aligned}\quad (3.11)$$

onde o primeiro termo corresponde ao transporte entre os estados estendidos e o segundo termo corresponde à condução por *hopping* devida aos portadores excitados termicamente dentro dos estados localizados nas caudas das bandas.

**Condutividade das amostras dopadas com Ga.** Em geral foi observado que para as amostras de a-Ge:H dopadas com Ga a condutividade pode ser bem aproximada por o primeiro termo da relação (3.11). Este processo é predominante em todo o intervalo de concentrações para temperaturas maiores a 250 K. O pequeno desvio do comportamento ativado nas amostras mais dopadas ( $N_{Ga}/N_{Ge} > 3 \times 10^{-3}$ ) para temperaturas menores a 250, mostra que a condutividade está começando a ter contribuição por *hopping* entre estados localizados no gap. Como pode ser visto na Tabela 3.2, para altas concentrações de Ga as amostras têm uma cauda de Urbach e uma absorção no sub-gap grandes, indicativos de um aumento crescente da desordem e da densidade de estados localizados, que favorecem os processos de condução por *hopping*.

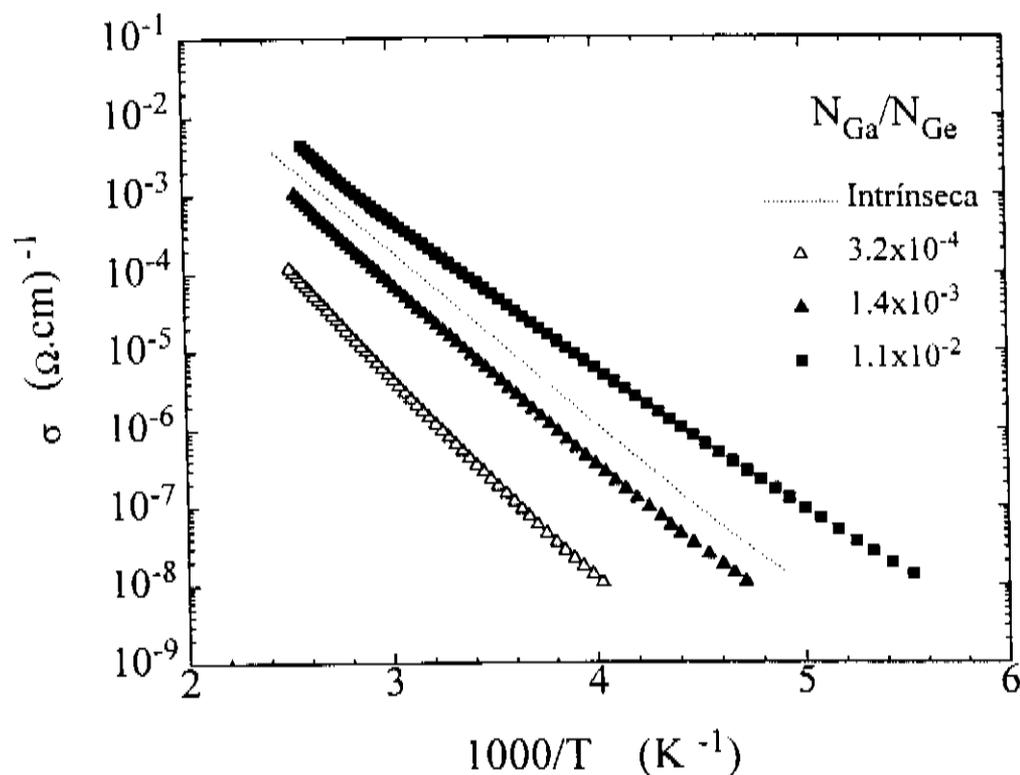


Figura 3.17: Variação da condutividade dc em função da temperatura para amostras de a-Ge:H com diferentes concentrações de Ga. A linha tracejada corresponde à condutividade da amostra intrínseca. Observe-se o comportamento ativado para  $T > 250$  K.

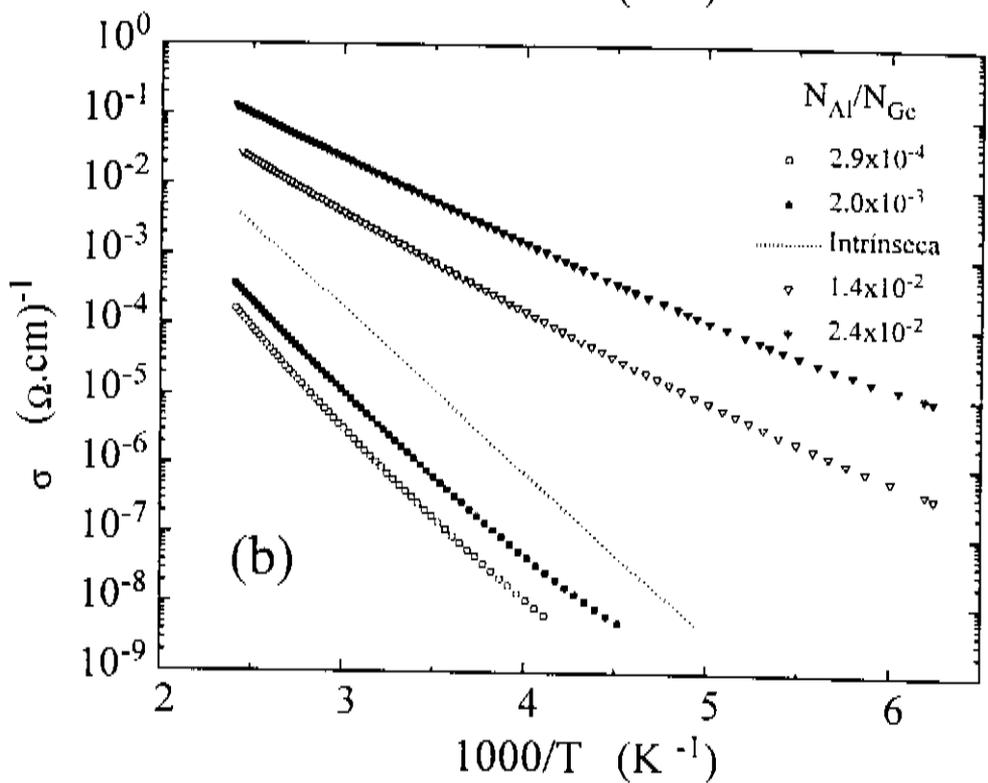
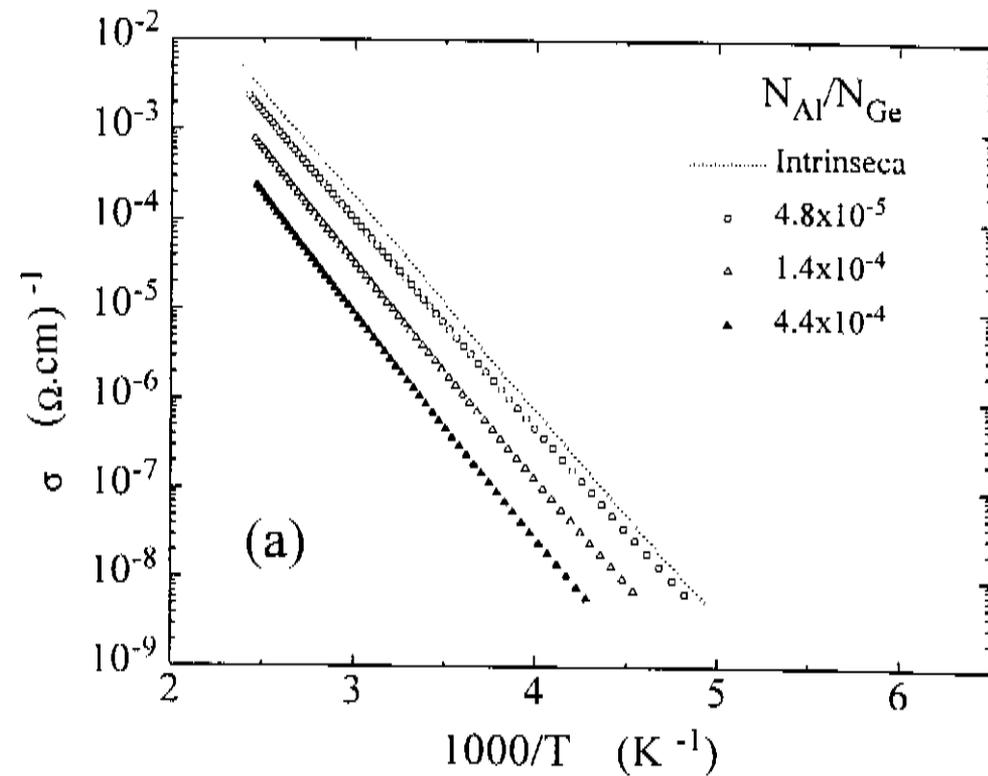


Figura 3.18: Variação da condutividade dc em função da temperatura para amostras de a-Ge:H com diferentes concentrações de Al. (a) Para pequenas concentrações de Al ( $N_{Al}/N_{Ge} < 3 \times 10^{-4}$ ), e (b) Para concentrações atômicas de Al  $> 3 \times 10^{-4}$  a condutividade incrementa-se e a energia de ativação diminui. A curva tracejada corresponde à amostra intrínseca e aparece nos dois gráficos para comparação.

**Condutividade das amostras dopadas com Al.** Nas amostras de a-Ge:H dopadas com Al para concentrações relativas  $N_{Al}/N_{Ge} < 3 \times 10^{-4}$  a condutividade em função da temperatura é bem aproximada por  $\sigma_1$ , que corresponde ao processo de transporte entre estados estendidos (ver Figura 3.18-a). A Figura 3.18-b mostra que para concentrações de  $N_{Al}/N_{Ge} > 3 \times 10^{-4}$  existe um crescente desvio do comportamento ativado para baixas temperaturas, indicando que o processo de transporte  $\sigma_2$  começa a ser muito mais marcante com o aumento da concentração de Al nos filmes. Como pode-se deduzir-se dos dados da Tabela 3.3, para concentrações maiores que  $N_{Al}/N_{Ge} > 3 \times 10^{-4}$ , é observado um crescente aumento da desordem na cauda de valência do material e na densidade de estados localizados no *subgap*. A crescente densidade de estados localizados, explicariam a maior contribuição do processo  $\sigma_2$  com o aumento da concentração de Al nos filmes. Da medida do sinal de *thermopower* é conhecido que a condução para estas concentrações é devido aos buracos, então  $E_b = (E_F - E_A + W_1)$ , onde  $W_1$  é a energia de *hopping* entre estados vizinhos e  $E_A$  representa o possível caminho de condução nos estados localizados na cauda.

Na Figura 3.19 observa-se a curva da condutividade no escuro em função da temperatura para o filme de a-Ge:H mais dopado com Al (amostra 13 da Tabela 3.3), o qual foi ajustado empregando a relação (3.11). As curvas pontilhadas são devidas à contribuição de cada um dos processos de condução ( $\sigma_1$  e  $\sigma_2$ ) expressos na equação (3.11). A composição dos dois mecanismos de transporte reproduz a curva experimental na maior parte do intervalo de temperaturas considerado. A baixas temperaturas observamos um pequeno desvio do ajuste, que tendo em conta a alta densidade de defeitos das amostras mais dopadas, induz a pensar na contribuição de condução por *hopping* em estados localizados perto do nível de Fermi. Na mesma figura a curva tracejada representa o ajuste que seria obtido caso considerássemos apenas o processo de transporte através estados estendidos para todo o intervalo de temperaturas.

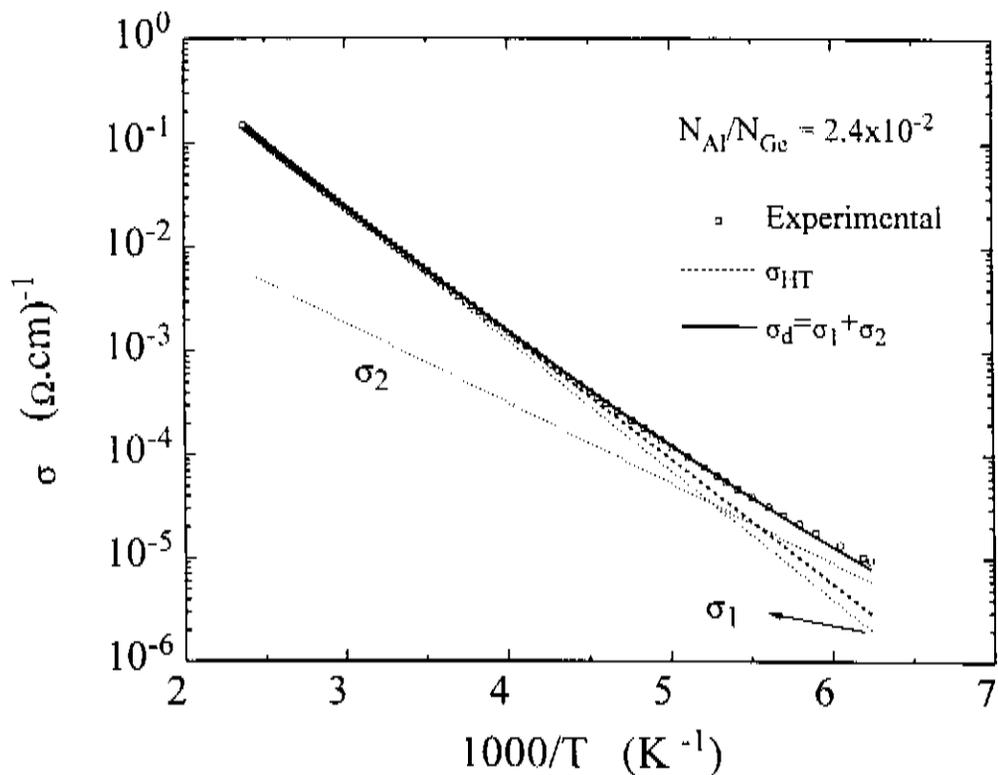


Figura 3.19: Representação da condutividade no escuro vs. o inverso da temperatura para a amostra de a-Ge:H mais dopada com Al (amostra 13). As curvas pontilhadas mostram a contribuição dos diferentes processos de transporte: condução em estados estendidos ( $\sigma_1$ ) e condução envolvendo estados localizados na cauda da banda de valência ( $\sigma_2$ ), a soma deles ajustando os dados experimentais (curva cheia). A curva tracejada corresponde ao ajuste considerando somente o processo de condução por estados estendidos.

### 3.5 Características gerais da dopagem com In, Ga e Al nos filmes de a-Ge:H.

Esta seção tem como objetivo principal comparar os efeitos produzidos nas propriedades estruturais, ópticas e elétricas dos filmes de a-Ge:H, como consequência da incorporação de In, Ga ou Al.

