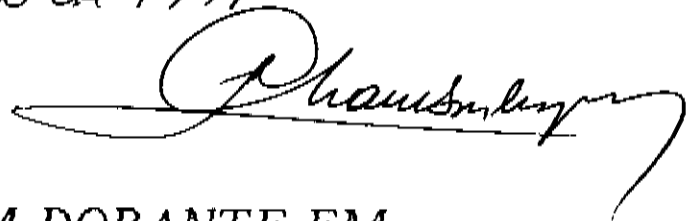


*Este exemplar corresponde à redação final de Tese
defendida pelo aluno Antonio Ricardo Zanatta e
aprovada pela Comissão Julgadora.
Campinas, 18 de Novembro de 1991*



**NITROGÊNIO COMO UM DOPANTE EM
FILMES DE α -Ge:H**

Antonio Ricardo Zanatta

Orientador: Prof. Ivan Chambouleyron

**Tese apresentada no Instituto de Física
Gleb Wataghin, Universidade Estadual
de Campinas - UNICAMP - para obtenção
do título de mestre em Física.**

Setembro de 1991

*Dedico esta tese aos meus pais,
pela presença constante e, por terem
tornado este trabalho possível.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Ivan Chambouleyron pelo interesse e dedicação no desenvolvimento deste trabalho, por ter proporcionado condições para a execução das atividades e principalmente pela amizade, nestes 18 meses de convívio.

Aos Profs. do Grupo de Conversão Fotovoltáica: Leandro Tessler, Francisco Marques e Roberto Koropecki pelas discussões e amizade.

Aos Profs. do Instituto de Química: Celso Davanzo e Marco A. de Paoli, e respectivos técnicos, pela utilização dos espectrofotômetros de infra-vermelho.

Aos amigos e companheiros de trabalho Carlos Graeff, Fábio Fajardo e Gustavo Marcano pela amizade, pela ajuda e pelas discussões.

Aos Profs. do Laboratório de Espectrofotometria: Jorge Cisneros, José H. da Silva e Maurício P. Cantão pelo auxílio nas medidas de caracterização óptica e estrutural.

Aos técnicos do Laboratório: Maria Izabel e Carlos Piacenti.

À Beth e à Suzelein pelos trabalhos de secretaria.

Aos meus pais pelo carinho e companhia.

Ao CNPq e à FAPESP pelo auxílio financeiro no decorrer do trabalho.

A todos aqueles que de alguma forma colaboraram à minha formação acadêmica e na execução desta tese.

Muito Obrigado !

RESUMO

Neste trabalho são apresentados dados experimentais referentes a propriedades ópticas e elétricas de filmes, de qualidade melhorada, de germânio amorfo hidrogenado e não hidrogenado, dopados com nitrogênio. Mostra-se que a inclusão de pequenas quantidades de átomos de nitrogênio na rede do a-Ge dá origem a importantes mudanças nas propriedades opto-eletrônicas do material. Eles podem produzir grandes alterações na condutividade de amostras com baixa densidade de defeitos no *pseudo-gap*. As amostras são depositadas por RF *sputtering* de um alvo de Ge em uma atmosfera de argônio e nitrogênio (e hidrogênio, nas amostras hidrogenadas). Medidas de transmissão óptica e condutividade de escuro vs temperatura são apresentadas e discutidas. O nível doador introduzido por nitrogênio coordenado tetraedricamente é encontrado a aproximadamente 80 meV abaixo da borda da banda de condução. No que diz respeito às propriedades ópticas, apenas bandas de absorção (vibracionais), na região de IR, devido aos dipolos Ge-N puderam ser observados na série não hidrogenada, que por sua vez, foram utilizadas na determinação do conteúdo de nitrogênio ligado. Um acréscimo na densidade de defeitos pode ser observado e associado à incorporação de nitrogênio. Toda a interpretação é consistente com o processo de dopagem de elementos do Grupo V em semicondutores amorfos coordenados tetraedricamente. Em princípio, qualquer elemento do Grupo V (nitrogênio, fósforo, arsênio, antimônio e bismuto) pode atuar como um doador em a-Ge. Devido à toxicidade de compostos como arsina (AsH_3) e fosfina (PH_3), comumente utilizados para dopagens, o nitrogênio aparece como um material doador bastante interessante.

ABSTRACT

This work presents experimental data referring to the electrical and optical properties of nitrogen-doped hydrogenated and un-hydrogenated amorphous germanium (a-Ge) films of improved quality. It is shown that the inclusion of minute amounts of nitrogen atoms in the a-Ge network produces important changes in the opto-electronic properties in the material. They can produce large changes in the conductivity of samples having a low density of electronic states in the pseudo-gap. The samples were deposited by RF sputtering a Ge target in an argon plus nitrogen (and hydrogen in the hydrogenated samples) atmosphere. Optical transmission and dark conductivity vs temperature measurements are presented and discussed. The donor level introduced by fourfold coordinated nitrogen is found to be around 50 meV below the conduction band edge. In the a-Ge:N series, absorption bands due to Ge-N vibrations are measured in the IR region of the spectrum, and used to determine the N content. An increase in the density of defects can be observed and associated to nitrogen incorporation. The overall picture is consistent with the doping process of Group V elements in tetrahedrally coordinated amorphous semiconductors. In principle any of the Group V elements (nitrogen, phosphorus, arsenic, antimony and bismuth) could act as donors in a-Ge. Because of the toxicity of such compounds as arsine (AsH_3) and phosphine (PH_3) which are commonly used for doping, nitrogen appears attractive as a donor material.

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO.....	pág. 1
Referências.....	3
II. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	4
II.1. Métodos de Preparação.....	4
II.1.A. Semicondutores Amorfos.....	4
II.1.B. Técnica de Deposição.....	6
II.1.C. A Deposição.....	9
II.2. Caracterização Estrutural.....	12
II.3. Caracterização Óptica.....	16
II.4. Caracterização Elétrica.....	19
II.5. Resultados e Discussões.....	21
Referências.....	26
III. PROCESSOS DE DOPAGEM.....	28
III.A. Análise dos Resultados.....	32
III.A.1. Condução de Escuro em a-Ge:(CN).....	32
III.A.2. Condução de Escuro em a-Ge:(CN):H.....	35
III.A.3. Prop. Ópticas/Estruturais em a-Ge:(CN).....	37
III.A.4. Prop. Ópticas/Estrut. em a-Ge:(CN):H... ..	40
III.B. Discussão.....	43
- Ordem local e eficiência de dopagem dos átomos de nitrogênio em a-Ge.....	43
III.B.I. Propriedades de Transporte.....	46
Amostras de a-Ge:(CN).....	46
Amostras de a-Ge:(CN):H.....	49

III.B.II. Propriedades Ópticas.....	52
i. Análise do <i>band-gap</i> e concentração de nitrogênio em a-Ge:(N).....	52
ii. Análises de absorção e determinação do conteúdo de nitrogênio em a-Ge:(N):H....	53
III.B.III. Propriedades Estruturais.....	55
i. Propriedades estruturais observadas nos filmes de a-Ge:(N) e a-Ge:(N):H.....	55
IV. CONCLUSÕES e PERSPECTIVAS.....	58
Referências.....	60

I. INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, é inegável a importância e a influência da tecnologia, sob a forma da (micro)eletrônica, sobre a humanidade. A mesma tornou-se, senão essencial, parte decisiva e ativa de inúmeras atividades do nosso dia-a-dia; sejam elas no campo profissional (através da utilização de microcomputadores e/ou equipamentos extremamente sofisticados para alguma espécie de aquisição de informações) como também no que diz respeito ao lazer (aparelhos de som, vídeo e TV, etc...). Contudo, para o desenvolvimento científico e tecnológico da (micro)eletrônica, a mesma depende, como em qualquer outra área do conhecimento, da compreensão das propriedades básicas a ela relacionadas. Sendo este um dos principais objetivos deste trabalho.

Um aspecto interessante que se apresenta diretamente relacionado à tecnologia, está ligado à geração e/ou obtenção de energia para a manutenção da mesma e, por conseguinte, do nosso conforto. Vê-se, então, a necessidade de uma fonte energética baseada em um combustível inesgotável e não-poluente¹. Para tal finalidade, surgiu a célula solar que, por sua vez, converte luz solar em energia elétrica. O seu desenvolvimento não é recente. Células solares têm fornecido eletricidade para veículos espaciais e satélites² desde o advento da "conquista" do espaço e, agora aparece, em grande escala, sob a forma de itens tais como calculadoras e relógios, por exemplo.

Contudo, ainda hoje, um fator limitante no que diz respeito à utilização comercial de células solares está relacionado ao seu alto custo (consideravelmente reduzido nas últimas décadas, embora não o bastante). Para tanto, se faz necessária uma maior relação eficiência versus custo, através da busca de novos materiais para a manufatura de

células solares. Entre os mais importantes encontra-se o silício amorfo (a-Si) que, não possui uma estrutura atômica regular tal como ocorre no silício cristalino, largamente empregado na confecção de células solares. A estrutura amorfa aumenta consideravelmente a probabilidade de que a luz seja absorvida e participe do processo de fotoconversão¹. Além disto, estruturas amorfas podem ser produzidas através da forma de filmes finos, reduzindo enormemente seu custo, ao contrário do que acontece nos materiais cristalinos equivalentes.

Para tanto vê-se, atualmente, grandes esforços na compreensão de estruturas amorfas. Um dos materiais mais estudados e, diga-se de passagem, com grande êxito, é o a-Si, com o qual inclusive já se fabricam painéis de células solares. Muito embora o germânio cristalino tenha sido extensivamente estudado antes do silício cristalino, o mesmo não aconteceu com relação aos correspondentes materiais de estrutura amorfa, já que o silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) foi o que apresentou melhores propriedades opto-eletrônicas². Entretanto, ainda hoje, não se entende muito bem porque o germânio amorfo hidrogenado (a-Ge:H) não possui, também, boas propriedades opto-eletrônicas. Uma hipótese é a de que os métodos utilizados para a sua deposição, não sejam os mais apropriados e/ou, talvez, ainda não se tenha determinado condições ótimas de preparação.