### 3.5.1 Propriedades estruturais e ópticas.

**Propriedades estruturais.** Para realizar uma comparação entre os efeitos induzidos pelos diferentes dopantes, é necessário ter em conta que a mudança nas propriedades ópticas e elétricas dos filmes de a-Ge:H podem ser o resultado de mudanças estruturais induzidas pela incorporação de impurezas, as quais nem sempre são consideradas nos estudos de dopagem. Algumas das considerações a ter-se em conta são:

i) *Taxa de deposição.* É preciso ver a dependência da taxa de deposição com a incorporação de impurezas, devido a que propriedades estruturais tais como formação de *voids*, morfologia (colunar ou compactada) e formação de microcristais dependem desta [55]. A dopagem nos semicondutores amorfos hidrogenados é geralmente realizada adicionando-se PH<sub>3</sub> (fosfina) ou B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (diborana) no plasma de SiH<sub>4</sub> (silana). Como é conhecido estes dopantes têm um efeito catalisador na deposição do a-Si:H por *glow discharge* [19]. Assim por exemplo, a taxa de deposição do silício é incrementada em 40 % para uma concentração de 1 % de boro na fase gasosa, já o fósforo produz um efeito contrário, mas de menor proporção [27]. No presente estudo foi encontrado que a inclusão de In, Ga ou Al até concentrações próximas a 1 % não produz mudanças na taxa de deposição dos filmes de a-Ge:H, a qual é de aproximadamente  $1.2 \pm 0.1 \text{ \AA/s}$  para os três dopantes. Resultados similares, nos quais a taxa de deposição permanece constante, foram publicados para ligas de carbeto de silício amorfo hidrogenado (a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H) dopadas com Al e preparadas pelo método de *magnetron sputtering* mediante a técnica de *co-sputtering* [34]. A constância da taxa de deposição é outra vantagem adicional de trabalhar com In, Ga e Al como dopantes pela técnica de *r.f. sputtering*.

O diferente efeito na taxa de deposição devido à incorporação de impurezas de P e B pela técnica de *glow discharge* e impurezas de In, Ga e Al depositadas pela técnica de *r.f. sputtering*, pode estar relacionado ao método de deposição, já que as reações químicas são favorecidas no sistema de *glow discharge* por ser um processo menos energético. Assim, o aumento na taxa de deposição dos filmes de a-Si:H pode ser devido a que o boro promove a formação de radicais ou incrementa a taxa de fixação do Si na superfície do filme em crescimento [19]. Seria preciso fazer uma comparação direta entre a taxa de deposição de filmes dopados com fósforo ou boro pelas técnicas de *glow discharge* e *r.f. sputtering*, para determinar se o diferente comportamento desta é devido ao método de deposição ou ao tipo de impureza.

ii) *Presença de microcristais.* A cristalização do germânio amorfo é catalisada pela incorporação de In, Ga e Al [24]. Em filmes de a-Ge:H mudanças apreciáveis ocorrem na absorção *sub-gap* do material, energia de ativação e condutividade no escuro como resultado da formação de uma fase cristalina induzida por tratamentos térmicos [26]. As medidas de espalhamento Raman confirmam que as amostras de a-Ge:H dopadas com In, Ga ou Al e depositadas sobre substratos de vidro tipo *corning* 7059 não apresentam fase cristalina no intervalo de concentrações estudadas.

iii) *Conteúdo de hidrogênio.* Como foi mostrado na seção 2.4, a variação no conteúdo de hidrogênio produz mudanças nas propriedades ópticas e elétricas dos filmes. Dentro do erro experimental da técnica empregada para determiná-lo [54], as amostras de a-Ge:H dopadas com In, Ga e Al possuem aproximadamente a mesma concentração de hidrogênio ligado, pelo que as variações nas propriedades optoeletrônicas dos filmes são independentes da hidrogenação.

iv) *Estabilidade dos filmes.* Filmes de a-Ge:H com uma estrutura colunar incorporam oxigênio depois de depositados, o que provoca variações nas propriedades elétricas [56]. Das análises dos espectros de infravermelho observamos que as amostras possuem uma estrutura estável, não sendo observada incorporação de oxigênio nos filmes de a-Ge:H intrínsecos ou dopados depois de depositados (um ano no caso do In e Ga, e quatro meses no caso do Al), o que é uma evidência indireta de que os filmes têm uma estrutura compacta.

Do anterior pode-se concluir que as mudanças observadas nas propriedades ópticas e elétricas dos filmes de a-Ge:H dopados com In, Ga ou Al não são devidas a uma mudança na taxa de deposição, presença de uma fase cristalina, variação do conteúdo de hidrogênio ou instabilidade estrutural das amostras depois da deposição.

**Propriedades ópticas.** A Figura 3.20 mostra os parâmetros ópticos  $E_{03}$  e  $E_{04}$  para as três séries de amostras. O gap de Tauc ( $E_g$ , que não é mostrado na figura) varia em forma semelhante ao  $E_{04}$  com o aumento da concentração de impurezas, tal como pode-se observar na Figura 3.8 para os filmes de a-Ge:H dopados com In. Tendências similares foram observadas para os filmes de a-Ge:H dopados com Ga e Al. Note-se na Figura 3.20, que os parâmetros ópticos são constantes até concentrações relativas de  $N_{\text{dopante}}/N_{\text{Ge}} < 2 \times 10^{-3}$  ( $N_{\text{dopante}}$  refere-se às concentrações de  $N_{\text{In}}$ ,  $N_{\text{Ga}}$  ou  $N_{\text{Al}}$ ). Para concentrações de  $N_{\text{dopante}}/N_{\text{Ge}} > 2 \times 10^{-3}$ ,  $E_{03}$  decresce mais rapidamente que  $E_{04}$ , indicando não somente que o gap está diminuindo, mas também que as caudas estão ficando mais largas. É importante notar que para altas concentrações ocorrem

mudanças apreciáveis não só nas propriedades ópticas, mas também nas propriedades de transporte e na absorção *subgap* dos filmes. Em especial, as medidas da cauda de Urbach confirmam o incremento da desordem, como consequência do aumento da concentração de impurezas, resultante muito provavelmente, de uma maior distorção no ângulo e comprimento das ligações. A diminuição dos parâmetros ópticos ( $E_{03}$ ,  $E_g$ , e  $E_{04}$ ) não está associada a uma menor incorporação de hidrogênio nos filmes, mas a um crescente aumento da desordem no material. Esta diminuição do gap do material certamente contribui para mudanças observadas na condutividade no escuro das amostras para  $N_{\text{dopante}}/N_{\text{Ge}} > 2 \times 10^{-3}$ .

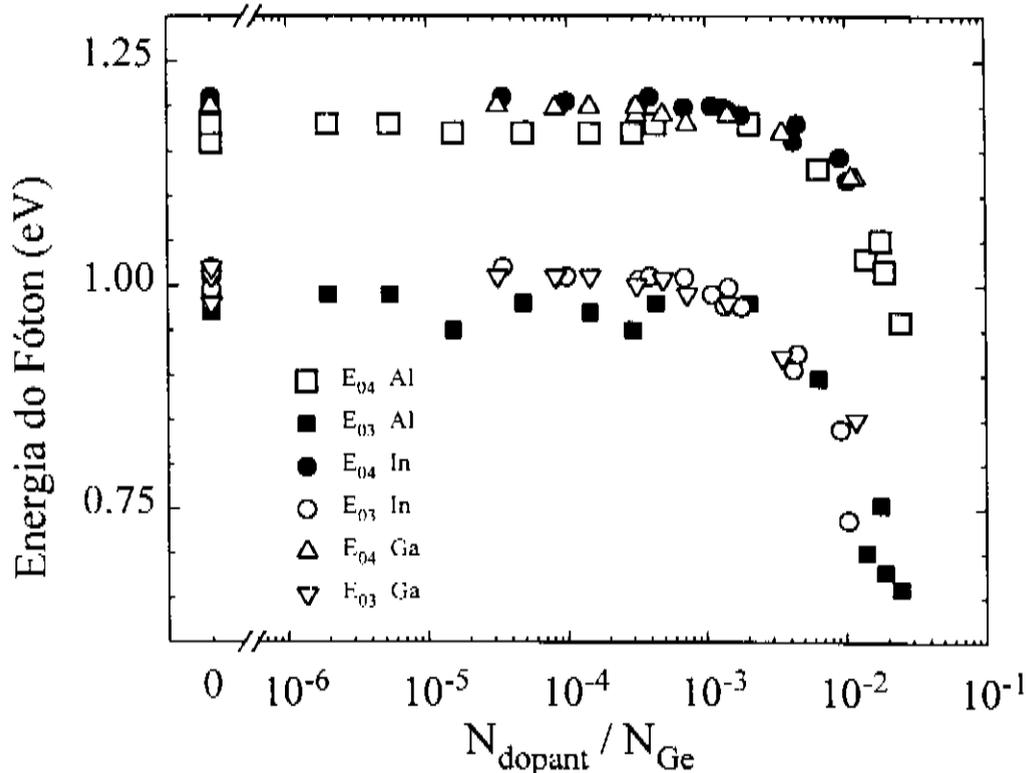


Figura 3.20: Variação das energias  $E_{04}$  e  $E_{03}$  para os filmes de a-Ge:H, em função da concentração relativa de impurezas de In, Ga ou Al.

### 3.5.2 Propriedades de transporte.

A Figura 3.21-a mostra a condutividade a temperatura ambiente ( $\sigma_{RT}$ ) para os filmes de a-Ge:H dopados com In, Ga ou Al, em função da concentração relativa das impurezas ( $N_{\text{dopante}}/N_{\text{Ge}}$ ). A Figura 3.21-b mostra a correspondente energia de ativação da condutividade no escuro. Nestas figuras diferenciam-se três regiões, nas

quais está demarcada a região II para os níveis intermediários de dopagem, que é aproximadamente igual a:  $6 \times 10^{-5} < N_{Ga}/N_{Ge} < 1 \times 10^{-3}$ ,  $2 \times 10^{-4} < N_{Al}/N_{Ge} < 3 \times 10^{-3}$  e  $6 \times 10^{-4} < N_{In}/N_{Ge} < 5 \times 10^{-3}$  para o Ga, Al e In respectivamente. As principais características de cada região são:

**Amostras fracamente dopadas (Região I).** Dentro deste intervalo  $\sigma_{RT}$  decresce por aproximadamente duas ordens de grandeza com o incremento de  $N_{dopante}/N_{Ge}$ . Um contínuo incremento de  $E_a$  é medido (até  $\sim 0.55$  eV). O movimento do nível de Fermi até o meio do gap é o responsável pela diminuição da  $\sigma_{RT}$ . Nesta região os filmes dopados de a-Ge:H têm uma condutividade ativada termicamente pelo menos em quatro ordens de grandeza, indicando que o transporte é através de estados estendidos.

Os valores típicos de  $E_a$  para as amostras não intencionalmente dopadas é de aproximadamente 0.42-0.44 eV. A condutividade tipo n destas amostras poderia ser em parte resultado de que o nível de Fermi está fixo acima do meio do gap pelas ligações pendentes de Ge. Além disso, é conhecido que o nitrogênio [6,48] e o oxigênio [48] produzem estados doadores nos filmes de a-Ge:H. Baseados nestas considerações, é possível que o valor da  $E_a$  nos filmes de a-Ge:H não intencionalmente dopados, seja originado pela contaminação com pequenas quantidades residuais de N e O na câmara no momento da deposição. Na Figura 3.21 vemos que na região I a  $\sigma_{RT}$  e  $E_a$  variam aproximadamente duas ordens de grandeza e 120 meV, respectivamente. Isto é uma clara indicação de uma efetiva compensação dos estados que atuam como doadores no material não intencionalmente dopado. A medida do sinal de termopotência indica que nesta região a condução é tipo-n. A transição a uma condução tipo-p ocorre na região II.

**Amostras com níveis intermediários de dopagem (Região II).** Nesta região de concentrações  $\sigma_{RT}$  e  $E_a$  são aproximadamente constantes, mostrando que o nível de Fermi permanece perto do meio do gap. O mínimo valor de  $\sigma_{RT}$  observado para as três dopagens é de  $\sim 3 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , a qual é um pouco menor que o valor reportado para filmes de a-Ge:H dopados com boro, depositados pela técnica de *glow discharge* [32]. Nesta região é onde ocorre a total compensação dos filmes não intencionalmente dopados de a-Ge:H. A mudança no tipo de condutividade de n para p foi confirmada pela medida do sinal de termopotência, que conjuntamente com a movimentação do nível de Fermi na Região I demonstra a dopagem efetiva (tipo-p) pelas impurezas de In, Ga ou Al na rede do a-Ge:H. A condutividade nesta região é termicamente ativada na maior parte da medida, mostrando que o transporte, novamente, é através dos