Estimulados em entender este problema e, de explorar as potencialidades do a-Ge, há algum tempo, iniciamos o estudo de suas propriedades bem como de algumas ligas com base no germânio. A principal proposta deste trabalho, assim como de outros desenvolvidos pelo Grupo, é a de conhecer mais elementos que possam vir a ajudar na compreensão de algumas das causas da "deficiência" nas propriedades de transporte deste material. Se, de alguma forma, for possível produzir germânio amorfo, e ligas correlacionadas, de boa qualidade opto-eletrônica, abre-se um grande campo de pesquisa com aplicações imediatas em dispositivos, tais como, uma célula solar, por exemplo. Um primeiro passo neste sentido já foi dado com a obtenção de um a-Ge:H de qualidade eletrônica⁴.

Neste trabalho de tese procurou-se, fundamentalmente, buscar algumas condições de deposição, em um equipamento de RF *sputtering*.

que resultassem em um a-Ge:H de boa qualidade e, também de um melhor entendimento dos processos envolvidos na dopagem do mesmo a-Ge (hidrogenado ou não), com nitrogênio.

Nos capítulos seguintes faz-se uma descrição detalhada do método de deposição e a influência dos parâmetros de deposição sobre as características do material. São descritas as caracterizações realizadas e o tipo de informações obtidas (a partir das mesmas). Por fim, é apresentada uma análise dos resultados conseguidos e suas respectivas interpretações.

REFERÊNCIAS:

- [1]. Y. Hamakawa, *Scientific American*, 256, 76 (1987).
- [2]. I. Chambouleyron, *Ciência Hoje*, 9, 32 (1989).
- [3]. F.C. Marques, *Prop. Estruturais e Optoelet. de Ligas Amorfais de Germânio*, Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP (1989).
- [4]. F.C. Marques and I. Chambouleyron, *Proc. 9th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Ed. W. Paltz, G.T. Wrixon and, P. Helm, Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 1042 (1989).

II. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

II.1. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

II.1.A. Semicondutores Amorfos

Um dos maiores sucessos da Física do Estado Sólido tem sido os prognósticos teóricos do comportamento de condutores, semicondutores e isolantes. Todo o desenvolvimento da teoria de bandas de energia tem ajudado na obtenção de relações do tipo $E-k$ (energia-vetor de onda), as quais envolvem a consideração de um arranjo periódico de átomos, por meio de funções de onda de Bloch, a partir das quais, as energias permitidas a elétrons e buracos podem ser determinadas. Isto, além de levar ao conceito de um *gap* de energia proibida, contém o conceito de periodicidade dos átomos, a qual é vital !

Um cristal infinito ideal é caracterizado pelo arranjo regular de átomos em sua rede. Dois aspectos são importantes nesta caracterização: a ordem de longo alcance (invariância translacional) e a ordem de curto alcance (arranjo regular dentro de uma vizinhança imediata). Embora a ordem de longo alcance esteja ausente em semicondutores (materiais) amorfos, um alto grau de ordem de curto alcance é observado devido às ligações químicas¹. Logo, a separação entre os primeiros vizinhos e os comprimentos de ligação são praticamente iguais aos correspondentes cristalinos. E, ao contrário do que se possa esperar por meio do teorema de Bloch, é a ordem de curto alcance a responsável por várias características de um semicondutor. Esta desordem na estrutura do material pode ser topológica (não se pode formar uma estrutura periódica em nenhum dos possíveis arranjos cristalinos) ou, qualitativa (que implica em

flutuações de potencial²).

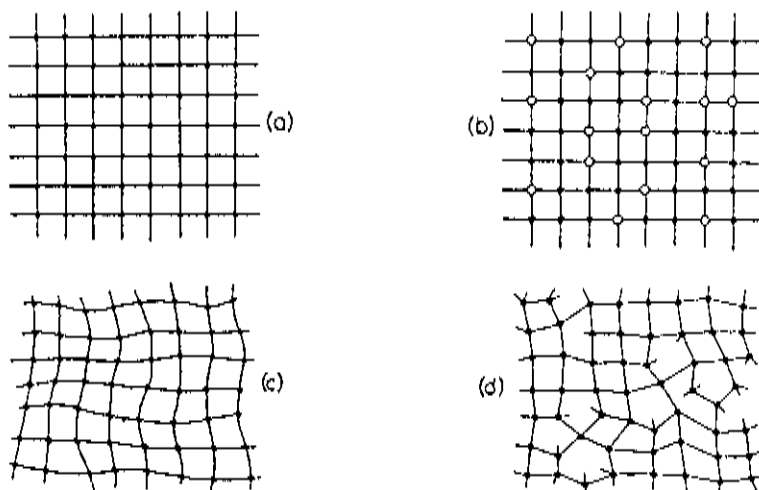


FIG 01 - Tipos possíveis de desordem estrutural: (a) rede ordenada, (b) cristal formado por diferentes tipos de átomos (desordem composicional), (c) desordem posicional, através da distorção da rede e (d) desordem topológica com formação de *dangling bonds* (ligações pendentes).

Basicamente, os semicondutores amorfos podem ser separados em dois grupos:

(i) materiais de coordenação dois (Calcogenetos) - por exemplo S, Se, Te, As_2X_3 , ternários e quaternários, os quais possuem pelo menos um elemento do grupo VI da Tabela Periódica. São preparados a partir do resfriamento rápido da fase líquida (*melt quenching*) e,

(ii) materiais de coordenação tetraédrica - tais como C, Si, Ge e ligas relacionadas. São preparados na forma de filmes finos por processos de deposição⁴ tais como: descarga luminescente (*glow-discharge*), pulverização catódica reativa (*sputtering*), evaporação, deposição química da fase de vapor (*CVD - chemical vapor deposition*), por exemplo.

As propriedades destes tipos de materiais são fortemente dependentes das condições de deposição e da presença ou não de hidrogênio ou outros elementos, durante o processo.

Quanto à densidade de estados, nos semicondutores amorfos, a mesma tem uma diferença considerável com relação ao análogo

cristalino. Em semicondutores cristalinos, estados localizados são sempre introduzidos por impurezas químicas e/ou defeitos enquanto que, nos semicondutores amorfos eles aparecem naturalmente como um resultado da desordem³.

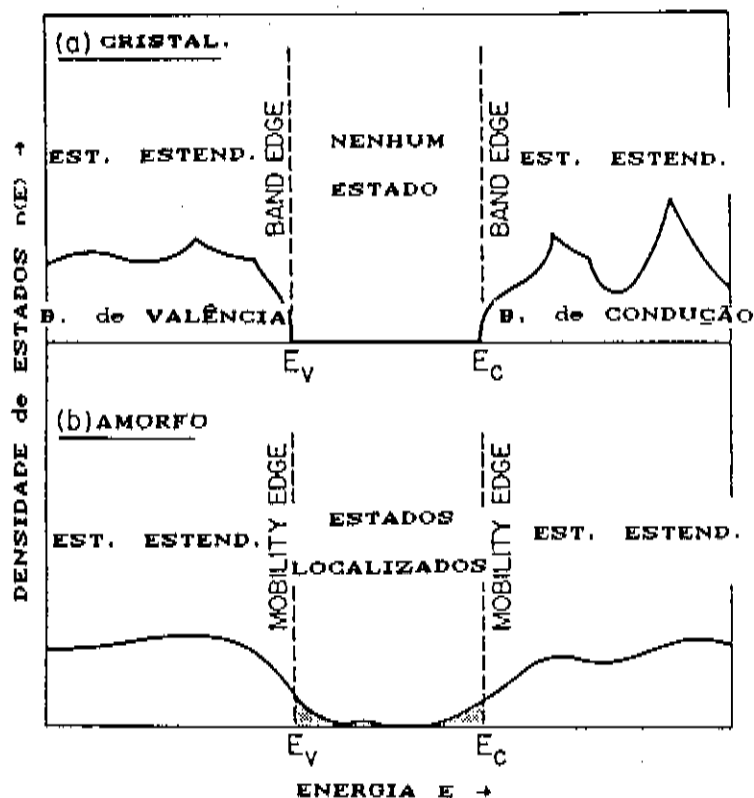


FIG 02 - Diagrama esquemático da densidade de estados para um semicondutor cristalino (a) e, para um semicondutor amorfo (b), em torno do gap. Repare a inexistência de uma separação perfeitamente definida, no semicondutor amorfo, entre gap e bandas, de valência e de condução (sendo denominado, portanto, pseudo-gap).

II.1.B. Técnica de Deposição

A técnica utilizada na deposição de todas as amostras estudadas neste trabalho é a chamada de pulverização catódica reativa, também conhecida por *sputtering* (existem vários tipos de *sputtering*: RF *sputtering*, DC *sputtering* e magnetron *sputtering*). No nosso caso, trata-se de um RF *sputtering*⁴, uma vez que a fonte de excitação para a

formação do plasma é um gerador de RF (rádio frequência).

Sputtering é o fenômeno através do qual remove-se material de um alvo, predominantemente na forma atômica, devido ao bombardeamento de íons de alta energia de um gás. Uma das formas mais convenientes de se conseguir estas partículas de alta energia é, por meio de um campo elétrico, acelerar os íons formados por um plasma. Assim como em todas técnicas de deposição, a técnica de RF *sputtering* condiciona as propriedades do material depositado em função de alguns parâmetros de deposição tais como: qualidade dos gases e alvo utilizados, pressões total e parciais de cada gás envolvido no processo, tensão de polarização do substrato (bem como a distância anodo-catodo), temperatura do substrato, etc.

Um esquema simplificado do equipamento utilizado neste trabalho (um *sputtering* comercial modelo Z 400 da Leybold-Heraeus) está representado na figura a seguir.

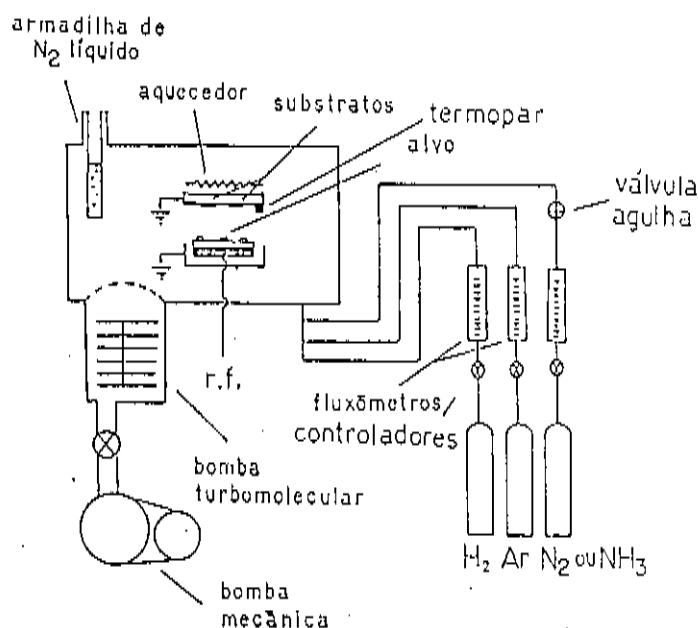


FIG 03 - Representação esquemática do equipamento de RF *sputtering* utilizado para a deposição de filmes finos (figura extraída da Tese de doutorado de Francisco das Chagas Marques).

Ao equipamento de RF *sputtering* foram feitas várias adaptações e mudanças, de acordo com as nossas necessidades e interesses. A pressão total da câmara pode ser obtida através de um medidor por ionização do tipo Bayard-Alpert da Balzers (modelo IMG 060 B, que opera em escala linear dentro do intervalo de 10^{-8} - 10^{-2} mbar) e, durante a deposição, pode ser monitorada com o auxílio de um medidor de pressão absoluta do tipo Baratron da MKS (modelo 300) que, acoplado a um controlador de pressão (no nosso caso, do gás argônio), permite a manutenção de uma pressão constante no sistema. Para uma análise mais refinada da atmosfera do interior da câmara, antes do início da deposição, utilizamos um espectrômetro de massa da Edwards (modelo EQ 80 F). Com tal aparato, que possui uma resolução da ordem de $\approx 0.01 \times 10^{-11}$ mbar e fornece pressões parciais de elementos dentro do intervalo de 1-80 uma (unidades de massa atômica), podemos registrar as pressões parciais de alguns gases que porventura possam interferir nas características do material.

Também fazem parte do sistema controladores/medidores de fluxo da MKS (modelo 1250 B) que, comandando o fluxo de gases (H_2 e/ou N_2), conectados à câmara por meio de uma tubulação independente (em aço inox) aumentam em muito a confiabilidade e precisão deste parâmetro de deposição (fluxo de gases). Vale lembrar que, a maior parte das vezes, o controle do fluxo de nitrogênio (ou melhor, a sua pressão total) foi comandado por meio de uma válvula agulha dado a sua baixíssima quantidade utilizada, muitas das vezes abaixo da resolução do controlador/medidor. À base do porta-substrato encontra-se um termopar (tipo K - chromel/alumel) que, acoplado a um controlador de temperaturas automático (modelo Indic 50 da *Robertshaw*) regula a temperatura de substrato entre a temperatura ambiente e ≈ 400 °C com uma precisão da ordem de ± 5 °C.

A taxa de deposição é ajustada (a um valor desejado) um pouco antes do início da mesma e, conferida após o seu término, a fim de verificar a constância dos parâmetros de deposição, com a ajuda de um medidor de espessuras da Leybold-Heraeus (modelo Inficon).

II.1.C. A deposição

Todo o procedimento experimental relativo à deposição dos filmes finos de a-Ge, a-Ge:N, a-Ge:H e, a-Ge:N:H começaram, por assim dizer, com o preparo e a limpeza dos substratos utilizados. Neste trabalho foram depositados filmes sobre substratos de silício policristalino polido (para a caracterização estrutural em infra-vermelho) e, vidros *Corning glass 7059* com e sem contatos metálicos de cromo, previamente depositados também por *sputtering* (para a determinação de algumas propriedades de transporte e obtenção de constantes ópticas, respectivamente). Para a limpeza dos substratos, a fim de remover contaminantes orgânicos e inorgânicos que, certamente, aderem à superfície dos mesmos, decorrentes da fabricação e manuseio, procedeu-se da seguinte maneira:

Limpeza do substrato de silício:

- banho em tricloroetileno aquecido a $\approx 70^{\circ}\text{C}$ (2x);
- banho em acetona aquecida a $\approx 70^{\circ}\text{C}$ (3x);
- banho em água deionizada (3x);
- banho em solução de HF (30%) por 1 min.;
- enxágüe em água deionizada (3x) e,
- secagem com nitrogênio.

Limpeza do substrato de *Corning glass 7059*:

- lavagem com detergente + enxágüe em água deionizada (2x);
- banho em acetona aquecida a $\approx 70^{\circ}\text{C}$;
- banho em tricloroetileno aquecido a $\approx 70^{\circ}\text{C}$ no ultra-som (2x);
- banho em acetona aquecida a $\approx 70^{\circ}\text{C}$ (2x);
- enxágüe em água destilada e,
- secagem com nitrogênio.

Feito isto, os substratos são montados sobre o porta-amostras. Todo o sistema de *sputtering* é, então, bombeado através de um conjunto de Bomba Mecânica + Bomba Turbomolecular em série, por cerca de 5 horas a fim de estabilizar os circuitos eletro-eletrônicos de alguns

equipamentos (medidores e controladores) e também chegar à pressão final de $\cong 2 \times 10^{-6}$ mbar, às vezes reduzida ainda mais com uma armadilha de nitrogênio líquido ($\cong 1 \times 10^{-6}$ mbar). Durante todo este processo, os substratos são mantidos à temperatura de depósito como também toda a câmara é aquecida por meio de cintas calefadoras, para promover a dessorção de gases nos porta-amostras e paredes do interior da câmara.

Tais procedimentos se fazem necessários para serem eliminadas quaisquer possibilidades de contaminação por elementos indesejáveis (principalmente nas amostras com nitrogênio). Abaixo seguem as mínimas purezas dos alvos e gases utilizados e, também, uma tabela com valores típicos de pressões parciais antes da deposição ter início.

Características do material utilizado:

Alvo de Germânio (Ø 3 polegadas)	- 99.999% (mín. pureza),
Alvo de Cromo (Ø 3 polegadas)	- 99.9% (mín. pureza),
Gás Argônio	- 99.997% (mín. pureza),
Gás Hidrogênio	- 99.9995% (mín. pureza),
Gás Nitrogênio	- 99.999% (mín. pureza).

Análise residual de gases (pressões parciais) antes da deposição :

Molécula	H ₂	He	H ₂ O	N ₂	O ₂	Ar	C ₂ O	(N ₂ +CO)
Pressão (mbar)	5×10^{-8}	4×10^{-9}	4×10^{-9}	10^{-7}	2×10^{-8}	5×10^{-7}	3×10^{-8}	3×10^{-7}

Quando da deposição de amostras de a-Ge:H, depois de registrar todos os dados relativos à atmosfera da câmara, estabelece-se o fluxo de hidrogênio (14 sccm), o fluxo de argônio (220 sccm) e, após a criação do plasma, fixa-se a taxa de depósito (com o auxílio do controle de BIAS) em aproximadamente 1.1 Å/s tendo início a deposição.

Neste caso, procuramos seguir os parâmetros de deposição resultantes de uma análise sistemática da variação dos mesmos⁵. Variou-se alguns parâmetros (um por vez) tais como: temperatura de

substrato, fluxo de hidrogênio e pressão total na câmara, com uma imediata caracterização opto-eletrônica, de tal modo a otimizarmos ainda mais certas propriedades desejáveis como uma alta densidade do material, um comportamento do tipo ativado a baixas temperaturas para a condutividade, uma alta razão entre as bandas de stretching, etc. Tais características serão discutidas com maior detalhe na parte relativa às caracterizações estrutural, óptica e elétrica.

Na tabela a seguir constam os parâmetros e respectivos valores, típicos para deposição do a-Ge:H :

T_s (°C)	P_T (mbar)	P_{H_2} (mbar)	Fluxo Ar (sccm)	Fluxo H_2 (sccm)	Taxa Dep. (Å/s)
220±5	1.8×10^{-2}	1.3×10^{-3}	220	14	1.1

(* sccm $\equiv$ standard cubic centimeter per minute)

A deposição dos filmes de a-Ge passa pelos mesmos processos, excetuando-se a inclusão do gás hidrogênio. No restante, são mantidos todos os demais parâmetros (com um pequeno acréscimo no fluxo de argônio, a fim de manter a mesma pressão total).

Quanto à deposição das amostras nitrogenadas, as mesmas requerem um cuidado um pouco maior já que estamos (na maior parte das vezes) trabalhando com fluxos de nitrogênio muito menores que a resolução dos controladores/medidores de fluxo. Para tanto, após estabelecer-se um fluxo de N_2 (observado através de um aumento na pressão total do sistema) com o auxílio de uma válvula agulha, o mesmo é observado por aproximadamente 30 min. (no mínimo) para se ter certeza de que há o fluxo e não apenas escoamento de uma certa quantidade de N_2 remanescente na tubulação do referido gás.

II.2. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Grande parte das informações obtidas foram conseguidas por meio da análise estrutural de infra-vermelho dos filmes depositados sobre substratos de silício policristalino polido (o silício tem uma transmitância por volta de 53 % em praticamente toda a região considerada, 400-4000 cm^{-1} , possuindo apenas uma banda de absorção bem definida em torno de 600 cm^{-1}). Todo este trabalho de aquisição e processamento de dados foi realizado com a ajuda de microcomputadores. Os espectros foram adquiridos em um espectrofotômetro JASCO A 202 (do Prof. Marco Aurélio de Paoli, IQ) interfaceado a um microcomputador da linha IBM e também em um espectrofotômetro FTIR (Perkin Elmer FT1800) com a ajuda do Prof. Celso U. Davanzo, IQ.

De posse destes dados, os mesmos passaram por uma série de procedimentos, ilustrados a seguir. As curvas de transmitância são normalizadas em função de uma "linha base" de transmitância livre de interferência (FIG 04). Isto se faz necessário para eliminar as franjas de interferência advindas da diferença entre os índices de refração do substrato de silício ($n_s = 3.42$) e do filme ($n_{fh} \cong 3.9$ e $n_{inh} \cong 4.2$, para os casos hidrogenado e não hidrogenado, respectivamente).