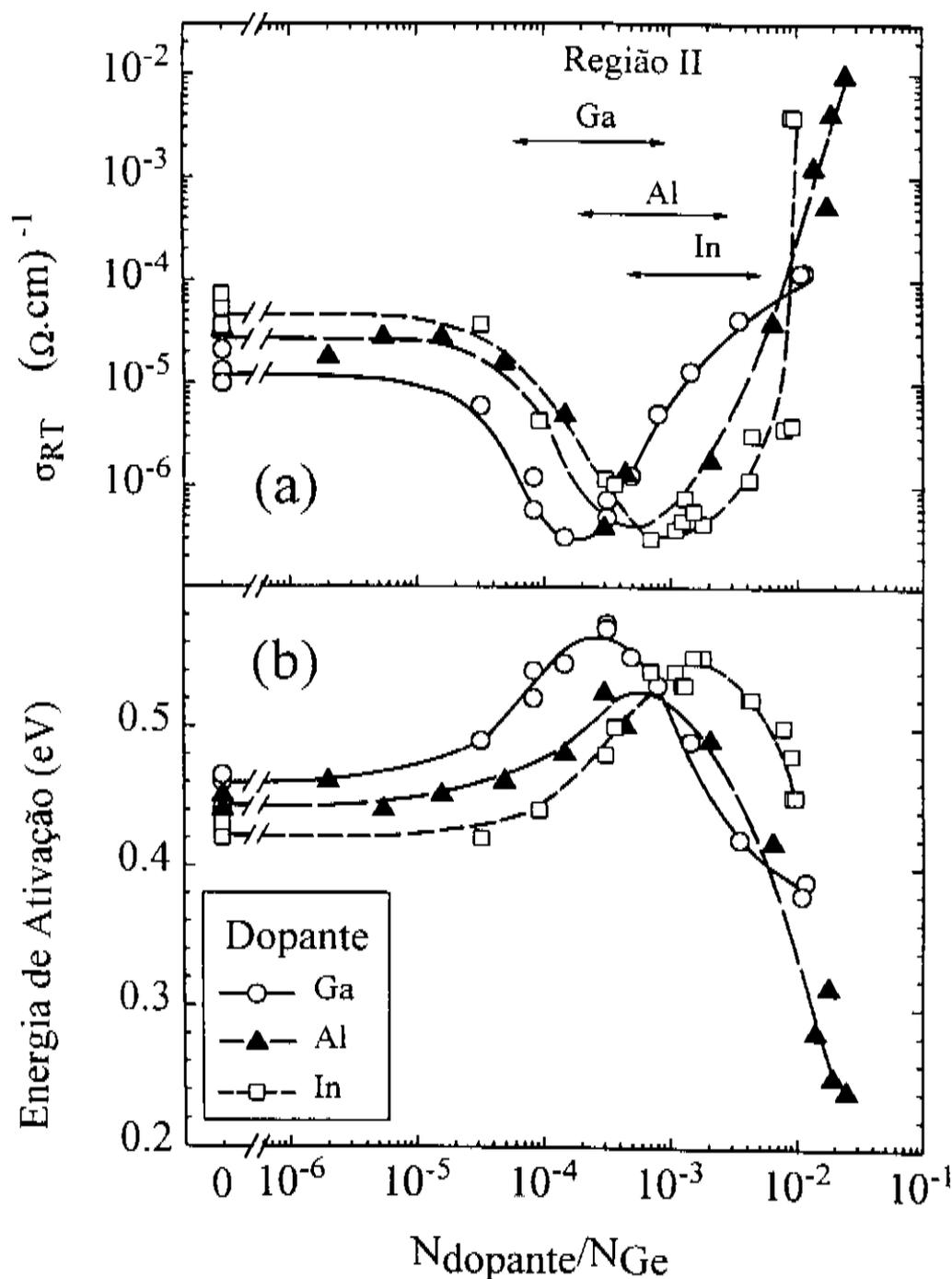
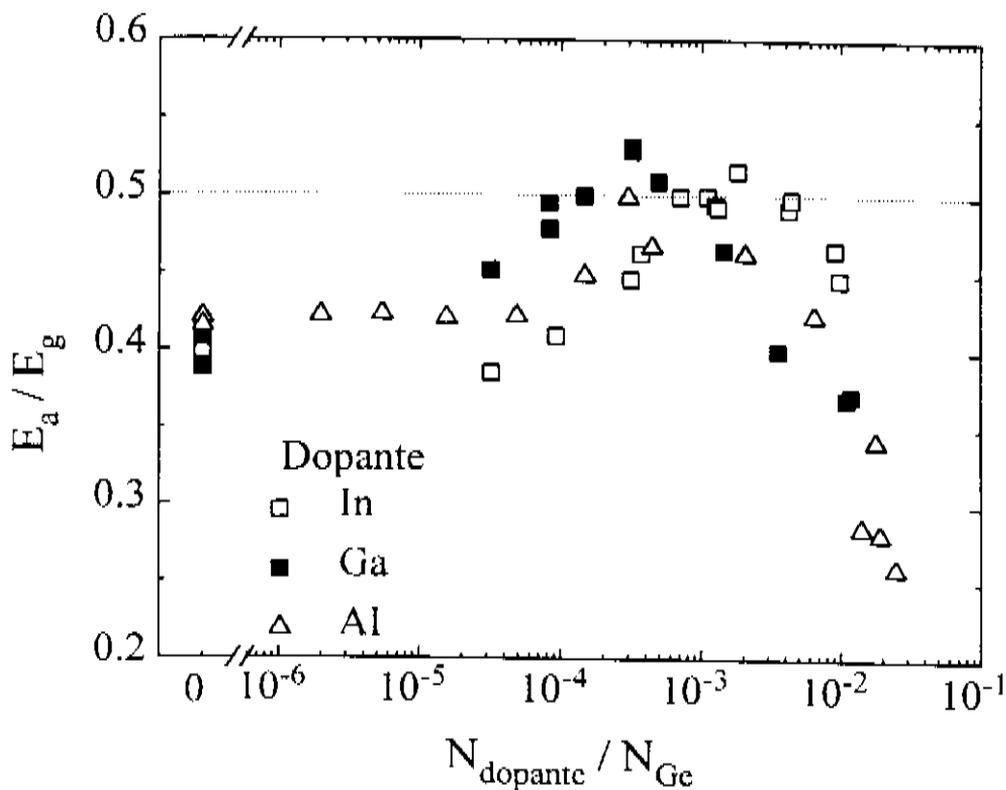


Figura 3.21: (a) Condutividade a temperatura ambiente ( $\sigma_{RT}$ ) para os filmes dopados de a-Ge:II em função da concentração atômica relativa ( $N_{\text{dopante}}/N_{\text{Ge}}$ ) e (b) a correspondente energia de ativação ( $E_a$ ) da condutividade no escuro. A região para níveis médios de dopagem é indicada na figura, a qual é aproximadamente igual a:  $6 \times 10^{-5} < N_{\text{Ga}}/N_{\text{Ge}} < 1 \times 10^{-3}$ ,  $2 \times 10^{-4} < N_{\text{Al}}/N_{\text{Ge}} < 3 \times 10^{-3}$  e  $6 \times 10^{-4} < N_{\text{In}}/N_{\text{Ge}} < 5 \times 10^{-3}$  para o Ga, Al e In respectivamente.

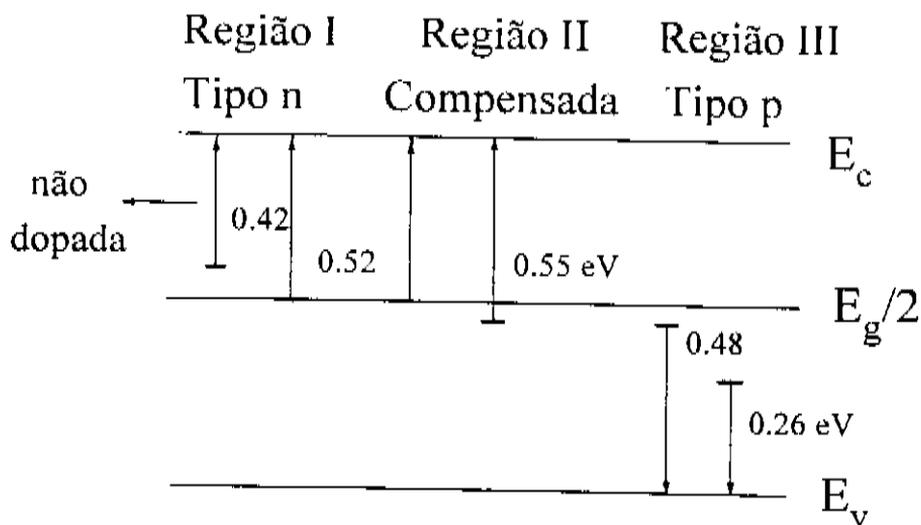
estados estendidos. Como mostraremos posteriormente, a densidade de defeitos nesta região ainda não é o suficientemente alta, para que exista uma contribuição importante devida à condução por *hopping* no transporte das amostras.

**Amostras fortemente dopadas (Região III).** Neste intervalo nos três tipos de dopagem observamos mudanças em  $\sigma_{RT}$  por várias ordens de grandeza e uma correspondente diminuição em  $E_a$ , com o incremento da concentração relativa de  $N_{\text{dopante}}/N_{\text{Ge}}$ . A mudança é atribuída a um deslocamento do nível de Fermi para a borda da banda de valência. O transporte nesta região é por buracos como indica a medida do sinal de termopotência. Como mostramos na Figura 3.20 nesta região é observada uma diminuição do gap óptico ( $E_g$ ), que contribui também para mudanças observadas em  $E_a$  e  $\sigma_{RT}$ .

Na região III, a forma da curva da condutividade no escuro em função do inverso da temperatura também muda consideravelmente (ver Figuras 3.9 e 3.18), devido ao crescente aumento da densidade de defeitos induzido pela incorporação das impurezas, que fazem com que a contribuição dos processos por *hopping* na condutividade seja apreciável. Além disto: i) As amostras de In altamente dopadas mostram o comportamento característico da condutividade termicamente ativada em estados estendidos a 400 K, e uma condução "tipo metálica" a baixas temperaturas (ver Figura 3.11); ii) Nas amostras dopadas com Al a condutividade é termicamente ativada em estados estendidos acima de  $\sim 250$  K. Não obstante, a baixas temperaturas a contribuição à condução por *hopping* (ativado termicamente através dos estados localizados na cauda de valência do material) aumenta com o incremento da concentração de impurezas (ver Figura 3.19); iii) As amostras dopadas com Ga também têm uma condutividade ativada termicamente em estados estendidos acima de  $\sim 250$  K. Sendo que a contribuição à condução por *hopping* com o aumento da concentração de impurezas é menos evidente que no caso da dopagem com Al. Para as amostras com a mais alta concentração, foram claramente vistos pontos de Ga metálico na superfície dos filmes, indicando a tendência da segregação do Ga. As razões para este diferente comportamento do Ga quando comparado com o In e o Al não estão completamente entendidas.



(a)



(b)

Figura 3.22: (a) Razão entre a energia de ativação e o gap óptico ( $E_a/E_g$ ) em função da concentração relativa de impurezas ( $N_{\text{dopante}}/N_{\text{Ge}}$ ). (b) Representação esquemática da posição do nível de Fermi para as três regiões da dopagem das amostras.

Como consequência da variação do gap, o melhor parâmetro para analisar a movimentação do nível de Fermi com o aumento da concentração relativa de impurezas é a razão entre a energia de ativação e o gap óptico ( $E_a/E_g$ ), tal como é mostrado na Figura 3.22-a para as três séries de amostras de a-Ge:H dopadas com In, Ga e Al. Na Figura 3.22-b relaciona-se esquematicamente a variação entre a energia de ativação com a posição do nível de Fermi. Na região I, de baixas concentrações de dopantes, as amostras de a-Ge:H são tipo-n e o nível de Fermi sofre um deslocamento para o meio do gap a medida que aumenta  $N_{\text{dopante}}/N_{\text{Ge}}$ . Na região II, de concentrações intermediárias, as amostras de a-Ge:H são compensadas e o nível de Fermi permanece aproximadamente perto do meio do gap. Na região III, a compensação do material não intencionalmente dopado (intrinsecamente tipo-n) toma lugar e temos uma transição no tipo de condutividade de n para p. Na região III para os três tipos de dopagem observa-se que não obstante exista uma diminuição do gap óptico (ver Figura 3.20), o nível de Fermi é deslocado efetivamente para abaixo do meio do gap e as amostras são tipo-p, conforme observado através das medidas do sinal de termopotência.

### 3.5.3. Absorção *sub-gap*.

Na Figura 3.23-a mostramos o valor da cauda de Urbach ( $E_0$ ) para as diferentes séries de amostras de a-Ge:H dopadas com In, Ga e Al. Este valor foi determinado a partir da região de comportamento exponencial do coeficiente de absorção (ver, região II da Figura 2.9) medido por PDS. Na Figura 3.23-b mostramos a correspondente densidade de defeitos, estimada a partir do coeficiente de absorção em  $\alpha_{0,7}$ , obtido também das medidas de PDS (ver, região III da Figura 2.9). A partir das medidas de  $E_0$  e da densidade de defeitos, não observamos diferenças entre as dopagens com In, Ga ou Al ao serem incorporados na rede do a-Ge:H. Os três tipos de dopantes produzem efeitos similares na absorção *sub-gap* dos filmes de a-Ge:H.

Para concentrações de  $N_{\text{dopante}}/N_{\text{Ge}} < 1 \times 10^{-3}$  a cauda de Urbach e a densidade de defeitos permanecem aproximadamente constantes, que corresponde também ao nível de impurezas para os quais os parâmetros ópticos não mudam (ver Figura 3.20). Isto indica que uma concentração relativa de impurezas da ordem  $\sim 1 \times 10^{-3}$  é o máximo nível de impurezas que não altera a rede do germânio amorfo hidrogenado.

Para concentrações de  $N_{\text{dopante}}/N_{\text{Ge}} > 1 \times 10^{-3}$  tanto  $E_0$  como a densidade de defeitos crescem rapidamente. Como foi mencionado anteriormente, o incremento da desordem

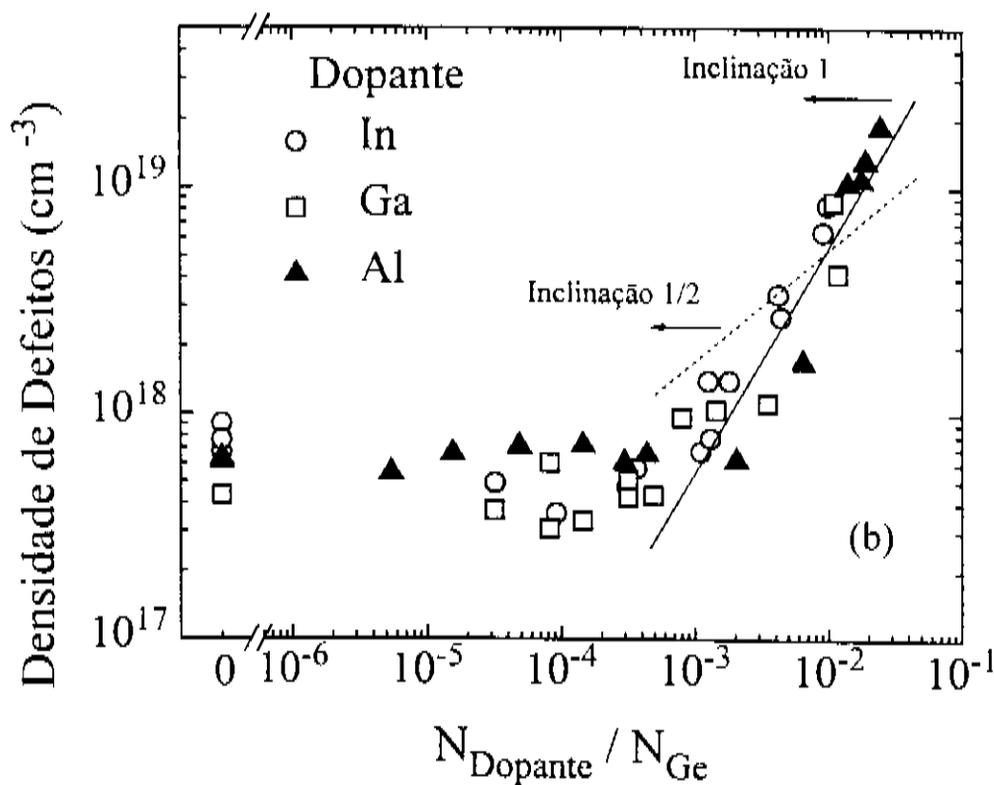
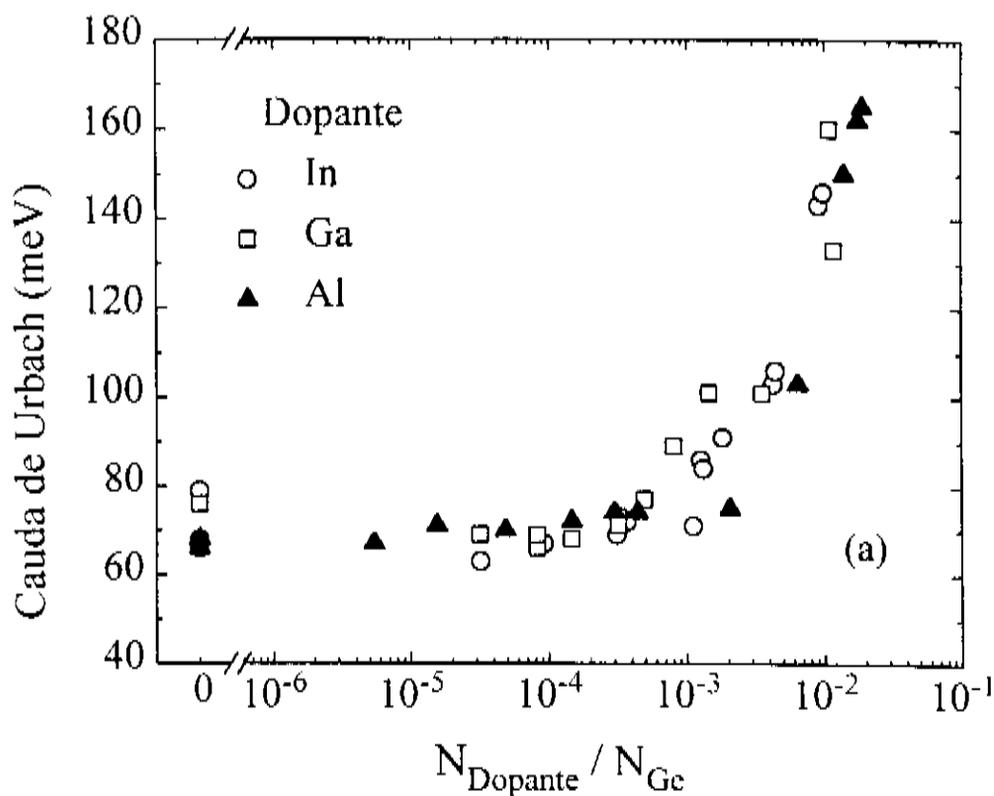