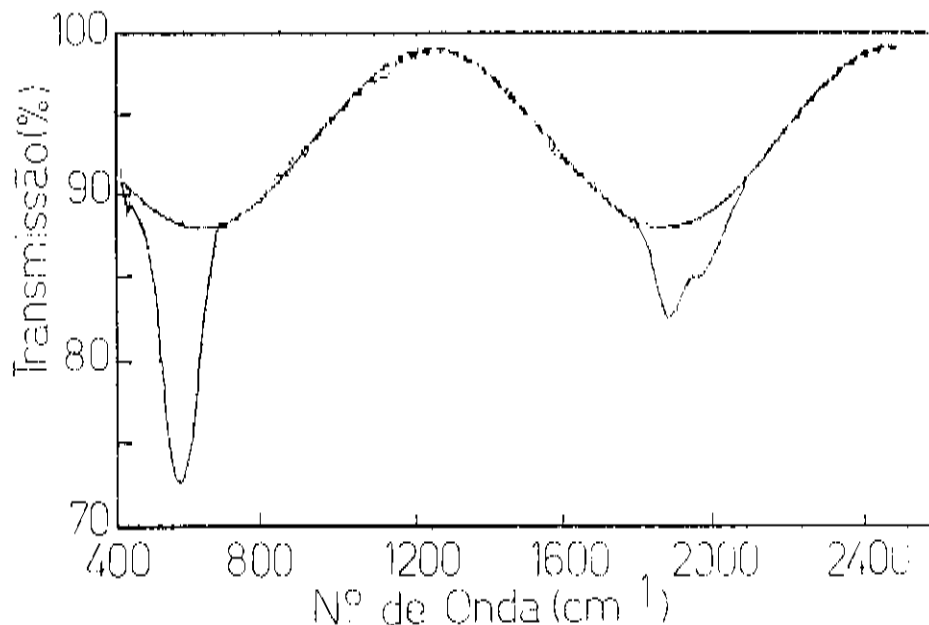


FIG 04 - Curva de transmitância (IR) e linha base (senóide).

Para transformar transmitâncias em coeficientes de absorção, nós nos utilizamos de algumas relações sugeridas por Swanepoel⁶, considerando-se que, dentro deste intervalo, os índices de refração tanto do filme quanto do substrato não variam consideravelmente. Na figura 5 pode ser observada a presença de duas bandas distintas (no caso intrínseco) devidas às ligações Ge-H. A banda centrada em 575 cm^{-1} corresponde ao modo de vibração denominado *wagging* (balanço) e as bandas encontradas em torno de 1900 cm^{-1} estão associadas ao modo *stretching* (estiramento). Modos vibracionais devidos a ligações do tipo Ge-H_n surgem, para alguns materiais^{7,8,9,10}, ao redor de 800 cm^{-1} , embora os mesmos não possam ser observados em nossas amostras. Com as bandas de absorção e, utilizando-se de alguns programas de ajuste (desenvolvidos por Carlos F. de O. Graeff), pode-se obter os valores relativos à amplitude da banda (A), sua posição central ou frequência de vibração (ω_0) e a largura da meia altura (σ) conforme pode ser visto na figura 6.

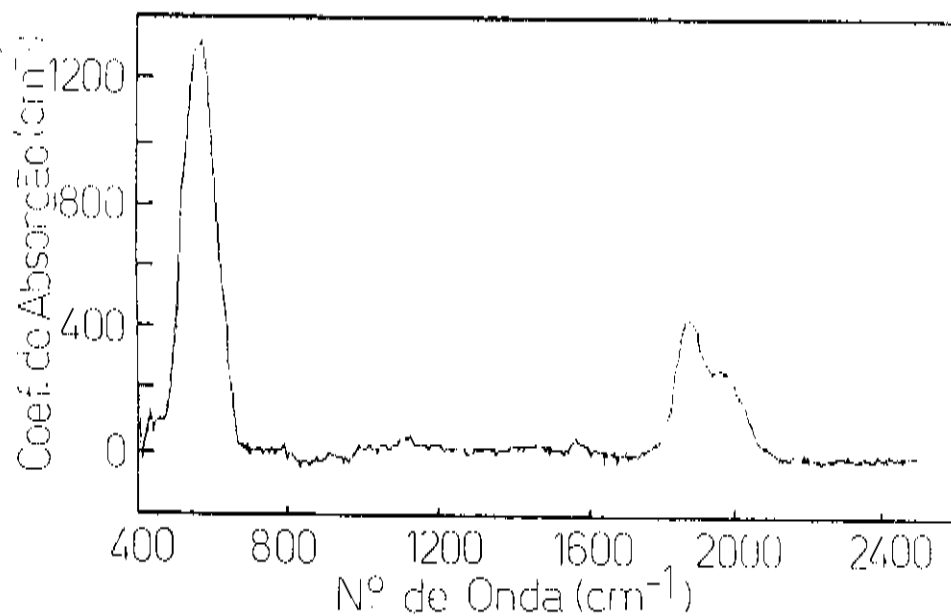


FIG 05 - Detalhe das bandas de absorção. Em torno de 575 cm^{-1} relativa ao modo *wagging* e, em 1900 cm^{-1} ao modo *stretching*.

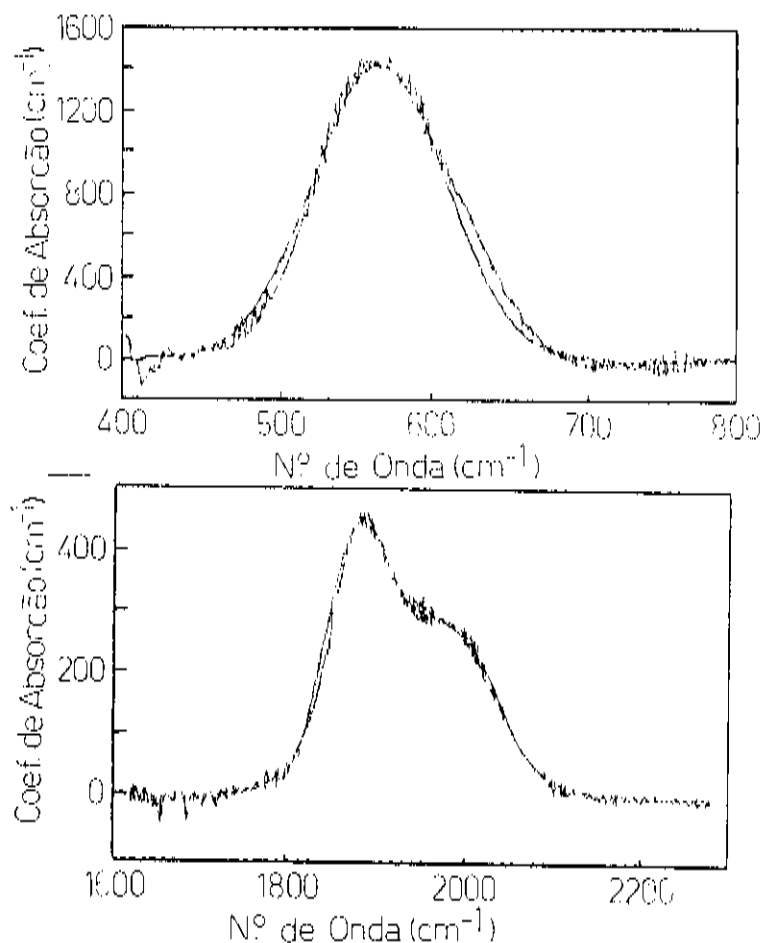
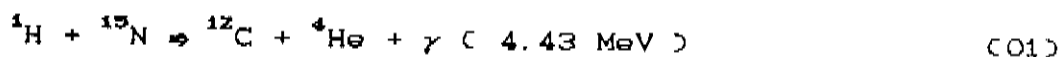


FIG 08 - Bandas de absorção, e ajustes, relativas aos modos *wagging* (a) e *stretching* (b).

Sabendo-se que as bandas de absorção consideradas estão associadas às vibrações Ge-H e que, o coeficiente de absorção integrado sobre a banda, S_A (cm⁻¹), é proporcional à concentração de átomos de hidrogênio ligados à estrutura podemos, então, através de uma constante de proporcionalidade, determinar a concentração de hidrogênio ligado. Tal constante de proporcionalidade pode ser determinada a partir de uma curva de calibração e que, por sua vez, está determinada tanto para o silício quanto para o germânio¹¹, através da seguinte reação nuclear



onde, bombardeando-se a amostra com um feixe de íons nitrogênio acelerados a 8.4 MeV, a concentração de átomos de hidrogênio é encontrada através da contagem dos raios γ . Temos então:

$$C_H = A_{\omega}(Ge) \int_{\omega \geq 575} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d(\omega) \quad (02)$$

onde C_H representa a concentração de átomos de hidrogênio ligados, $A_{\omega}(Ge)$ é a constante de proporcionalidade determinada a partir da calibração (dada por $A_{\omega}(Ge)=1.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). A integral representa $S_A(\text{cm}^{-1})$, sendo $\alpha(\omega)$ o coeficiente de absorção a um dado número de onda ω .

Um aspecto importante que deve ser levado em conta, quando da determinação de C_H , é quanto ao fato de a banda de *wagging* ser a mais apropriada para este tipo de avaliação, dado que a banda de *stretching* com um número de onda maior, é altamente dependente das condições de deposição e qualidade da amostra¹¹.

De forma análoga, procedeu-se para uma estimativa da quantidade de nitrogênio ligado nas amostras não-hidrogenadas e, no caso das amostras hidrogenadas, para verificar o limite inferior de detecção dos espectrofotômetros utilizados (ver capítulo 3). A única diferença em nossa estimativa está relacionada à reação nuclear. No nosso caso, trata-se de uma reação nuclear induzida por deuteron¹² (feixe de deutério de 810 keV) do tipo $N^{14} (d,p) O^{15}$ realizada na PUC/RJ em um acelerador *Van der Graaff* pelo Prof. Fernando L. Freire Jr..