Figura 3.23: (a) Energia de Urbach ( $E_0$ ) e (b) densidade de defeitos em função da concentração atômica relativa ( $N_{\text{dopante}}/N_{\text{Ge}}$ ) para os filmes de a-Ge:H dopados com In, Ga e Al.

é uma esperada consequência da dopagem [6,18,19,48], o qual é induzido pela introdução de átomos de diferente tamanho e coordenação eletrônica na rede dos filmes de a-Ge:H. Esta desordem estaria representada por uma crescente distorção no comprimento e ângulo das ligações, na medida em que mais impurezas são incorporadas nos filmes. Como foi mostrado anteriormente, para este intervalo de concentrações onde a densidade de defeitos e a desordem aumentam consideravelmente, os processos de condução por *hopping* têm uma contribuição cada vez mais marcante no transporte das amostras, ao aumentar a concentração de impurezas.

Já que não é conhecido o número de impurezas ligadas na forma tetraédrica, não é possível empregar a relação (3.3) para realizar uma estimativa da eficiência da dopagem do In, Ga e Al na rede do a-Ge:H. Ainda assim, as diferenças observadas entre o In, Ga e Al para o mesmo nível de concentração relativa nas propriedades de transporte, como a rapidez do deslocamento do nível de Fermi para a borda da banda de valência e a mudança em  $\sigma_{RT}$ , nos permitem determinar qual é o melhor dopante da rede do a-Ge:H. Empregando este critério, das Figuras 3.21 e 3.22 vemos que o Ga é o melhor elemento para dopar os filmes de a-Ge:H em todo o intervalo de concentrações. Assim, por exemplo, para alcançar a compensação dos filmes de a-Ge:H é necessário uma menor concentração de Ga, quando comparada com a dopagem com Al e In. Isto é provavelmente devido à similaridade entre as propriedades atômicas do Ge e o Ga, as quais podem conduzir a uma menor desordem induzida pela dopagem.

Do ponto de vista operacional, (na zona de altas concentrações  $N_{\text{dopante}}/N_{\text{Ge}} > 5 \times 10^{-3}$ ), o Al por ter um alto ponto de fusão, é o melhor elemento para dopar os filmes de a-Ge:H. Isto, devido a que o Ga e o In têm o inconveniente de que possuem um baixo ponto de fusão, dificultando sua manipulação pela técnica de *co-sputtering*. Além disso, o Ga tem o problema da tendência à segregação na superfície dos filmes para altas concentrações. Dos três dopantes empregados neste trabalho, o In seria o menos eficaz desde o critério da movimentação do nível de Fermi para dopar a rede do a-Ge:H, devido possivelmente a que é um átomo muito maior que o Ge, o que deve induzir uma maior desordem. Note-se que as diferenças observadas nas propriedades de transporte entre os diferentes tipos de dopantes para a mesma concentração de impurezas, não são detectadas nas medidas ópticas (ver Figuras 3.20) e de absorção sub-gap (ver Figura 3.23-b), o que demonstra uma vez mais que as propriedades de transporte são as mais sensíveis a incorporação de impurezas.

## REFERÊNCIAS

- [1] W. Spear and P.G. Le Comber, *Solid State Commun.* **17**, 1193 (1975).
- [2] W.E. Spear and P.G. Le Comber, *Philos. Mag.* **33**, 935 (1976).
- [3] R.A. Street, *Philos. Mag. Lett* **60**, 77 (1989).
- [4] K. Gaughan, Z. Lin, J.M. Viner, P.C. Taylor, P.C. Mather and R.M. Mehra, *J. of Non-Cryst. Sol.* **164**, 342 (1993).
- [5] J. Schmal, R. Kirsch, M. Albert, F. Stahr and R. Bindemann, *J. of Non-Cryst. Sol.* **164**, 415 (1993).
- [6] A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* **46**, 2119 (1992).
- [7] W. Paul, A.J. Lewis, G.A.N. Connel and T.D. Moustakas, *Solid State. Commun.* **20**, 969 (1976).
- [8] D. Jousse, E. Bostarret, Al. Deneuville, J.P. Stoquert, *Phys. Rev. B* **34**, 7031 (1986).
- [9] L.R. Tessler, *Philos. Mag. Lett.* **62**, 58 (1993).
- [10] H.S. Fortuna and J.M. Marshall, *Philos. Mag. B* **53**, 383 (1986).
- [11] V. Gross, H.W. Grueningen, E. Niemann and R. Fisher, *J. of Non-Cryst. Sol.* **97&98**, 643 (1987).
- [12] S. Kalbitzer, G. Müller, P.G. Le Comber and W.E. Spear, *Philos. Mag. B* **41**, 439 (1980).
- [13] M. Araki and H. Ozaki, *Solid State Commun.*, **18**, 1603 (1976).
- [14] N. Saito, H. Fujiyasu, and S. Yamada, *Phys. Stat. Sol. (a)* **51** (1979) 235.
- [15] N.F. Mott, *Advances in Physics* **61**, 49 (1967).
- [16] R.A. Street, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1187 (1982).
- [17] R.A. Street, D.K. Biegelsen, W.B. Jackson, N.M. Johnson and M. Stutzmann, *Philos. Mag. B* **52**, 235 (1985).
- [18] M. Stutzmann, D.K. Biegelsen and R.A. Street, *Phys. Rev. B* **35**, 5666 (1986).
- [19] R.A. Street, in *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge, University Press (1991).
- [20] R.A. Street, *J. of Non-Cryst. Sol.* **77&78**, 1 (1985).
- [21] S.M. Sze, in *Physics of semiconductor devices*, John Wiley, N.Y. (1972).
- [22] A.G. Milnes, in *Deep impurities in semiconductors*, John Wiley & Sons Inc., (1973).
- [23] W.K. Chu, J.W. Mayer and M.A. Nicolet, in *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York (1978).

- [24] K.L. Chopra, N.S. Randhawa and L.K. Malhotra, *Thin Solid Films* **47** 203 (1977).
- [25] S.E. Ychoda and J.S. Lannin, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1**, 392 (1983).
- [26] C.F.O. Gracff, M. Stutzmann, and K. Eberhardt, *Philos. Mag. B* **69**, 387 (1994).
- [27] R.A. Street, D.K. Biegelsen and J.C. Knights, *Phys. Rev. B* **24**, 969 (1981).
- [28] M. Mulato, *Estudo das propriedades estruturais e optoeletrônicas de filmes finos de a-Ge:H*, Tese de Mestrado, UNICAMP (1994).
- [29] P. Wickboldt, S.J. Jones, F.C. Marques, D. Pang, W.A. Turner, A.E. Wetsel, W. Paul, *Philos. Mag. B* **64**, 655 (1991).
- [30] A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B*, **48**, 4560 (1993).
- [31] E.C. Freeman and W. Paul, *Phys. Rev. B*, **20**, 716 (1979).
- [32] T. Drusedau, A. Annen, H. Freistcd, B. Schroder and H. Oechsner, *Philos. Mag. Lett.* **66**, 175 (1992).
- [33] F. Fajardo, D. Comedi and I. Chambouleyron, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 3275 (1994).
- [34] N. Saito, Y. Tomioka, H. Senda, T. Yimaguchi and K. Kawamura, *Philos. Mag. B*, Vol. **62**, 527 (1990).
- [35] D. Hauschildt, M. Stutzmann, J. Stuke and H. Dersh, *Solar Energy Materials* **8**, 319 (1982).
- [36] N.F. Mott and E.A. Davis, in *Electronic Processes in Non-Crystalline Semiconductors*, 2nd ed., (Clarendon, Oxford 1979).
- [37] M.L. Knotek, M. Pollak, T.M. Donovan and H. Kurtzman, *Phys. Rev. Lett.*, **30**, 835 (1973).
- [38] J.H. Castillo, I. Chambouleyron, F.C. Marquez, C. Rettori and F. Alvarez, *Phys. Rev. B* **43**, 8946 (1991).
- [39] M. Stutzmann, J. Stuke and H. Dersch, *Physica Stat. Solidi (b)* **115**, 141 (1983).
- [40] Ver por exemplo, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Ed. in Chief T.B. Massalki, (American Society for Metals, Ohio, 1986).
- [41] R.J. Temkin, G.A.N. Connell, and W. Paul, *Solid State Commun.* **11**, 1591 (1972).
- [42] I. Chambouleyron, F.C. Marques, J.P. de Souza, and I.J. Baumvol, *J. Appl. Phys.* **63**, 5596 (1988).
- [43] I. Chambouleyron, F.C. Marques, P.H. Dionisio, I.J. Baumvol and R.A. Barrio, *J. Appl. Phys.* **66**, 2083 (1989).
- [44] P.H. Karg, H. Bohm and K. Pierz, *J. Non-Cryst. Solids* **114**, 477 (1989).
- [45] I. Chambouleyron and F.C. Marques, *J. Appl. Phys.* **65**, 1591 (1989).
- [46] J.C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1151 (1979).
- [47] W.B. Jackson and N.M. Ammer, *Phys. Rev. B*, **25**, 5559 (1982).

- [48] T. Drüsedau, A. Annen, and B. Schröder, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol **297**, 717 (1993).
- [49] I. Chambouleyron, A.R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 58 (1993).
- [50] J. Marshall, R.A. Street and M.J. Thompson, *Phys. Rev. B* **29**, 2331 (1984).
- [51] D. Jousse, J.C. Bruyère, E. Bustarret and A. Deneuve, *Philos. Mag. Lett.* **55**, 41 (1987).
- [52] C.C. Tsai, J.C. Knights, G. Chang and B. Wacker, *J. Appl. Phys.* **59**, 2998 (1986).
- [53] M.G. Thompson and D.K. Reinhard, *J. of Non-Cryst. Sol.* **37**, 325 (1980).
- [54] C.J. Fang, K.J. Gruntz, L. Ley, M. Cardona, F.J. Demond, G. Muller and S. Kalbitzer, *J. of Non-Cryst. Sol.* **35&36**, 255 (1980).
- [55] M.J. Thompson in *"The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I"*, Topics in Applied Physics, Vol. 55, Chapter 4. Editors: J.D. Joannopoulos and G. Lucovsky, Springer-Verlag, New York (1984).
- [56] W.A. Turner, *"An Optimization of the Photoelectronic Properties of Glow Discharge Prepared a-Ge:H"*, Tese de Doutorado, Harvard University (1990).

## IV. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.

Neste trabalho foi apresentado um estudo da influência da incorporação de impurezas de In, Ga e Al na estrutura e propriedades optoeletrônicas dos filmes de a-Ge:H, empregando concentrações típicas de dopagem inferiores a 2 %. Foi mostrado pela primeira vez que as propriedades de transporte eletrônico dos filmes de a-Ge:H podem ser controladas pela incorporação de In e Ga, em forma similar ao que é obtido pela técnica de *glow discharge* com a dopagem com B na fase gasosa. Mostrou-se também a vantagem de incorporar impurezas de In, Ga e Al a partir de fontes sólidas pela técnica de *co-sputtering*, já que são não tóxicas e fáceis de manipular quando comparadas com as fontes gasosas. Da análise dos dados experimentais podemos inferir que:

i) Pequenas concentrações de dopagem com In, Ga e Al induzem um decréscimo da condutividade a temperatura ambiente ( $\sigma_{RT}$ ) de duas ordens de grandeza e um contínuo incremento da energia de ativação ( $E_a$ ). O deslocamento do nível de Fermi até o meio do gap é o responsável por estas mudanças. Não foram observadas mudanças significativas na energia de Urbach ( $E_0$ ), densidade de defeitos e nos parâmetros ópticos ( $E_{03}$ ,  $E_g$ , e  $E_{04}$ ) neste nível de concentrações.

ii) Na região de concentrações intermediárias ( $6 \times 10^{-5} < N_{Ga}/N_{Ge} < 1 \times 10^{-3}$ ,  $2 \times 10^{-4} < N_{Al}/N_{Ge} < 3 \times 10^{-3}$  e  $6 \times 10^{-4} < N_{In}/N_{Ge} < 5 \times 10^{-3}$  para o Ga, Al e In respectivamente) a  $\sigma_{RT}$  e  $E_a$  são aproximadamente constantes, mostrando que o nível de Fermi permanece perto do meio do gap. Nesta região ocorre a total compensação dos filmes de a-Ge:H, sendo confirmada a mudança de condução de tipo n para p pela medida do sinal de termopotência. O máximo valor da energia de ativação e o mínimo valor na condutividade a temperatura ambiente foram  $\sim 0.54$  eV e  $\sim 3 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  respectivamente para as três séries de amostras dopadas. Nesta região de concentrações também não foram observadas variações apreciáveis em  $E_0$ , na densidade de defeitos e nos parâmetros ópticos.