II.3. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

Os dados utilizados para a obtenção de algumas constantes ópticas tais como índice de refração (n), gap óptico (E_g), coeficiente de absorção (α) e espessura óptica (d), foram adquiridos, a partir dos filmes crescidos sobre substratos de *Corning glass 7059* (com um corte em transmissão a comprimentos de onda maiores que, aproximadamente, 2500 nm), via microcomputador, de um espectrofotômetro Perkin Elmer $\lambda 9$ (Laboratório de Espectrofotometria do DFA-IFGW). Com este equipamento, obtém-se aproximadamente 10000 pontos dentro do intervalo 500-2500 nm (região de NIR-VIS). Tais dados processados, utilizando-se o método proposto por Swanepoel⁶, dão os valores de n , α e d . Tal como no caso dos espectros de IR, nesta faixa de energia, os espectros de transmissão apresentam franjas de interferência que estão diretamente relacionadas ao índice de refração e espessura da amostra. A figura 7 mostra dois espectros de transmissão típicos de filmes de a-Ge:H e a-Ge.

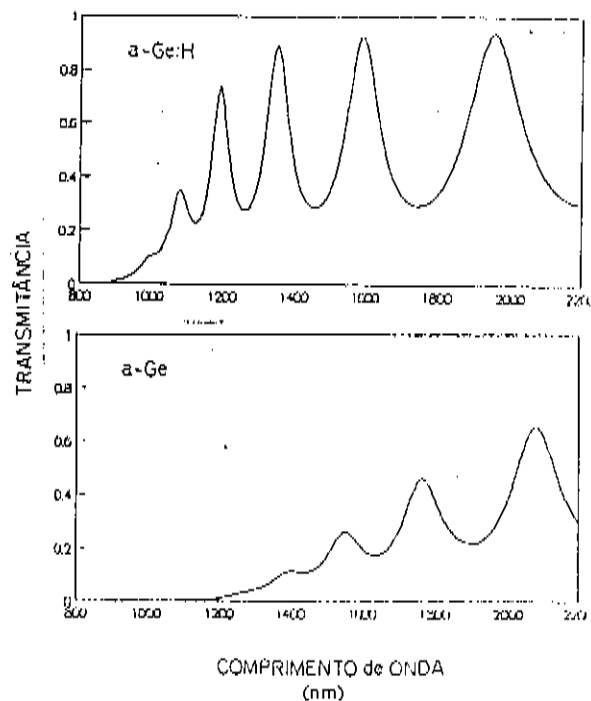


FIG 07 - Espectros de transmissão típicos, de filmes finos de a-Ge:H (a) e a-Ge (b), na região NIR-VIS considerada.

Na figura a seguir (FIG 8) está ilustrado o coeficiente de absorção (α) em função da energia, na região de 1.1 eV a 2.4 eV (intervalo aproximado de 1100-500 nm) para um filme de a-Si:H com uma concentração de hidrogênio de cerca de 16%, crescido por glow discharge. Neste tipo de curva encontramos, basicamente, três regiões distintas¹⁹ indicadas por A, B e C que correspondem a:

(i) região A - envolve transições eletrônicas entre estados estendidos, ou seja, ocorre a energias maiores ou iguais ao gap e, além disto, para $\alpha \geq 10^3 \text{ cm}^{-1}$ segue um regime do tipo $\alpha \propto (E - E_g)^{1/2}$.

(ii) região B - também denominada de cauda de Urbach, está relacionada a transições eletrônicas entre estados estendidos $\Rightarrow$ caudas e vice-versa, o comportamento de α obedece a hw (energia do fóton) segundo uma exponencial.

(iii) região C - compreende transições eletrônicas entre estados estendidos $\Rightarrow$ estados profundos no gap (devido a dangling-bonds, ligações fracas, impurezas) e vice-versa.

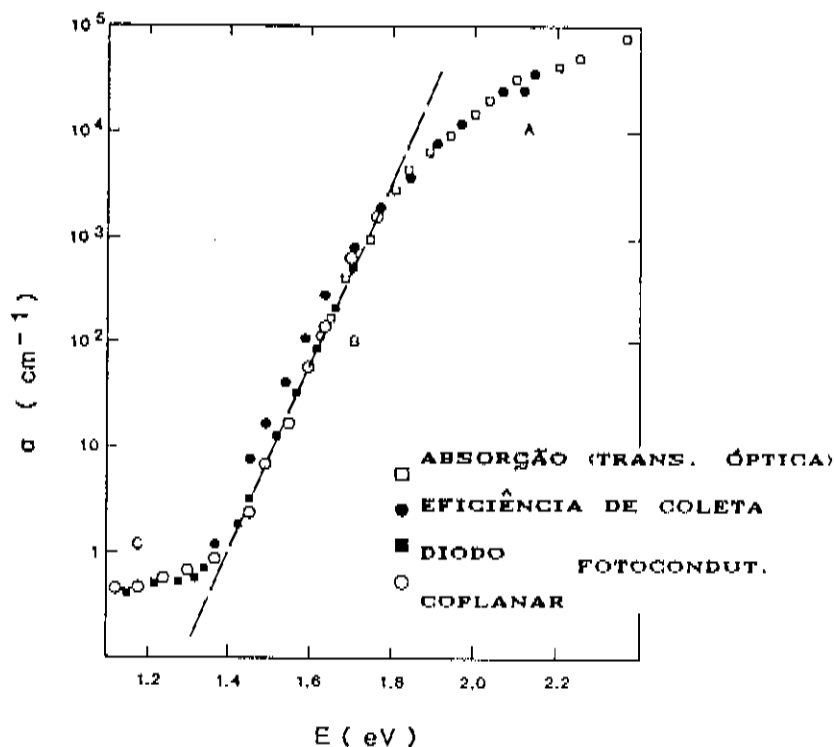


FIG 08 - Coeficiente de absorção α em função da energia do fóton incidente, a partir de diferentes configurações de medida.

Por meio da figura 8 pode-se observar que α foi obtido a partir de medidas de transmissão óptica para $\alpha \geq 10^2 \text{ cm}^{-1}$ e, o restante dos pontos através de medidas de fotocondutividade e eficiência de coleta. Em nossas medidas, devido a limitações do espectrofotômetro, só pudemos chegar a $\alpha \propto 10^2 \text{ cm}^{-1}$ que, embora não nos dê informações bastante importantes a respeito da desordem do material (através da cauda de Urbach¹⁴) é o suficiente para a determinação de E_g segundo o método de Tauc¹⁵, utilizando-se de dados da região A. Outro parâmetro importante, quando da análise das amostras nitrogenadas, que pode ser extraído da região A, é o chamado B de Tauc, determinado a partir de

$$(\alpha E)^{1/2} = B^{1/2} (E - E_g) \quad (03)$$

dando-nos informações a respeito da distribuição de estados ao redor da cauda de absorção em semicondutores amorfos. Bons materiais são caracterizados por um valor de B grande e pequenos valores de energia de Urbach¹⁴. Semicondutores amorfos de qualidade eletrônica, caracterizam-se por possuir uma baixa densidade de defeitos (cauda fina) sendo sua energia de Urbach tipicamente de 50 meV. Um ajuste típico e respectivos pontos experimentais estão ilustrados na figura a seguir (FIG 09) para a determinação do *gap* óptico segundo o método de Tauc, para uma amostra não hidrogenada (amostra #07).

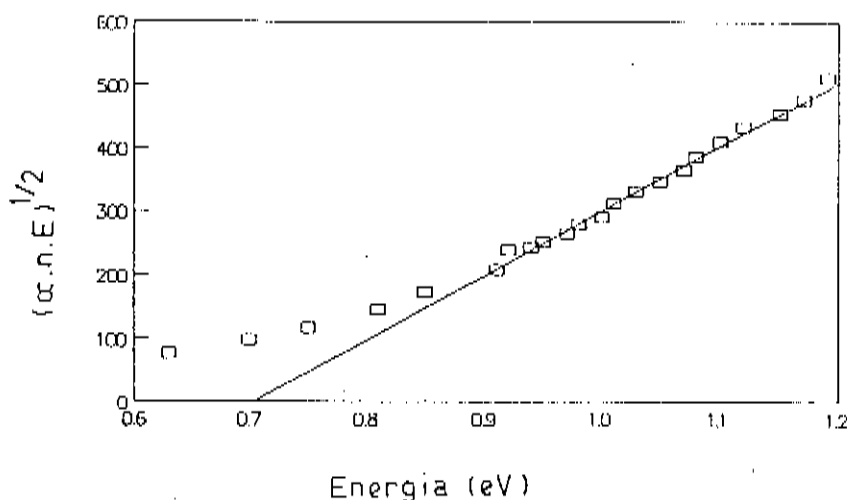


FIG 09 - *Gap* óptico segundo o método de Tauc para a amostra #07.

II.4. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

A caracterização elétrica realizada nas amostras estudadas consistiu, basicamente, da condutividade no escuro em função da temperatura, a partir da qual obtivemos importantes informações a respeito de alguns fenômenos de transporte. Uma das informações relevantes está associada à posição do nível de Fermi (E_F), obtida através da energia de ativação (E_a) determinada experimentalmente; além da condutividade à temperatura ambiente, um forte indicativo do processo de dopagem.

Um comportamento do tipo ativado da curva de condutividade em função da temperatura, até baixas temperaturas, indica um processo envolvendo estados estendidos predominando nos fenômenos de transporte do material que, por sua vez, é uma forte demonstração da qualidade opto-eletrônica do mesmo (baixa densidade de defeitos no *band-gap*).

Para tais medidas, são depositados contatos de cromo (por *sputtering*) sobre o substrato de *Corning glass 7059* e, sobre os mesmos cresce-se o filme (deixando um pequeno espaço para as conexões com os equipamentos de medida).