O deslocamento do nível de Fermi para o meio do gap na região de pequenas concentrações e a mudança no tipo de condução na região de concentrações intermediárias são evidências da dopagem efetiva do In, Ga e Al na rede de a-Ge:H, na qual as impurezas atuam como dopantes ativos coordenando-se na forma tetraédrica.

iii) Na região de altas concentrações, foi observado para os três tipos de dopagem uma mudança na condutividade de aproximadamente quatro ordens de grandeza e uma correspondente diminuição da energia de ativação, devido a um deslocamento efetivo do nível de Fermi na metade inferior do gap. Da medida do sinal de termopotência deduz-se que as amostras têm uma condução tipo p. Nesta região de concentrações os parâmetros ópticos decrescem. Em especial, a variação de  $E_{03}$

segue o rápido incremento observado na cauda de Urbach e na densidade de defeitos, que mostram a desordem induzida na rede do a-Ge:H pela incorporação das impurezas.

iv) O transporte no intervalo de pequenas e intermediárias concentrações é predominantemente em estados estendidos, como foi determinado das medidas de condutividade no escuro em função da temperatura. Na região de altas concentrações, devido à crescente desordem com o aumento da concentração de impurezas, a contribuição da condução por *hopping* nos processos de transporte é cada vez maior.

v) As mudanças observadas nas propriedades ópticas e elétricas dos filmes de a-Ge:H dopados com In, Ga e Al não são devidas a uma mudança na taxa de deposição, presença de uma fase cristalina, variação da concentração de hidrogênio ligado nos filmes ou instabilidade estrutural das amostras depois da deposição.

vi) Ga é o dopante mais eficaz da rede do a-Ge:H em todo o intervalo de concentrações estudadas neste trabalho, como foi encontrado das diferenças observadas entre as propriedades de transporte dos filmes de a-Ge:H dopados com In, Ga ou Al para um mesmo nível de concentrações. Do ponto de vista operacional, o Al é o melhor dopante para concentrações relativas de  $N_{\text{dopante}}/N_{\text{Ge}} > 5 \times 10^{-3}$ , devido a que o baixo ponto de fusão do Ga e In dificultam sua manipulação neste nível de concentrações.

Como continuação do presente trabalho de dopagem de In, Ga e Al nos filmes de a-Ge:H, propõe-se realizar os seguintes estudos: i) Fazer as medidas de condutividade em função da temperatura mudando a taxa de resfriamento e aquecimento, o que permitirá obter informação estrutural adicional e estudar efeitos metaestáveis induzidos termicamente. ii) Fazer medidas de fotocondutividade, das quais pode obter-se informação sobre as propriedades de transporte, absorção *sub-gap* e processos de recombinação nas amostras. iii) Devido à versatilidade da técnica de *co-sputtering* e à variedade de dopantes que se encontram na forma sólida, este estudo de dopagem dos filmes de a-Ge:H pode ser estendido ao boro (tipo p), e ao fósforo e antimônio (tipo n).

Da medida da concentração relativa de impurezas de Ga e In incorporadas nos filmes de a-Ge:H, foi estimado o *sputtering yield* (Y) do Ga relativo ao Ge e do In relativo ao Ge, encontrando-se um valor de  $Y_{\text{Ga}} \sim 1.6$  átomos/ion e  $Y_{\text{In}} \sim 2.4$  átomos/ion, respectivamente. O *sputtering yield* do Ga é o primeiro valor experimental reportado utilizando íons de Ar.

Neste trabalho também apresentamos resultados dos efeitos da variação de alguns parâmetros de deposição do equipamento de *r.f. sputtering* nas propriedades ópticas e elétricas dos filmes intrínsecos de a-Ge:H. Em geral, os filmes tem bons parâmetros ópticos (no que se refere a  $E_{03}$ ,  $E_g$ ,  $E_{04}$  e  $n$ ), não sendo observado dos espectros de IR incorporação de oxigênio depois da deposição dos filmes, indicando que estes possuem uma estrutura compactada. No referente às propriedades de transporte, os filmes possuem uma energia de ativação ainda baixa ( $\sim 0.43$  eV), provavelmente devido à contaminação residual com N e O na câmara de deposição, o que produz uma dopagem não intencional tipo-n nos filmes.

Foi demonstrado que as propriedades de transporte dos filmes não intencionalmente dopados podem ser melhoradas mediante a incorporação de pequenas quantidades de dopantes (In, Ga ou Al), que compensam as impurezas que dão o carácter tipo-n aos filmes. Desta forma, o nível de Fermi é deslocado até o meio do gap, sem produzir efeitos secundários indesejados, como: degradação dos parâmetros ópticos, aumento na cauda de Urbach e na densidade de defeitos do material. A boa qualidade deste material compensado ficou demonstrada com a construção, pela primeira vez, de contatos metal/a-Ge:H com características retificantes, empregando Ni, Al e Au.

O estudo de otimização dos filmes de a-Ge:H continua em andamento, e como perspectivas deve procurar-se a forma de reduzir as impurezas residuais na câmara de deposição; e fazer um estudo da influência da variação do espaçamento entre os eletrodos nas propriedades dos filmes, na procura de condições de deposição que permitam eliminar o excesso de incorporação de Ar nos filmes.

Finalmente, os resultados de contatos metal/a-Ge:H com características retificantes, em união com os resultados da dopagem obtidos nesta tese, abrem enormes perspectivas de aplicações e estudos de propriedades optoeletrônicas dos filmes de a-Ge:H. Como metas imediatas deve-se buscar a melhora da característica corrente-voltagem das interfaces metal/a-Ge:H, e juntamente com resultados prévios (de dopagem tipo-n com nitrogênio) a este trabalho, explorar a possibilidade de fazer uma estrutura tipo PIN.

## Apêndice 1: ESTIMATIVA DO *SPUTTERING YIELD* DO In RELATIVO AO Ge E DO Ga RELATIVO AO Ge.

A técnica de *r.f. sputtering* (pulverização por radiofrequência) é amplamente empregada não só na deposição de semicondutores amorfos hidrogenados, mas também na deposição de metais, limpeza e remoção de superfícies, e em geral na deposição de filmes finos a partir de fontes sólidas [1,2]. O uso de fontes sólidas é uma das grandes vantagens da técnica de *sputtering*, já que estas são geralmente não tóxicas e fáceis de manipular, quando comparadas com as fontes gasosas utilizadas em métodos de deposição como *glow discharge*. No que diz respeito à dopagem de semicondutores, uma grande variedade de elementos são disponíveis na forma sólida, os quais podem ser incorporados ao filme em crescimento pelo *sputtering* simultâneo (*co-sputtering*) com o alvo de interesse. A concentração de dopante no filme pode ser estimada caso seja conhecido o *sputtering yield* ( $Y$ ), ou seja, o número de átomos removidos por íon incidente. A concentração atômica relativa do dopante com respeito ao alvo ( $N_D/N_H$ ), nos filmes depositados pela técnica de *co-sputtering*, pode ser estimada a partir da relação entre as áreas do dopante e o alvo ( $A_D/A_H$ ) e os respectivos *sputtering yield* ( $Y_D/Y_H$ ), mediante a expressão:

$$N_D/N_H = (A_D/A_H) (Y_D/Y_H) \quad (1)$$

Não obstante, para muitos dos materiais que podem ser empregados na dopagem de semicondutores pela técnica de *co-sputtering*, há pouca informação na literatura sobre os dados do *sputtering yield*.

Como mostramos no capítulo III os filmes de a-Ge:H podem ser dopados efetivamente empregando In e Ga. Embora para os alvos de Ge e Si seja relativamente fácil encontrar na literatura valores experimentais do *sputtering yield*, para diversos tipos de íons incidentes e diferentes energias [3,4,5], os dados disponíveis para o In e o Ga são muito limitados [6]. Neste apêndice, mostramos como foi estimada a relação entre os *sputtering yields* do In relativo ao Ge e do Ga relativo ao Ge, a partir da relação linear encontrada entre as concentrações atômicas relativas e a relação entre as áreas do dopante e o alvo. O presente estudo reporta o primeiro valor experimental do *sputtering yield* do Ga para íons de Ar [7].

Uma descrição das condições de preparação das amostras está na seção 3.2. A concentração atômica do In relativa ao Ge nos filmes foi determinada pela técnica de *Rutherford backscattering spectroscopy* (RBS), a partir das alturas dos sinais do In e Ge no espectro de RBS [8]. Mais detalhes experimentais das medidas de RBS nos filmes de a-Ge:H dopados com In encontram-se na seção 3.3. Para o caso dos filmes de a-Ge:H dopados com Ga, que é uma medida mais complexa devido à proximidade do Ge e do Ga na Tabela Periódica, a concentração atômica do Ga relativa ao Ge foi determinada por medidas de *proton-induced x-ray emission* (PIXE). As medidas de PIXE foram feitas utilizando um feixe de  $H^+$  de 2.4 MeV de energia, usando-se um detector de Si(Li) que tem uma resolução de 147 eV. As medidas de PIXE e RBS foram realizadas no Laboratório de Análise de Materiais com Feixes Iônicos (LAMFI-USP). Uma descrição detalhada do sistema de medida de PIXE encontra-se na referência [9].

A Figura 1 mostra um espectro típico de PIXE para uma amostra de a-Ge:H intrínseca (não dopada) e uma amostra de a-Ge:H dopada com Ga. Neste caso específico o sinal de *background* abaixo do pico de Ga  $K_{\alpha}$  deve-se essencialmente à cauda do pico vizinho de Ge  $K_{\alpha}$ , o que exige cuidado na interpretação dos espectros. O sinal de *background* foi determinado experimentalmente fazendo a medida do espectro de PIXE de várias amostras de a-Ge:H não dopadas e preparadas em condições idênticas.

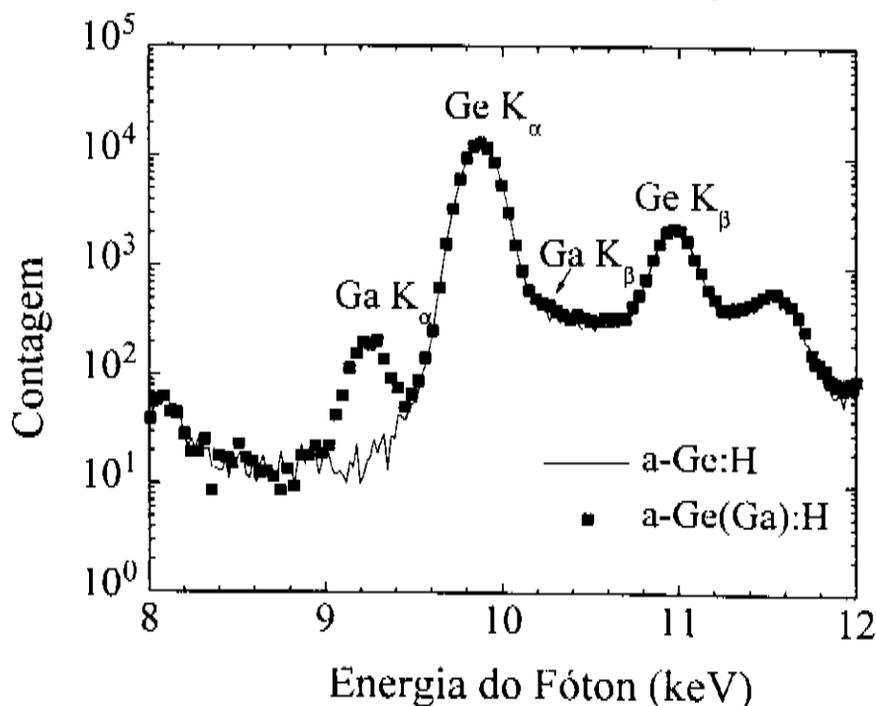


Figura 1: Espectro típico de PIXE para uma amostra de a-Ge:H não dopada (linha) e uma amostra dopada com Ga (símbolos).

Nos espectros de PIXE, o fenômeno de fluorescência também foi tomado em conta. O possível efeito de fluorescência dos raios-x do pico de Ge  $K_{\beta}$  na intensidade do pico de Ga  $K_{\alpha}$  foi examinado, fazendo uma comparação entre um espectro PIXE de uma lâmina fina ( $44 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) de fosfato de gálio (GaP), e o espectro conjunto da lâmina de GaP posicionada na frente de uma amostra de a-Ge:H não dopada. Foi encontrado que a área baixo o pico do Ga  $K_{\alpha}$  para o branco composto de GaP+a-Ge:H é somente 1 % maior, quando comparada com a área do pico da lâmina de GaP. Como o filme de GaP é transparente tanto ao feixe de  $\text{H}^+$  e aos raios-x Ge K, o resultado anterior indica que o efeito de fluorescência é bastante pequeno, pelo que foi desprezado nas análises dos espectros de PIXE.

A concentração atômica do Ga relativa ao Ge foi determinada da relação entre as áreas abaixo dos picos  $K_{\alpha}$  do Ge e do Ga, tomando-se em conta as diferenças na seção de ionização transversal (*ionization cross sections*) e no fator de resposta do sistema de detecção do PIXE. As diferenças na auto-absorção no filme dos raios-x  $K_{\alpha}$  do Ga e do Ge foram encontradas ser menores a 2%, e por este motivo também foram desprezadas [10]. Isto é esperado, devido à similaridade entre as energias de ligação dos elétrons da camada K entre o Ga e o Ge.

As Figuras 2-a e 2-b mostram as concentrações atômicas relativas de In e do Ga ( $N_{\text{In}}/N_{\text{Ge}}$  e  $N_{\text{Ga}}/N_{\text{Ge}}$ ) em função da relação das áreas do In/Ge e do Ga/Ge no alvo, respectivamente. Pode-se ver que para concentrações de In e Ga menores que  $-1 \times 10^{-2}$ ,  $N_{\text{In}}/N_{\text{Ge}}$  e  $N_{\text{Ga}}/N_{\text{Ge}}$  mostram uma dependência linear com a respectiva relação das áreas no alvo. Isto sugere que o processo de incorporação de dopantes pode ser descrito pelo simples conceito de *sputtering* físico. Quer dizer, que outros processos que são possíveis durante a deposição pela técnica de *sputtering*, tais como ataque reativo do filme em crescimento e do alvo, e o *re-sputtering* das espécies depositadas na superfície do filme, têm uma influência pequena ou desprezível para estes níveis de dopantes [11].