As medidas são efetuadas em um criostato de *dedo-frio* que pode ser operado na faixa de 400-100 K, sendo resfriado por meio de vapor de nitrogênio líquido e, aquecido com resistências controladas por um microcomputador. Tanto a aquisição de pontos quanto o controle dos aquecedores, além de outra série de vantagens¹⁷ (taxa de variação de temperatura, *integration time*,...), são comandados por um microcomputador PC-XT através de programas adaptados (trabalho realizado pelo Prof. Paulo Ventura Santos). Nestas medidas foram utilizados, além do microcomputador, um eletrômetro digital *Keithley 617* (medindo resistências, em escala automática, no intervalo de 0-200GΩ), dois multímetros digitais *Keithley 177* (um deles controlando, via micro, a temperatura de aquecimento através de um termopar localizado no bloco do porta-amostra do criostato, a partir do sinal enviado pelo outro voltímetro que está recebendo informações de um termopar sobre um substrato de *Corning glass 7059*, a fim de simular a temperatura real no filme) e, uma fonte estabilizadora V-I

da Tectrol que fornece tensão-corrente às resistências de aquecimento.

Um procedimento típico, quando das medidas, foi o de fazer com que as amostras passassem por um recozimento a 400 K durante ≈ 20 minutos a fim de promover a dessorção de eventuais partículas que aderem à superfície do filme, após o que, resfriávamos a mesma a uma taxa de 3 K/min até ≈ 100 K. Novamente subindo a temperatura até a ambiente de modo a verificar alguma espécie de histerese. Em todo o processo, é possível a aquisição de ≈ 500 pontos os quais, por sua vez, são trabalhados com a ajuda de programas de cálculo (em microcomputadores) a fim de obtermos, por exemplo, σ_{RT} (condutividade à temperatura ambiente) e E_a (energia de ativação), além de se poder observar o tipo de comportamento que predomina sobre a amostra (ativado sob a forma de $1000/T$ ou $T^{-1/4}$) que será discutido mais adiante. A partir deste tipo de medidas podemos observar detalhes a respeito do tipo de processo de transporte dos portadores. Um comportamento do tipo ativado sob a forma $\log \sigma$ vs $T^{-1/4}$ é indicativo de transporte por *variable range hopping* (VRH)¹ para impurezas localizadas ao redor do nível de Fermi, conhecida como a Lei de Mott.

II.5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Grande parte deste trabalho foi dedicada à obtenção de um a-Ge:H intrínseco de qualidade superior ao que vínhamos fazendo ultimamente. Para tanto, procedeu-se de forma sistemática na variação dos parâmetros de deposição (um por vez) por *sputtering*, buscando atingir um ponto supostamente ótimo, a partir de alguns trabalhos já realizados neste sentido^{18,19}.

Os principais parâmetros sob estudo foram:

- (i) temperatura de substrato (T_s),
- (ii) fluxo de hidrogênio durante a deposição e,
- (iii) pressão total na câmara.

A tabela (Tabela I) a seguir apresenta algumas características opto-eletrônicas de algumas amostras. As constantes ópticas: índice de refração (n), coeficiente de absorção (α), espessura do filme (d), foram determinadas⁶ a partir dos espectros de transmissão na região NIR-VIS. O *gap* óptico foi obtido utilizando-se o método de Tauc¹⁵ e, a concentração de hidrogênio ligado¹¹, a partir da absorção integrada do modo *wagging* da ligação Ge-H (centrada em 575 cm^{-1}) conforme mencionado nas caracterizações óptica e estrutural, respectivamente.

A razão R entre a absorção integrada dos dois modos *stretching* (centrados a $\approx 1880\text{ cm}^{-1}$ e $\approx 1980\text{ cm}^{-1}$) também foi calculada para todas as amostras. Conforme será discutido a seguir, esta razão (S_{1880}/S_{1980}) pode ser relacionada à qualidade do material.

Na figura a seguir (figura 10) está representada uma curva de condutividade no escuro em função do inverso da temperatura, para um filme típico de a-Ge:H. As amostras possuem um comportamento em condutividade, do tipo ativado, até temperaturas em torno de 200 K (o limite do eletrômetro digital utilizado nestas medidas, um *Keithley 616*, era de 10^{-12} A), uma indicação de baixa densidade de estados eletrônicos no *band-gap*. A energia de ativação obtida, $E_a \approx 0.5\text{ eV}$, corresponde a, aproximadamente, a metade do *band-gap* de energia, sendo o material levemente tipo n (devido à presença de *dangling-bonds*). Não existem grandes diferenças na condutividade no escuro entre as amostras reportadas na Tabela I.

TABELA I

Amostra	$T_g (^{\circ}\text{C})$	n	$C_H (\%)$	R	$E_a (\text{eV})$	$\sigma_{RT} [(1/\Omega\text{cm})]$
#20	220	4.2	5.4	2.44	--	--
#21	190	4.1	8.0	1.26	0.49	5×10^{-5}
#22	162	3.9	8.8	0.91	0.49	3×10^{-5}
#24	207	3.9	5.9	1.72	0.49	4×10^{-5}
#34 *	220	3.9	8.0	0.45	0.47	8×10^{-5}
#35 +	220	3.7	8.5	0.42	0.47	5×10^{-5}
#36 §	220	3.6	7.4	0.48	0.48	4×10^{-5}

Todas as amostras foram depositadas sob um fluxo de 14 sccm e uma pressão de 1.5×10^{-2} mbar, exceto as indicadas por *, + e § (fluxo ≈ 18 sccm e pressões de 1.5×10^{-2} mbar, 2.0×10^{-2} mbar e 1.0×10^{-2} mbar, respectivamente).

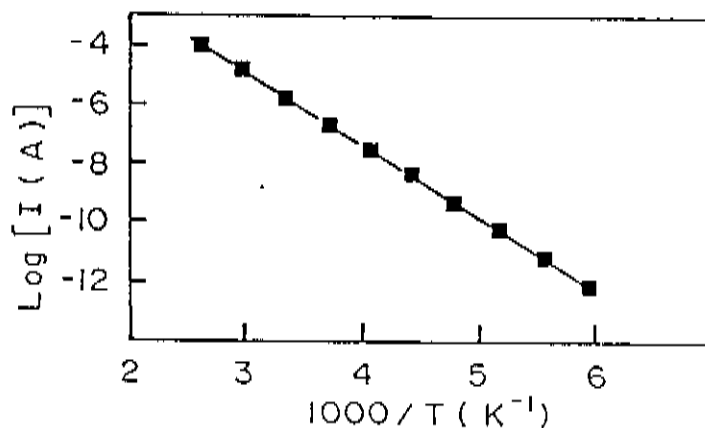


FIG 10 - Curva típica de condutividade no escuro em função da temperatura para uma amostra de a-Ge:H intrínseco (amostra #24), onde pode-se ver, claramente, o seu comportamento do tipo ativado.

Em um outro trabalho, também em a-Ge:H crescido por RF sputtering, Connell et al.²⁰ apontou o modo *stretching* Ge-H como sendo associado a dois tipos diferentes de meios físicos. O primeiro modo, no material por eles depositado, centrado a 1865 cm^{-1} , foi relacionado a ligações Ge-H em *micro-voids* do tamanho de uma vacância,

enquanto o segundo modo *stretching* (centrado a 1970 cm^{-1}), ao contrário, corresponde a grupos Ge-H formando *clusters* de 3 ou mais átomos de hidrogênio, localizados nas superfícies internas de grandes *voids*. Estes *voids* grandes podem aparecer a baixas temperaturas de substrato e/ou a altos fluxos de hidrogênio e, são representativos de um material de baixa qualidade. A razão entre as absorções integradas destes dois modos é, então, uma medida indireta da qualidade do material. Bons filmes de a-Ge:H são aqueles que possuem uma pequena absorção no modo referente à ligação Ge-H em *voids* grandes ²⁰, ou seja, em 1980 cm^{-1} , no nosso caso.

Pode-se observar a influência da temperatura de substrato sobre a hidrogenação através da figura 11, na qual a razão de absorção integrada das bandas de *stretching*, bem como a concentração total de hidrogênio ligado, foi plotada em função da temperatura de deposição. À medida que T_d aumenta, a concentração de hidrogênio ligado diminui, porém, a razão entre as absorções integradas das duas bandas do modo *stretching* (R) aumenta, levando a um material mais denso.

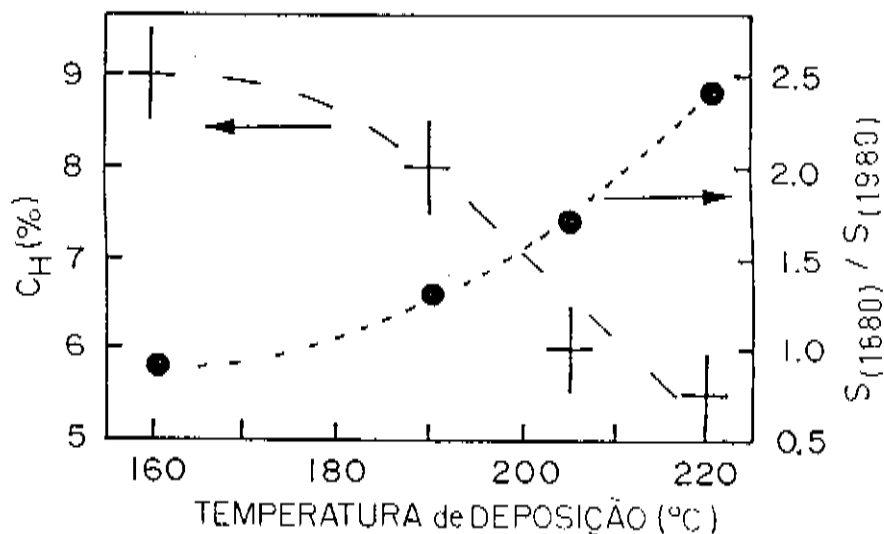


FIG 11 - A curva tracejada representa a concentração de hidrogênio ligado em função da temperatura enquanto que a curva pontilhada representa a razão R entre as bandas de *stretching*, também em função da temperatura. Todas as amostras foram depositadas sob as mesmas condições, exceto quanto à temperatura de substrato.

É oportuno ressaltar que, embora os átomos de hidrogênio sejam necessários para saturar *dangling-bonds* e "limpar" o *band-gap* da estrutura amorfa, eles podem também induzir a quebra de ligações Ge-Ge fracas e, em concentrações excessivas, produzir filmes instáveis e não homogêneos.