Sob estas suposições, e das inclinações das linhas retas ajustadas aos dados experimentais (ver Figura 2), pode-se estimar a relação entre os *sputtering yield* do In relativo ao Ge e do Ga relativo ao Ge. A Tabela I mostra os valores obtidos desta forma do  $Y_{\text{In}}/Y_{\text{Ge}}$  e do  $Y_{\text{Ga}}/Y_{\text{Ge}}$ , junto com os valores obtidos da literatura do *sputtering yield* e as relações entre estes, para íons de Ar de 1 keV. Os valores experimentais de Y foram extraídos das compilações nas referências [3,4,6] entretanto os valores teóricos para os *sputtering yield* foram extraídos da referência [12]. Da Tabela I pode-se ver que os valores deduzidos neste trabalho de  $Y_{\text{In}}/Y_{\text{Ge}}$  e  $Y_{\text{Ga}}/Y_{\text{Ge}}$  estão em boa concordância com os valores teóricos correspondentes.

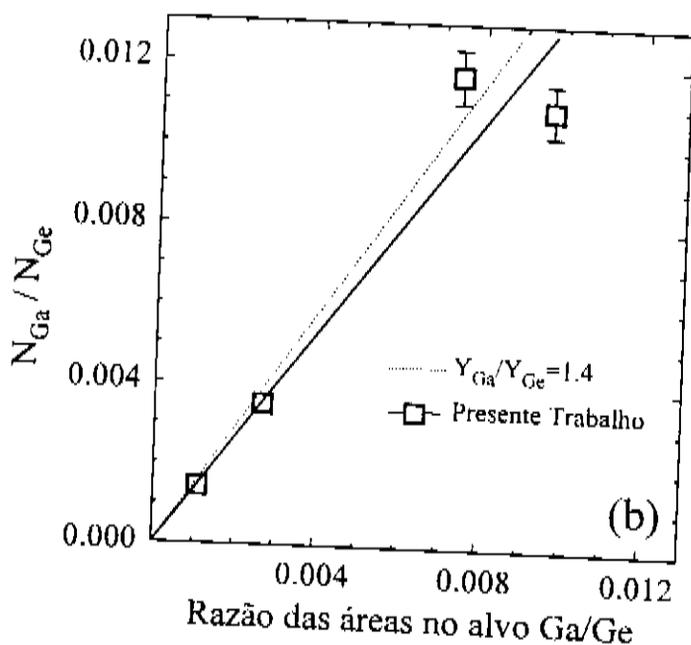
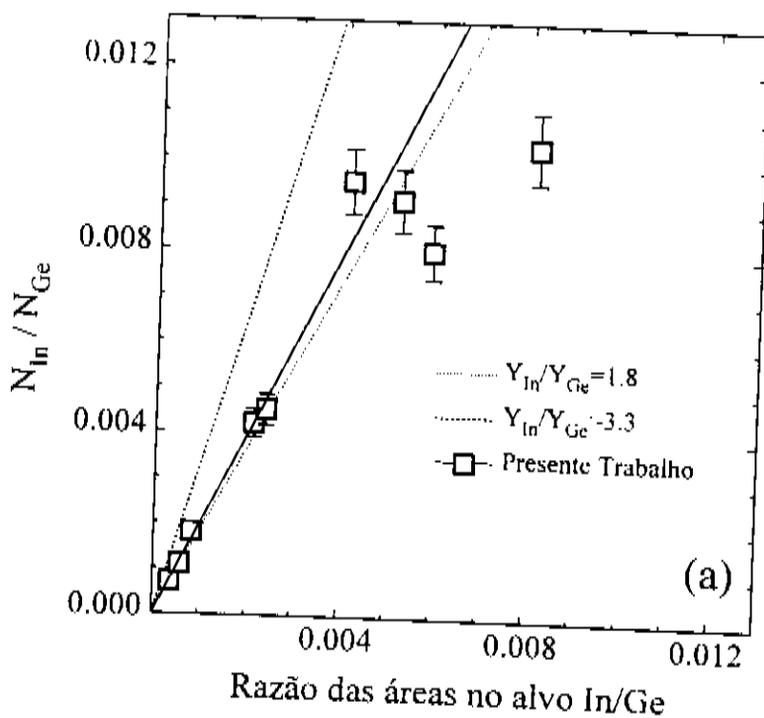


Figura 2: Concentrações atômicas do (a) In relativo ao Ge ( $N_{In}/N_{Ge}$ ) e (b) do Ga relativo ao Ge ( $N_{Ga}/N_{Ge}$ ) em função da relação entre as respectivas áreas no alvo, determinadas a partir de medidas de RBS (símbolos em (a)) e PIXE (símbolos em (b)). As linhas sólidas são ajustes lineares aos dados experimentais. As linhas pontilhadas são valores estimados empregando os valores teóricos dos *sputtering yield* tomados da referência [14]. A linha tracejada em (a) representa os valores estimados empregando os valores experimentais do *sputtering yield* do In e o Ge (ref. [3,4,6]) para íons de Ar.

No entanto, o valor de  $Y_{In}/Y_{Ge}$  deduzido dos valores experimentais do *sputtering yield* das referências [3,4,6] está em desacordo com o valor obtido no presente estudo, por mais de 60 %. Esta diferença no valor de  $Y_{In}/Y_{Ge}$  pode ser devida ao fato de que os pedaços de In colocados sobre o alvo de Ge fundem durante a deposição. O efeito da fundição do alvo no valor do *sputtering yield* tem sido reportado para o caso do Sn [13]. O *sputtering yield* do Sn líquido foi encontrado que difere até 15 % do valor obtido para o alvo de Sn sólido, no caso de íons de Ar com energias cinéticas entre 400-800 eV.

Tabela 1: Valores reportados na literatura do *sputtering yield* para o Ge, In e Ga em átomos/ion, empregando íons de Ar de 1 keV. Também mostra-se a relação correspondente entre os *sputtering yield*. Os valores da relação entre os Y da coluna "presente trabalho" correspondem às inclinações dos ajustes lineares dos pontos experimentais das Figuras 2-a e 2-b. (a) valor meio dos dados da referência [3 ,4], (b) referência [6], e (c) referência [14].

<i>Sputtering Yield</i> (Y)	Experimental (átomos/ion)	Teoria <sup>c</sup> (átomos/ion)	Presente Trabalho
$Y_{Ge}$	1.5 <sup>a</sup>	2.4	
$Y_{In}$	5.0 <sup>b</sup>	4.4	
$Y_{Ga}$	-	3.4	
Relação entre os Y			
$Y_{In}/Y_{Ge}$	3.3	1.8	2.0
$Y_{Ga}/Y_{Ge}$	-	1.4	1.3

O fato de que os valores de  $Y_{In}/Y_{Ge}$  e  $Y_{Ga}/Y_{Ge}$  concordam com os valores teóricos dos *sputtering yield* calculados por Seah [12], sugere que as taxas relativas de *sputtering* para as condições experimentais utilizadas neste estudo podem ser estimadas pela dependência do *sputtering yield* do alvo como é descrito pela teoria. Entretanto, isto não implica que os valores dos *sputtering yield* absolutos sejam corretos. Pela comparação dos dados experimentais do *sputtering yield* de elementos puros obtidos empregando íons de Ar, com os valores teóricos previstos pela teoria de Sigmund [14], Seah conclui que os resultados experimentais foram afetados pela

contaminação da superfície. Realizando uma correção para a expressão teórica, baseada nos valores experimentais dos *sputtering yield* corrigidos por efeitos de contaminação [12]. É interessante notar na Tabela I que para o caso do In o valor do *sputtering yield* teórico e experimental concorda dentro de 15 %, que é a ordem da incerteza experimental estimada. Entretanto, para o caso de Ge o valor do *sputtering yield* teórico está em desacordo com o valor experimental em até 50 %. Já que, o *sputtering yield* para o Ge tem sido medido por vários autores empregando sistemas experimentais diferentes, e os valores encontrados diferem por menos que 10 % [3,4], a validade do tratamento teórico para a predição dos valores do *sputtering yield* absolutos não é garantida.

O valor do *sputtering yield* do In e Ga para íons de Ar de -600 eV pode ser estimado a partir dos valores de  $Y_{In}/Y_{Ge}$  e  $Y_{Ga}/Y_{Ge}$  encontrados neste estudo e da consideração do valor experimental para o  $Y_{Ge} = 1.2$  obtido da referência [3]. Para o In temos que  $Y_{In} = 2.4$  átomos/ion, para o caso do Ga temos que  $Y_{Ga} \sim 1.6$  átomos/ion, sendo este o primeiro valor experimental reportado para Ga utilizando íons de Ar [7].

Resumindo, foi encontrado que:

- Para concentrações atômicas relativas de In e de Ga menores que  $1 \times 10^{-2}$  os dados experimentais podem ser estimados a partir da relação  $N_D/N_{Ge} = (A_D/A_{Ge})(Y_D/Y_{Ge})$ , onde  $Y_D/Y_{Ge}$  é igual a 2.0 e 1.3 para os filmes de a-Ge:H dopados com In e Ga respectivamente.
- Os valores relativos de  $Y_D/Y_{Ge}$  encontrados neste estudo estão em concordância com a relação dos *sputtering yields* calculados a partir dos valores teóricos.
- A partir dos dados experimentais e do valor do  $Y_{Ge}$  reportado na literatura, o valor do *sputtering yield* do Ga e do In foi estimado em  $Y_{Ga} \sim 1.6$  átomos/ion e  $Y_{In} \sim 2.4$  átomos/ion, quando são empregados íons de Ar de - 600 eV.

## REFERÊNCIAS

- [1] T.D. Moustakas, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 21A, Ed. Jacques I. Pankove, Academic Press, New York, Capítulo 4 (1984).
- [2] L. Maissel, *Handbook of thin film technology*, ed. L.I. Maissel and R. Gland, Mc. Graw Hill, New York, Capítulo 4 (1970).
- [3] H.H. Andersen and H.L. Bay, *Sputtering by Particle Bombardment I*, ed R. Behrisch, (Springer-Verlag, Berlin, 1981), chapter 4, p. 17; N. Laegreid and G.K. Wehner, *J. Appl. Phys.* **32**, 365 (1961).
- [4] A.L. Southern, W.R. Willis, M.T. Robinson, *J. Appl. Phys.* **34**, 153 (1963); H. Oechsner, *Appl. Phys.* **8**, 185 (1975).
- [5] H. Sommerfeldt, E.S. Mashkova and V.A. Molchanov, *Phys. Lett.* **38A**, 237 (1972); G. Holmén, *Radiat. Eff.* **24**, 7 (1975).
- [6] H.H. Andersen and H.L. Bay, *Sputtering by Particle Bombardment I*, ed R. Behrisch, (Springer-Verlag, Berlin 1981), chapter 4, pp. 167 and 183 (from G.K. Wehner, General Mills Report No. 2309 (1962); and A. Benninghoven, *Z. Angew. Phys.* **27**, 51 (1969)).
- [7] D. Comedi, F. Fajardo, I. Chambouleyron and M. Tabacniks, *J. of Vac. Sci. and Tech.*, a ser publicado (1994).
- [8] W.K. Chu, M.A. Nicolet and J.W. Mayer, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York, (1977).
- [9] M.H. Tabacniks, *Calibração do sistema PIXE-SP de análise elementar*, Tese de Mestrado, USP (1983).
- [10] I.V. Mitchell and J.F. Ziegler, *Ion Beam Handbook for Material Analysis*, ed. J.W. Mayer and E. Rimini, Academic Press, New York, chapter 5 (1977).
- [11] J.L. Vossen and J.J. Cuomo, *Thin Film Processes*, ed. J.L. Vossen and W. Kern, Academic Press, New York, chapter 2 (1978).
- [12] M.P. Seah, *Thin Solid Films* **81**, 279 (1981).
- [13] R.C. Krutenat, and C. Panzera, *J. Appl. Phys.* **41**, 4953 (1970).
- [14] P. Sigmund, *Phys. Rev.* **184**, 383 (1969); *Phys. Rev.* **187**, 768 (1969).

## Apêndice II: INTERFACES METAL/a-Ge:H PREPARADAS POR R.F. SPUTTERING.

O germânio amorfo hidrogenado tem recebido grande atenção nos últimos anos, pela potencial utilização em dispositivos que requerem um material com gap óptico pequeno, tal como em células solares tipo tandem e em detectores de infravermelho. Considerando as potenciais aplicações deste material e suas ligas, é de fundamental importância os estudos de transporte de corrente através das interfaces metal/semicondutor, as quais permitem obter informação adicional sobre as propriedades eletrônicas do semicondutor e dos estados de interface.

Os filmes de silício amorfo hidrogenado e suas ligas têm sido, até agora, o único semicondutor amorfo largamente empregado em aplicações tecnológicas em dispositivos [1,2,3,4]. Estudos de contatos de metal/a-Ge:H com características ôhmicas ou retificantes (barreiras Schottky) não têm sido realizados até o presente, devido principalmente a que filmes de qualidade eletrônica foram feitos somente poucos anos atrás [5,6].

Neste apêndice são mostradas as curvas características corrente-voltagem de junções de metal/a-Ge:H, as quais correspondem aos primeiros resultados de contatos com características retificantes reportados na literatura [7]. Os contatos metal/a-Ge:H foram fabricados empregando diversos tipos de estruturas e diferentes metalizações, as quais estão representadas na Figura 1. A seguir pretende-se analisar as características principais destas estruturas, e fornecer algumas idéias de como melhorar as eficiências dos dispositivos em cada caso.

**Contatos Pd/a-Ge:H.** Estes contatos foram construídos sob substratos de vidro cobertos com SnO<sub>2</sub> (óxido de estanho), utilizando-se a seguinte rotina de deposição:

- i) Filmes de 1000 Å de Cr foram depositados nas bordas do substrato para fazer um dos contatos elétricos.
- ii) Em seguida foram depositados seqüencialmente o contato semitransparente de Pd (30 a 50 % de transparência), os filmes de a-Ge:H (2000 a 5000 Å de espessura) e o filme de a-Ge:H(n<sup>+</sup>) dopado com nitrogênio (300 Å). Todas as etapas anteriores foram depositadas pelo método de *r.f. sputtering*.