A figura 12 representa o coeficiente de absorção do modo *stretching* Ge-H de duas amostras crescidas sob diferentes fluxos de hidrogênio. A amostra #24 foi depositada com um fluxo de hidrogênio de 14 sccm enquanto que, durante a deposição da amostra #34 utilizou-se um fluxo de hidrogênio de 18 sccm (o restante dos parâmetros permaneceram os mesmos). O objetivo era produzir uma maior hidrogenação do material e, de fato, a concentração de hidrogênio ligado aumentou. Contudo, a partir de análises de infra-vermelho pudemos ver que os hidrogênios extras incorporaram-se principalmente nas superfícies internas de *voids*. Além do quê, a amostra #24 possui um pico de fotoluminescência bastante intenso a $\approx 0.81 \text{ eV}^{21}$, indicando um *band-gap* limpo, ou seja, os hidrogênios foram incorporados no sentido de satisfazer *dangling-bonds* e não de ocuparem superfícies internas de *voids*.

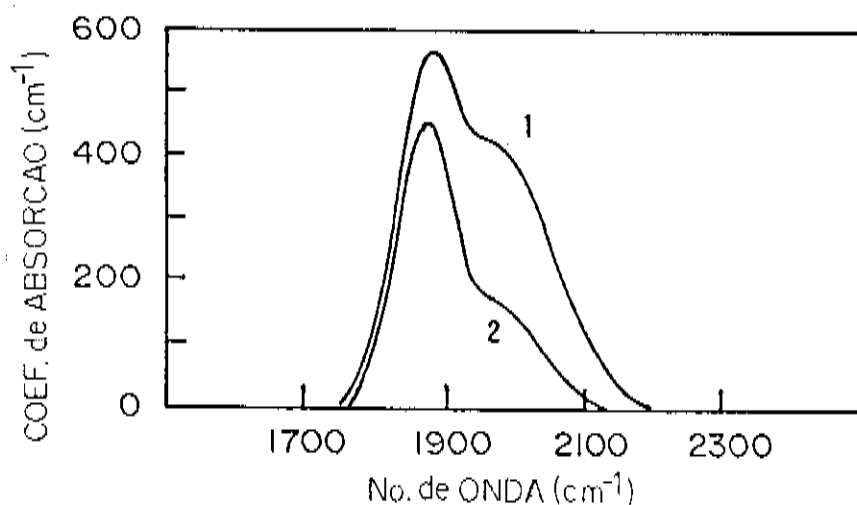


FIG 12 - Representação das bandas de absorção do modo *stretching*. A amostra 1 (#34) foi crescida utilizando-se um fluxo de hidrogênio de 18 sccm, enquanto que, para a amostra 2 (#24) o fluxo foi de 14 sccm.

Resumidamente, pode-se dizer que, a partir de uma variação sistemática de alguns parâmetros de deposição (temperatura de substrato, fluxo de hidrogênio e pressão total na câmara) foram encontrados, para algumas amostras, algumas características opto-eletrônicas típicas tais como:

índice de refração..... ≈ 4 ,
gap óptico..... ≈ 1 eV,
concentração de hidrogênio ligado... ≈ 5 %,
energia de ativação..... ≈ 0.8 eV e,
condut. à temp. ambiente..... $\approx 5 \times 10^{-5} (\Omega \text{cm})^{-1}$.

As qualidades opto-eletrônicas do material depositado deixaram bem claras a importância da temperatura de substrato e fluxo de hidrogênio bem como a quantidade de informações obtidas a partir de uma série de caracterizações bastante simples.

REFERÊNCIAS

- [1]. A. Madan and, M.P. Shaw, *The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors*, Cap. 1 (1989).
- [2]. O. Madelung, *Introduction to Solid State Theory*, Springer Series in Solid State Science, Cap. 10 (1978).
- [3]. R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, Cap. 5 (1983).
- [4]. B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, Cap. 6 (1980).
- [5]. A.R. Zanatta, C.F. de O. Graeff and, I. Chambouleyron, *5th Brazilian School on Semiconductor Physics*, São Paulo, Feb. 1991 (aceito).
- [6]. R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16, 1214 (1983).
- [7]. D. Bermejo and, M. Cardona, *J. of Non-Cryst. Sol.* 32, 421 (1979).
- [8]. G. Lucovsky, S.S. Chao, J. Yang, J.E. Tyler, R.C. Ross and, W. Czubytyj, *J. of Non-Cryst. Sol.* 66, 99 (1984).
- [9]. T. Aoki, S. Kato, M. Hirose and, Y. Nishikawa, *Jpn. J. of Appl. Phys.* 65, 1074 (1989).
- [10]. M.K. Bhan, L.K. Malhotra and, S.C. Kashyap, *J. Appl. Phys.* 65, 241 (1989).
- [11]. C.J. Fang, K.J. Gruntz, L. Ley and, M. Cardona, *J. of Non-Cryst. Sol.* 35&36, 255 (1980).
- [12]. R.E. Lapp and, H.L. Andrews, *Nuclear Radiation Physics*.
- [13]. J.D. Joannopoulos and, G. Lucovsky, *The Physics of Hydrog. Amorphous Silicon II*, Springer Verlag (1984).
- [14]. F. Urbach, *Phys. Rev.*, 92, 1324 (1953).
- [15]. J. Tauc, R. Grigorocivi and, A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* 15, 627 (1966).
- [16]. F.C. Marques and, I. Chambouleyron, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 209, Ed.:P.D. Bristowe, J.E. Epperson, J.E. Griffith and,

Z. Lilienthal-Weber (1991).

- [17]. C.F. de O. Graeff, *Efeito Metaestável Induzido por Luz em a-Ge:H* Tese de Mestrado, IFGW-UNICAMP (1991).
- [18]. F.C. Marques and, I. Chambouleyron, *Proc. 9th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Ed. W. Paltz, G.T. Wrixon and, P. Helm; Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 1042 (1989).
- [19]. C.F. de O. Graeff, P.V. Santos, G. Marciano and, I. Chambouleyron, *Proc. 21st IEEE PVSC*, Ed. IEEE, Vol. III, 1564 (1990).
- [20]. G.A. Connell and, J.R. Pawlik, *Phys. Rev. B* 13, 787 (1976).
- [21]. G. Marciano and, I. Chambouleyron, não publicado.

III. PROCESSOS DE DOPAGEM

Grande parte dos trabalhos realizados em eletrônica de Estado Sólido estão voltados sobre a possibilidade de se alterar as propriedades de semicondutores intrínsecos através de dopagem com impurezas químicas. Como uma consequência, grandes esforços têm sido direcionados a este tipo de estudo, principalmente o da atividade elétrica de elementos das colunas III e V da Tabela Periódica quando inseridos na rede de semicondutores tais como silício e germânio. Com exceção do nitrogênio, tais impurezas são conhecidas por produzirem níveis rasos no *band-gap*; níveis doadores para elementos da coluna V e, níveis aceitadores para elementos da coluna III. O modelo empregado para o entendimento destes processos envolvendo impurezas, leva em conta a necessidade de quatro elétrons para o preenchimento dos orbitais ligantes de uma ligação química qualquer. O elétron a mais, no caso doador, está ligado à impureza através de um potencial do tipo coulombiano, gerado pelas cargas opostas (impureza vs elétron). A força atrativa é modificada pela constante dielétrica do meio e, o potencial da rede é tomado por meio do uso de uma massa efetiva apropriada. Um argumento similar é usado para se chegar aos níveis eletrônicos de estados aceitadores rasos¹. Sob este contexto, o nitrogênio distingue-se de outros elementos da coluna V além de sua atividade elétrica (dentro de uma rede cristalina de silício ou germânio) ser ainda tema de bastante controvérsia.

A literatura existente apresenta um certo grau de imprecisão no que diz respeito à influência do nitrogênio em posição substitucional em semicondutores elementares. A dificuldade surge, em parte, devido à grande energia de dissociação requerida para que o nitrogênio possa participar dos mecanismos normais de difusão

atômica (uma ligação tripla N_2 envolve cerca de 9.8 eV) além do fato de a molécula de nitrogênio poder entrar num interstício do tetraedro (quando da análise de silício e germânio, por exemplo). Contudo, quando do crescimento de silício ou germânio, em uma atmosfera de nitrogênio ou amônia puros, a reação com a fase líquida dá origem à forma nitrato (Si_3N_4 ou Ge_3N_4), com ligações N e Si (ou Ge) planares coordenadas sob a forma trigonal. Logo, a manifestação de propriedades doadoras de nitrogênio, em posição substitucional em Si ou Ge, pode ser determinada apenas se o mesmo for introduzido na forma atômica, a doses relativamente pequenas. Implantação iônica é uma das principais técnicas que têm sido empregadas para tal propósito²⁻⁴. Grande divergência pode ser observada no que diz respeito ao nitrogênio ser um nível doador profundo ou raso ou, até mesmo, se possui propriedades doadoras. Alguns autores dizem ser um nível raso² em c-Si, outros dizem ser um nível profundo³ e ainda, há aqueles⁴ que não observaram propriedades doadoras do nitrogênio em Ge. Os desencontros ao redor destas observações experimentais envolvem, necessariamente, particularidades características aos diferentes processos de annealing, impreterivelmente realizados a fim de promover, por meio de um relaxamento da rede, uma redução nos danos gerados pelo bombardeamento iônico (característico dos processos de dopagem em semicondutores cristalinos). Experimentos com ressonância de elétrons indicam que, nitrogênio em posição substitucional em silício, apresenta uma distorção axial³ na direção $\langle 111 \rangle$, a qual é provavelmente devido à tendência do nitrogênio em formar apenas três ligações e deixar um par isolado (*lone pair*).

O problema do nitrogênio como uma impureza substitucional em semicondutores elementares têm sido tratado, também, sob o ponto de vista teórico^{5,6}. Tradicionalmente, a estrutura de defeitos nestes materiais têm sido considerada a partir de dois diferentes pontos de vista: métodos perturbativos que começam com funções de onda de um cristal perfeito e de um elétron e, métodos de aglomerados (ou *clusters*) que determinam o meio que circunda o defeito. Relaxação atômica em torno do defeito e, correlação eletrônica são também consideradas. Contudo, tais métodos são desaconselháveis para este

tipo de estimativa (na determinação se um nível raso ou profundo) uma vez que, os mesmos incorrem em erros da ordem de grandeza do *band-gap*.