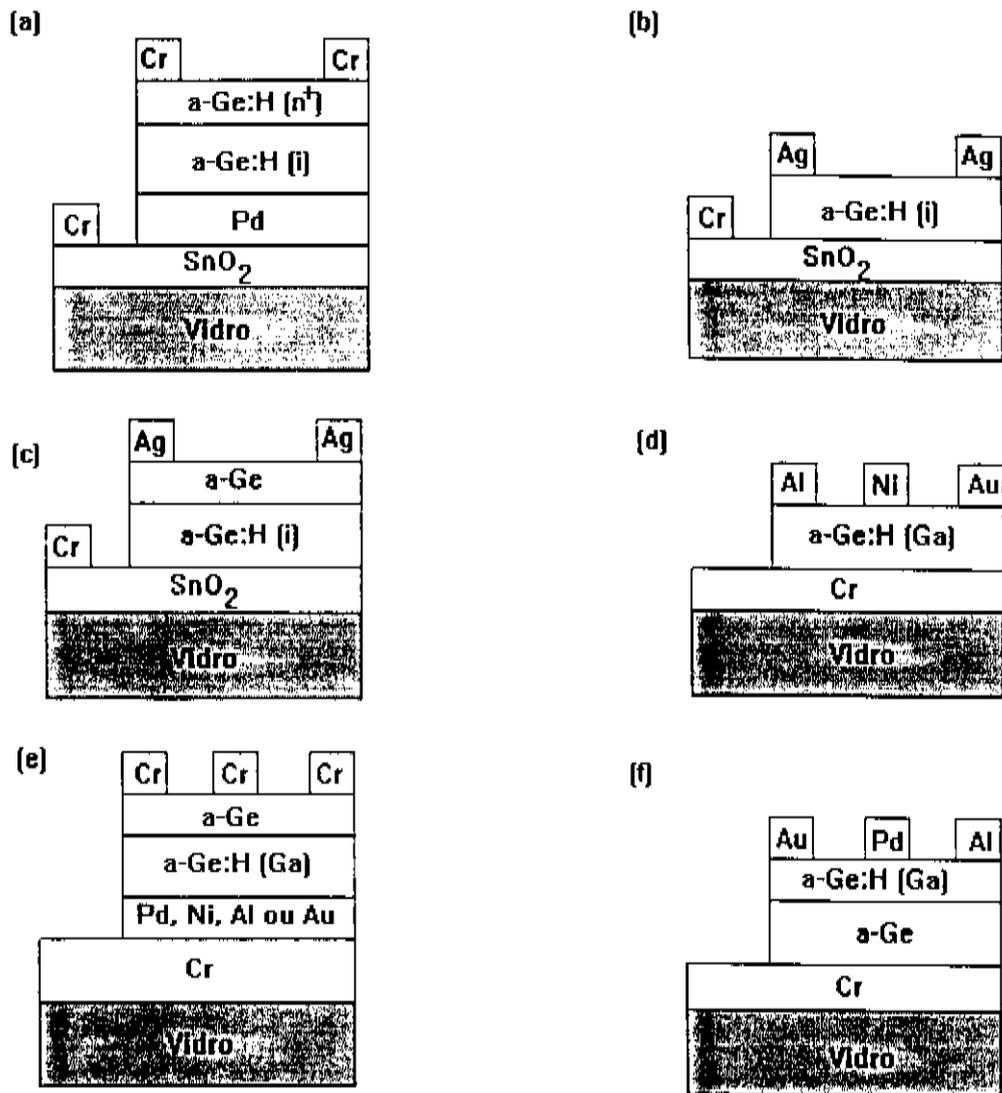


Figura 1: Diversos tipos de estruturas empregadas para fabricar os contatos de metal/a-Ge:H. a) Contatos de Pd/a-Ge:H. b) Contatos de Ag/a-Ge:H. c) Contato ôhmico de Ag/a-Ge/a-Ge:H. d) Contatos de metal/a-Ge:H(Ga). e) e f) Estruturas propostas para continuar o estudo das barreiras Schottky.

iii) Por último foram depositados por *sputtering* contatos pontuais de Cr (1000 Å de espessura) de 1 mm de diâmetro. A Figura 1-a mostra um diagrama completo da estrutura.

As condições de preparação e as propriedades optoeletrônicas da camada ativa de a-Ge:H destes dispositivos correspondem àquelas resumidas na seção 3.2. A camada dopada de a-Ge:H(n<sup>+</sup>) é preparada da mesma forma, com a diferença de que se introduz na câmara pequenas quantidades de nitrogênio, correspondendo a uma pressão parcial de 1.5x10<sup>-5</sup> mbar. Estas condições dão até três ordens de magnitude de incremento da condutividade no escuro a temperatura ambiente [8], com o que se garante um bom contato ôhmico.

A estrutura da Figura 1-a tem a vantagem de permitir fazer o contato metal/semiconductor seqüencialmente (Pd/a-Ge:H), o que evita abrir a câmara de deposição, impedindo-se a formação de uma camada de óxido na interface do contato. Mas esta estrutura tem a desvantagem de que para fazer o contato ôhmico, é introduzido nitrogênio na câmara para depositar a camada dopada de a-Ge:H(n<sup>+</sup>), o qual produz contaminação residual nas posteriores deposições.

A característica da densidade de corrente-voltagem (J-V) de um diodo de Pd/a-Ge:H medida a temperatura ambiente é mostrada na Figura 2. Este diodo tem uma camada ativa de 4000 Å de espessura. A característica J-V pode ser ajustada no intervalo indicado na Figura 2, pela usual equação da densidade de corrente para o diodo Schottky [9]:

$$J = J_0 [\exp(qV/\eta kT) - 1] \quad (1)$$

onde J<sub>0</sub> é a corrente de saturação, q a carga do elétron, V a voltagem aplicada, η o fator de idealidade, k a constante de Boltzmann, e T a temperatura. O presente diodo tem uma boa corrente de saturação e um fator de retificação de ~100 a 0.25 V. O fator de retificação (FR) é a razão entre a corrente direta e a corrente reversa, para uma determinada voltagem de polarização. Da equação (1) obtém-se um fator de idealidade η=2, que indica que o mecanismo de transporte no diodo Schottky está dominado pela presença de correntes de recombinação na região de carga espacial [10]. A característica J-V destes diodos evoluiu com o tempo, de um contato não retificante a um contato retificante, isto pode ser devido à formação de um composto na interface entre o metal e o semiconductor. A formação destes compostos acontece na interface de diodos Schottky de Pd/a-Si:H, formando Pd<sub>2</sub>Si ou PdSi, encontrando-se que o processo pode ser acelerado por tratamentos térmicos [11,12].

Os contatos de metal/a-Ge:H com uma camada ativa de 2000 Å de espessura estavam todos em curto-circuito, o mesmo aconteceu com a maioria dos que foram feitos com uma espessura de 4000 Å, o que sugere a presença de uma grande quantidade de furos (*pinholes*) microscópicos no material. Em filmes de a-Ge:H preparados por *r.f. sputtering* a presença dos *pinholes* têm sido confirmada por medidas de *scanning electron microscopy* [13], e é conjuntamente com a densidade de estados do material, o principal fator que limita a construção de dispositivos.

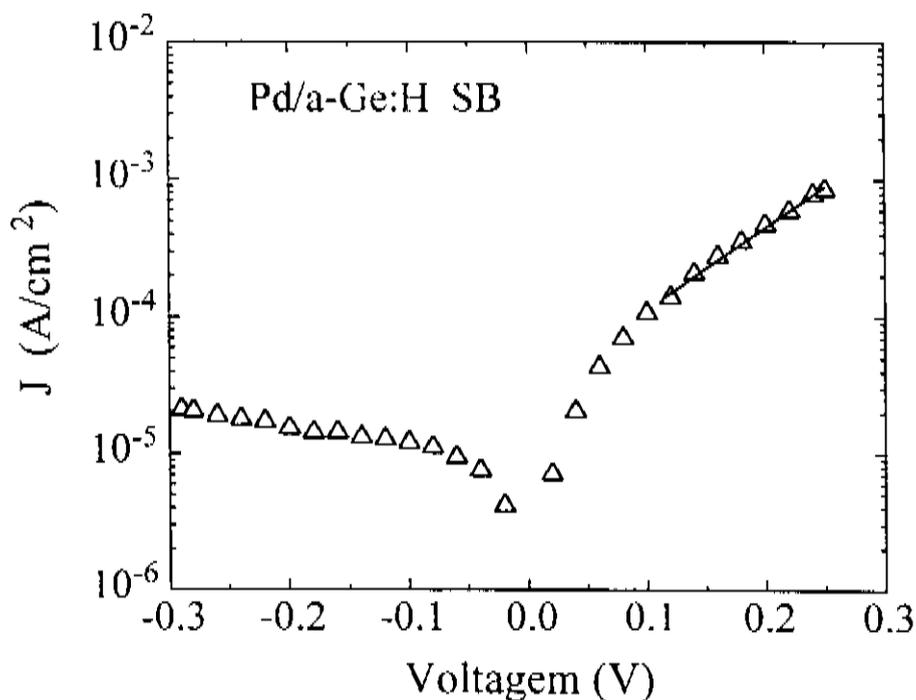


Figura 2: Característica da densidade de corrente em função da tensão de polarização de um diodo Schottky de Pd/a-Ge:H medida a temperatura ambiente. A linha sólida corresponde ao ajuste da equação do diodo.

**Contatos de Ag/a-Ge:H.** Em amostras de a-Ge:H depositadas sob substratos de SnO<sub>2</sub>, foram feitos contatos metal/a-Ge:H com pontos de cola prata, a estrutura corresponde a figura 1-b. Nestes contatos sempre obtiveram-se características corrente-tensão correspondentes às barreiras Schottky, uma curva típica é mostrada na Figura 3. Desta curva obtém-se um fator de idealidade  $\eta=2.7$ , e um fator de retificação  $FR=250$  para  $V=0.6$  V. A densidade de corrente em reversa destes dispositivos depende da tensão, e é muito maior quando comparada com os diodos de Pd/a-Ge:H. É

conhecido que a dependência da corrente de saturação com a voltagem de polarização nos diodos Schottky é produzida principalmente pela presença de uma camada interfacial entre o metal e o semiconductor [9]. No caso dos diodos de Ag/a-Ge:H feitos com *dots* de cola prata é bem provável a existência desta camada isolante, devido à natureza do contato, já que os solventes da cola prata podem facilitar a formação de um composto na interface.

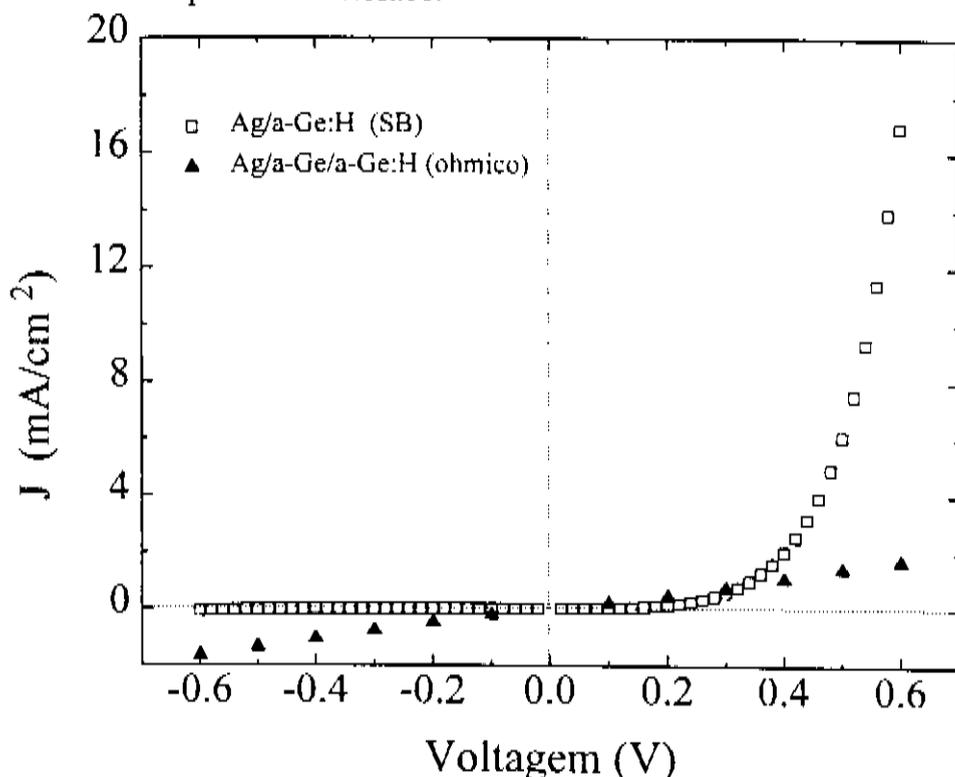


Figura 3: Característica corrente-voltagem de um diodo de Ag/a-Ge:H (quadrados) e de um contato ôhmico de Ag/a-Ge/a-Ge:H (triângulos).

A Figura 4 mostra que estes diodos de Ag/a-Ge:H apresentaram uma degradação da característica corrente-voltagem com o tempo. O fator de idealidade varia de 2.7 a 3.6 num intervalo de 2 dias, o que indica um incremento das correntes de recombinação. Com tratamentos térmicos também foi observada a degradação da característica corrente-voltagem. Esta degradação dos diodos poderia explicar-se como devida a uma difusão da prata dentro do a-Ge:H, o que traz como consequência um aumento das correntes de recombinação. Difusão da prata dentro do a-Si:H tem sido reportada para estruturas tipo PIN com contatos de Ag [14]. Outra desvantagem dos diodos de Ag/a-Ge:H está na formação da interface entre o metal e o semiconductor, a qual é impossível de controlar devido aos solventes da cola prata.

A cola prata caracterizou-se por sempre formar um contato retificante ao ser colocada diretamente sobre a superfície dos filmes de a-Ge:H. Quando é depositada uma camada de a-Ge entre a cola prata e a superfície do semiconductor (ver Figura 1-c) a característica corrente-voltagem da estrutura deixa de ser retificante. A curva em triângulos da Figura 3 corresponde à característica J-V da estrutura de Ag/a-Ge/a-Ge:H, de onde pode-se concluir que a camada de a-Ge é excelente para fazer os contatos ôhmicos. A finalidade da camada de a-Ge é a de criar uma grande quantidade de defeitos que atuam como centros de recombinação na interface do metal e o semiconductor. Quando o metal é depositado sob esta camada fina (300 Å), a recombinação de pares elétron-buraco na região de depleção domina o transporte de corrente, e o contato apresenta então uma resistência pequena ao fluxo de corrente [9]. O emprego da camada de a-Ge para formar o contato ôhmico tem a vantagem de que evita os problemas de contaminação residual nas deposições posteriores de amostras, como acontece no caso do uso de nitrogênio para fazer o contato ôhmico com uma camada dopada de a-Ge:H(n<sup>+</sup>).

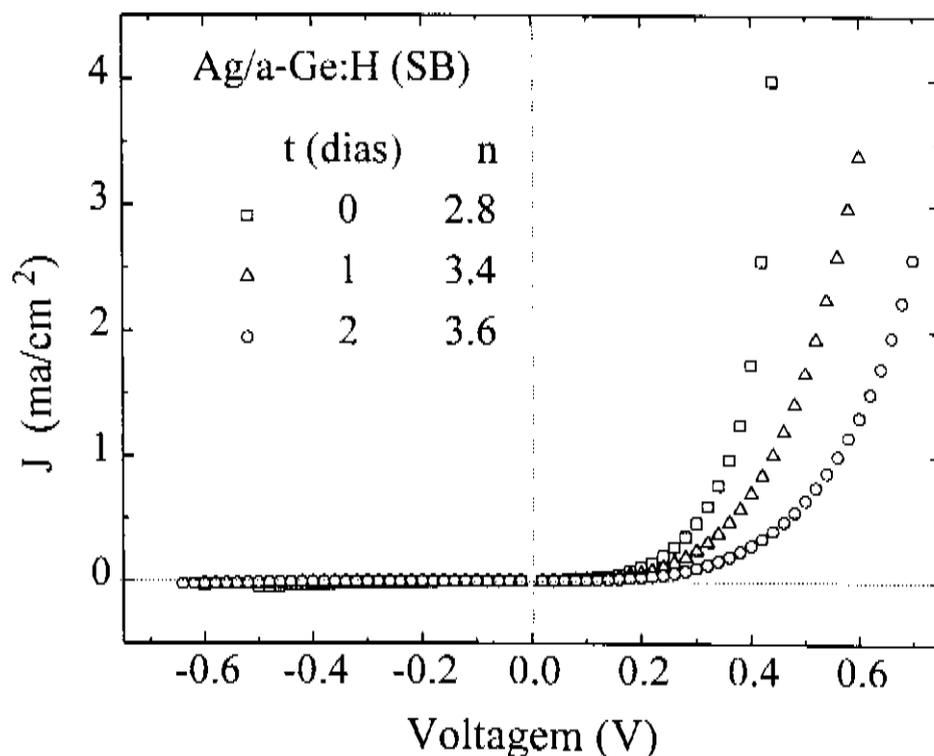


Figura 4: Degradação da característica corrente-voltagem dos diodos de Ag/a-Ge:H com o tempo.

**Contatos de metal/a-Ge:H(Ga).** Os filmes de a-Ge:H não intencionalmente dopados são intrinsecamente tipo-n, com uma energia de ativação de 0.42 eV. Como foi

mostrado no Capítulo III, ao compensar-se os filmes de a-Ge:H com a inclusão de pequenas concentrações de Ga, conseguiu-se movimentar o nível de Fermi até o meio do gap, e a densidade de estados do material permaneceu igual ou teve um ligeiro decréscimo quando comparada com o material não dopado. Baseados nestas características dos materiais compensados esperava-se fazer contatos metal-semiconductor com características retificantes, considerando que a altura da barreira de um diodo Schottky depende diretamente da posição do nível de Fermi, e que a largura da zona de depleção da barreira depende da densidade de defeitos do semiconductor [15]. A seguir serão apresentados alguns resultados de contatos de metal/a-Ge:H(Ga) com características retificantes que foi possível obter com os materiais compensados.

Durante as deposições dos filmes de a-Ge:H dopados com Ga foram colocados substratos de vidro tipo *corning* 7059 cobertos com uma camada metálica de Cr de espessura de  $\sim 1000$  Å. Esta camada metálica serve como contato ôhmico na construção das barreiras Schottky. Em continuação foram depositados os filmes de a-Ge:H(Ga) de uma espessura de  $1.2 \mu\text{m}$ , e finalmente foram depositados *dots* ( $\Phi=1, 0.8$  e  $0.5$  mm) de Al e Ni por *sputtering* e de Au por evaporação. A Figura 1-d mostra uma representação da estrutura empregada para fazer as barreiras.

A Figura 5 mostra uma curva da densidade de corrente em função do bias para um diodo de Au/a-Ge:H(Ga). O fator de retificação deste diodo para uma voltagem de polarização de  $0.5$  V é 20, observe-se que a corrente em reversa é dependente da voltagem de polarização, o que é característico da presença de um óxido na interface do contato entre o metal e o semiconductor [9]. A presença do óxido na interface é inevitável na estrutura empregada para fazer o dispositivo (ver Figura 1-d), já que é necessário abrir a câmara para depositar o contato metálico. A Figura 6 compara diversos contatos retificantes Au/a-Ge:H, Ni/a-Ge:H e Al/a-Ge:H, e na Tabela 1 estão resumidos alguns parâmetros importantes das amostras de a-Ge:H dopadas com Ga, que foram usadas nas camadas ativas destes diodos Schottky.

A Figura-6 mostra que a corrente em reversa dos dispositivos construídos a partir dos metais depositados pela técnica de r.f. *sputtering* (Ni e Al) é mais dependente do bias. Isto pode estar relacionado a que o processo de *sputtering* produz mais defeitos na interface do contato, o que é refletido nos mecanismos de transporte. Nesta série de diodos, quase todos os contatos feitos com *dots* de  $1$  mm de diâmetro estavam em curto circuito, reduzindo-se este número para a metade com os *dots* de  $0.5$  mm de diâmetro. O que mostra uma vez mais que os *pinholes* são um dos problemas mais críticos a solucionar na construção de dispositivos de a-Ge:H pela técnica de r.f. *sputtering*.

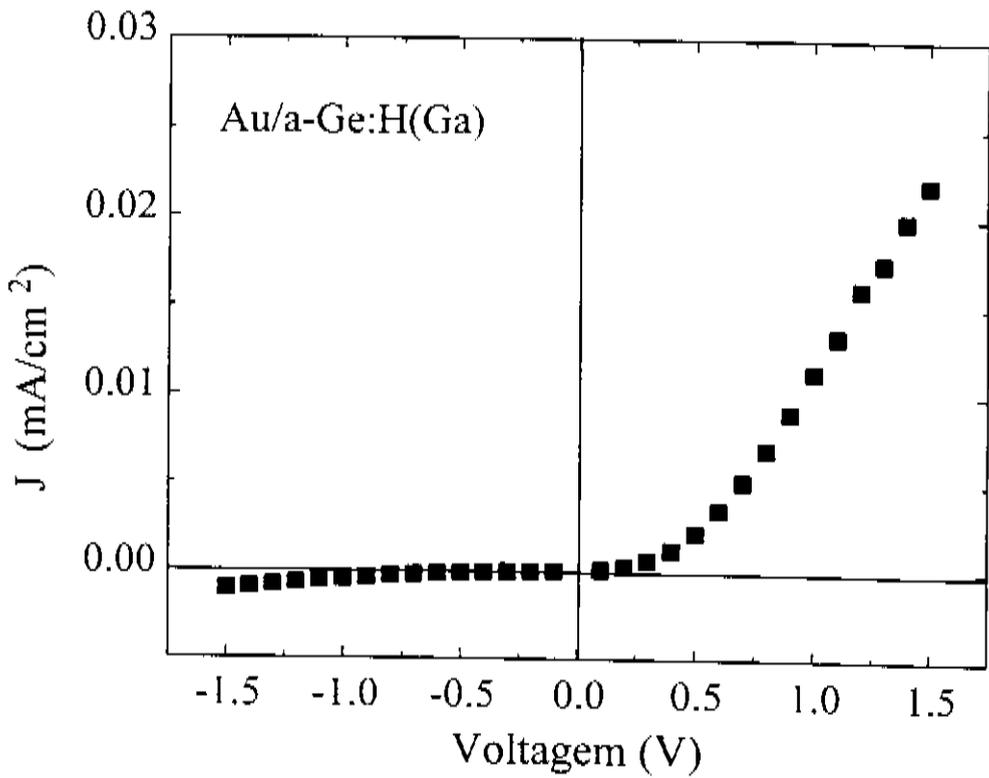


Figura 5: Característica da densidade de corrente vs. a voltagem de polarização para um diodo de Au/a-Ge:H(Ga).

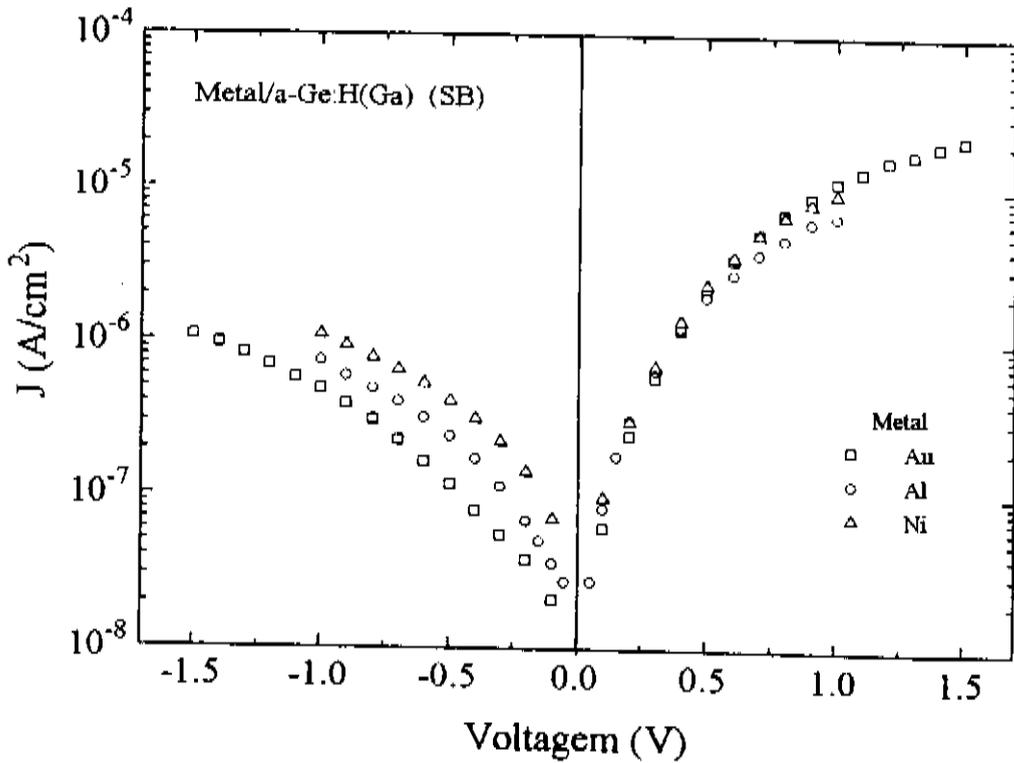


Figura 6: Logaritmo da densidade de corrente vs. a voltagem de polarização para junções de Metal/a-Ge:H(Ga).

Baseados nos resultados anteriores, nas Figura 1-e e 1-f são mostradas as estruturas propostas para continuar o estudo dos contatos metal/a-Ge:H. Uma das vantagens da estrutura 1-e é que a interface do contato é depositada sucessivamente sem quebrar o vácuo, o que reduz a contaminação, especialmente com oxigênio. Fazer a camada ativa de a-Ge:H com o material compensado tem a vantagem de que o nível de Fermi está no meio do gap e que a densidade de defeitos não aumenta. A camada de a-Ge garante um bom contato ôhmico, além de não ter os problemas de contaminação residual, como no caso quando o contato é feito pela dopagem com

Tabela 1: Características principais da camada ativa de a-Ge:H utilizada para construir os diodos de Au/a-Ge:H, Ni/a-Ge:H e Al/a-Ge:H (ver Figura 6).

Amos.	$A_{Ga}/A_{Ge}$	$N_{Ga}/N_{Ge}$ (PIXE)	$E_a$ (eV)	$\sigma_{RT}$ ( $\Omega.cm$ ) <sup>-1</sup>	$E_0$ (meV)	Metal	FR (0.5 V)
1(Ga)	$2.4 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-4}$	0.55	$7 \times 10^{-7}$	72	Au (E)	20
						Ni (S)	10
2(Ga)	$6 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-4}$	0.53	$5.1 \times 10^{-6}$	86	Al (S)	10

onde:  $A_{Ga}/A_{Ge}$  é a relação das áreas entre o dopante (Ga) e o alvo de Ge,  $N_{Ga}/N_{Ge}$  é a concentração atômica relativa de Ga ao Ge determinada por PIXE,  $E_a$  é a energia de ativação,  $\sigma_{RT}$  é a condutividade a temperatura ambiente,  $E_0$  é a cauda de Urbach, e FR é o fator de retificação medido a uma voltagem de polarização de 0.5 V. (E) e (S) indicam que o metal foi depositado pela técnica de evaporação ou *sputtering* respectivamente.

nitrogênio. A estrutura 1-f tem a vantagem de que permite fazer o contato Schottky por evaporação; os problemas de formação de uma camada de óxido na interface podem ser minimizados fazendo-se uma limpeza química da superfície do filme de a-Ge:H antes de colocar a amostra na câmara de evaporação [16]. Precisa-se continuar os estudos de otimização dos filmes de a-Ge:H com o intuito de reduzir a presença dos *pinholes* e a densidade de defeitos, que são os principais fatores que limitam a eficiência dos dispositivos.

Resumindo, os resultados mostrados neste apêndice, mostram pela primeira vez contatos retificantes de metal/a-Ge:H com boas características elétricas. Isto confirma a alta qualidade dos filmes de a-Ge:H depositados pelo método de *r.f. sputtering*, abrindo novas perspectivas para a aplicação em dispositivos.

## REFERÊNCIAS

- [1] C.R. Wronski, D.E. Carlson and R.E. Daniel, *Appl. Phys. Lett.* **29**, 602 (1976).
- [2] D.E. Carlson and C.R. Wronsky, *Appl. Phys. Lett.* **28**, 671 (1976).
- [3] R.L. Weisfield, *J. Appl. Phys.* **54**, 6401 (1983).
- [4] R.A. Street, in *Hydrogenated amorphous silicon*, Cambridge University Press, Cambridge (1991).
- [5] F.C. Marques and I. Chambouleyron, in *Proc. 9th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference*, Ed. W. Paltz, G.T. Wrixon and P. Helm, Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 1042 (1989).
- [6] W.A. Turner, S.J. Jones, D. Pang, B.F. Bateman, J.H. Chan, Y.M. Li, F.C. Marquez, A.E. Wetsel, P. Wickboldt, and W. Paul, *J. Appl. Phys.* **67**, 7430 (1990).
- [7] F.Fajardo and I. Chambouleyron, *J. Phys: Condens. Matter* **5**, A347 (1993).
- [8] A.R. Zanatta, *Nitrogênio como um dopante em filmes de a-Ge:H*, Tese de Mestrado, UNICAMP (1991).
- [9] E.N. Rhoderick, in *Metal-Semiconductor Contacts*, Clarendon Press, Oxford (1978).
- [10] R.J. Nemanich, in *Semiconductors and Semimetals*, vol. 21, Part C, ed. J.I. Pankove, Academic Press Inc., New York, Capítulo 11 (1984).
- [11] R.J. Nemanich, C.C. Tsai and T.W. Sigmon, *Phys. Rev. B* **23**, 6828 (1981).
- [12] D.E. Carlson, C.W. Magee and J.H. Thomas III, *Solar Cells* **1**, 371 (1979/80).
- [13] M. Mulato e I. Chambouleyron, comunicação oral.
- [14] T.D. Moustakas, in *Proc. E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference*, Eds. W. Palz and F. Fittipaldi, Athens, 698 (1983).
- [15] S.M. Sze, in *Physics of semiconductor devices*, New York, John Willey (1972).
- [16] K.V. Krishna, S. Guha and K.C. Narasimhan, *Solar Cells* **4**, 153 (1981).