Os problemas relacionados à inclusão de átomos de nitrogênio, sob a forma substitucional, nas redes cristalinas de silício e de germânio, podem ser parcialmente superados em redes amorfas, nas quais, as condições de deposição (resfriamento rápido da fase vapor) permitem a incorporação de componentes ou radicais de moléculas complexas dissociadas por meio de um plasma. Em 1978, Spear e LeComber⁷ estabeleceram que as propriedades de dopagem dos elementos das colunas III e V da Tabela Periódica são, quando ligados sob a forma tetraédrica em semicondutores amorfos, similares às aquelas encontradas em semicondutores cristalinos análogos.

O processo de dopagem nos semicondutores amorfos é diferente quando comparado aos semicondutores cristalinos^{8,9} no sentido de que, no caso cristalino, devido a considerações de simetria, a rede hospedeira impõe, sobre o átomo de impureza, a coordenação quando em posição substitucional. Já numa rede amorfa, a minimização local de energia livre pode ser alcançada com o átomo possuindo uma coordenação igual à sua valência química, ou seja, a coordenação é determinada exclusivamente por parâmetros químicos e não pelo meio que circunda a impureza¹⁰. Os dois tipos de situação (impurezas que possuem uma coordenação imposta pela rede hospedeira e aquelas que seguem a sua própria coordenação) coexistem dentro de uma estrutura amorfa e, suas estabilidades resultam de efeitos combinados de contribuições químicas de curto alcance além de condições impostas pela rede hospedeira. Street⁹ sugeriu que a posição do nível de Fermi exerce um papel fundamental na determinação da densidade relativa de cada tipo de posição (intersticial ou substitucional), no sentido de que a eficiência de uma dopagem ativa é função da concentração de impurezas coordenadas sob uma dada forma. Os resultados apresentados a seguir confirmam esta afirmação.

A partir destas idéias nós empreendemos um estudo relacionado a propriedades de dopagem do nitrogênio na rede do a-Ge. Este trabalho relata propriedades opto-eletrônicas de amostras de a-Ge e a-Ge:H

dopados com nitrogénio. Observou-se que a introdução de nitrogénio na rede amorfa do germânio, provoca grandes mudanças na condutividade das amostras. A análise dos dados de transporte nos levaram a verificar que o nitrogénio ocupa estados rasos localizados próximos à banda de condução e, os mesmos são responsáveis por estas mudanças no valor da condutividade. A correlação entre as mudanças nas propriedades de transporte e ópticas do a-Ge, como uma função do grau de dopagem gerado pelo nitrogénio, é o que passamos a discutir.

III.A. ANALISE DOS RESULTADOS

III.A.1. Condutividade de escuro em a-Ge(N).

A figura 1 mostra, em uma representação de $\log \sigma$ vs $T^{-1/4}$, a dependência da condutividade em função da temperatura para algumas amostras não hidrogenadas dopadas com nitrogênio. As características dos filmes bem como suas propriedades estão na Tabela I. A condutividade de um filme de a-Ge intrínseco (#01), depositado sob as mesmas condições, também está ilustrada para comparação. Observando-se a figura 1 vê-se que, a condutividade dos filmes de a-Ge varia de uma forma que depende da concentração relativa de nitrogênio utilizado nas deposições.

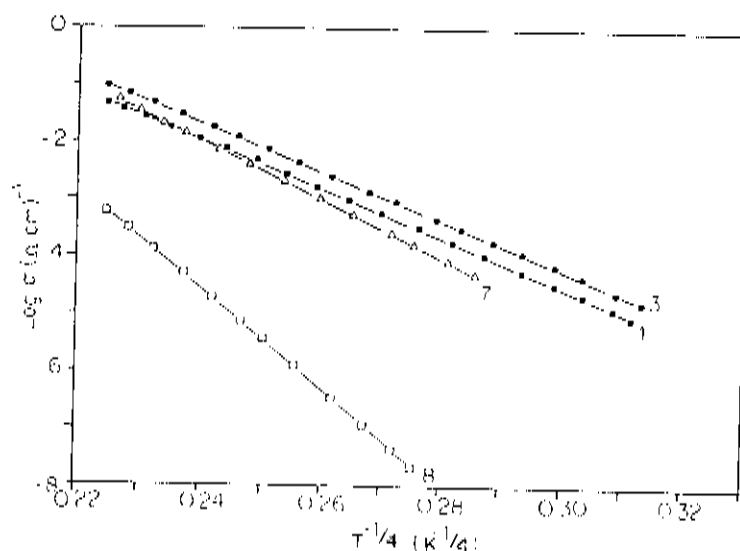


FIG 01 - Representação em $\log \sigma$ vs $T^{-1/4}$ para os filmes de a-Ge(N).

Nitrogênio altamente diluído na câmara de reação (amostras #02 e #03, de acordo com a Tabela I) proporcionam uma pequena alteração no valor da condutividade a temperatura ambiente, embora, nesta concentração, ainda não sejam perceptíveis mudanças significativas na inclinação das curvas de $\log \sigma$ vs $T^{-1/4}$. A curva correspondente para a amostra #02 (não representada) é praticamente a mesma que para a amostra #01, exceto pelo valor da condutividade a temperatura ambiente.

Aumentando-se a pressão parcial de nitrogênio na câmara, pode-se observar, simultaneamente, alterações no valor de σ_{RT} e também na inclinação das curvas correspondentes. Através de onde podemos inferir sobre uma possível mudança no processo de transporte, uma vez que (se considerarmos fixa a constante de decaimento da função de onda do estado localizado, α) a densidade de estados passa por pequenas mudanças. Para pressões parciais de nitrogênio maiores que $\cong 4 \times 10^{-5}$ mbar o material parece retornar ao comportamento característico de um a-Ge intrínseco. No caso de pressões parciais de nitrogênio maiores que $\cong 2 \times 10^{-4}$ mbar pode-se observar mudanças tanto na condutividade à temperatura ambiente quanto na inclinação de $\log \sigma$ vs $T^{-1/4}$ (comportamento das amostras #07 e #08, representadas respectivamente por triângulos e quadrados vazios na figura 1).

Note-se que, em todos os casos, os dados experimentais podem ser ajustados por¹¹:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp [-(T_0/T)^{1/4}], \quad (01)$$

onde¹²

$$T_0 = 16 \alpha^3 / N(E_F) k_B \quad (02)$$

sendo $N(E_F)$, α e, k_B a densidade de estados (DOS) em E_F , a constante de decaimento da função de onda de estado localizado e a constante de Boltzmann, respectivamente. A maneira pela qual o ajuste se adapta aos dados experimentais, sugere um mecanismo de condução através de *variable range-hopping*¹¹. Por meio do ajuste podemos chegar a valores tais como T_0 , indicados na Tabela I.

Tanto a figura 1 quanto a Tabela I sugerem, a partir da discussão que segue, que o nitrogênio entra na rede amorfa sob duas configurações diferentes. A primeira é eletricamente ativa e corresponde a átomos de nitrogênio em posição substitucional. E, tal como no caso de outras impurezas da coluna V da Tabela Periódica, o nitrogênio quando ocupando uma posição substitucional na rede, espera-se produzir um nível doador na metade superior do *band-gap*. Esta configuração é predominante quando do regime de nitrogênio a

baixas pressões, onde a rede do a-Ge impõe ao nitrogênio (de uma forma muito mais branda que no caso cristalino), uma coordenação com simetria tetraédrica. Sob esta condição, a condutividade do filme de a-Ge varia, segundo uma função da concentração de nitrogênio, de maneira similar àquela gerada por outras impurezas da coluna V ¹⁹.

TABELA I

Amostra	P_{N_2} (mbar)	σ_{RT} (Ωcm) ⁻¹	σ_0 (Ωcm) ⁻¹	$T_0 \times 10^{-6}$ (K)	E_g (Tauc) (eV)	$B^{1/2}$ (Tauc) (eVcm) ^{-1/2}
#01	0	9×10^{-9}	1.6×10^8	90	0.71	536
#02	5.0×10^{-6}	15×10^{-9}	2.7×10^8	91	0.70	516
#03	8.6×10^{-6}	18×10^{-9}	3.3×10^8	91	0.71	518
#04	1.5×10^{-5}	18×10^{-9}	2.2×10^8	96	0.70	518
#05	4.0×10^{-5}	17×10^{-9}	7.9×10^8	107	0.70	518
#06	7.0×10^{-5}	15×10^{-9}	2.9×10^{10}	195	0.71	513
#07	2.4×10^{-4}	11×10^{-9}	3.0×10^{10}	203	0.69	507
#08	2.2×10^{-3}	2.4×10^{-5}	1.9×10^{16}	1595	0.95	406

O segundo tipo de configuração refere-se a átomos de nitrogênio sob a forma não ativa eletricamente, onde o nitrogênio está ligado a três átomos de germânio vizinhos por meio de ligações planares. Este tipo de configuração predomina à medida que é aumentada a pressão parcial de nitrogênio nas deposições. Nós voltaremos a este ponto na discussão. Tal como no caso da molécula de Si_3N_4 , a estrutura Ge_3N_4 pode ser consistente com orbitais híbridos sp^3 em ligações de germânio e nitrogênio, resultantes de uma combinação linear de orbitais p , sendo a geometria planar determinada por uma forte repulsão entre átomos de germânio não ligados¹⁴. Como uma explicação alternativa, podemos considerar uma hibridização sp^2 e um orbital p_z^2 anti-ligante no átomo de nitrogênio; sendo a repulsão entre os pares isolados (*lone pairs*) responsável pela estrutura de *hcp* (*hexagonal close packed*).

III.A.2. Condutividade de escuro em a-Ge:(N):H.

A figura 2 mostra o logaritmo da condutividade de escuro de algumas amostras de a-Ge:H nitrogenadas, em função do inverso da temperatura. O comportamento da condutividade, segundo a temperatura, de uma amostra de a-Ge:H intrínseca, preparada sob as mesmas condições, também está ilustrada (amostra #01H)¹⁵ para fins comparativos. As características da série completa de a-Ge:(N):H constam na Tabela II.

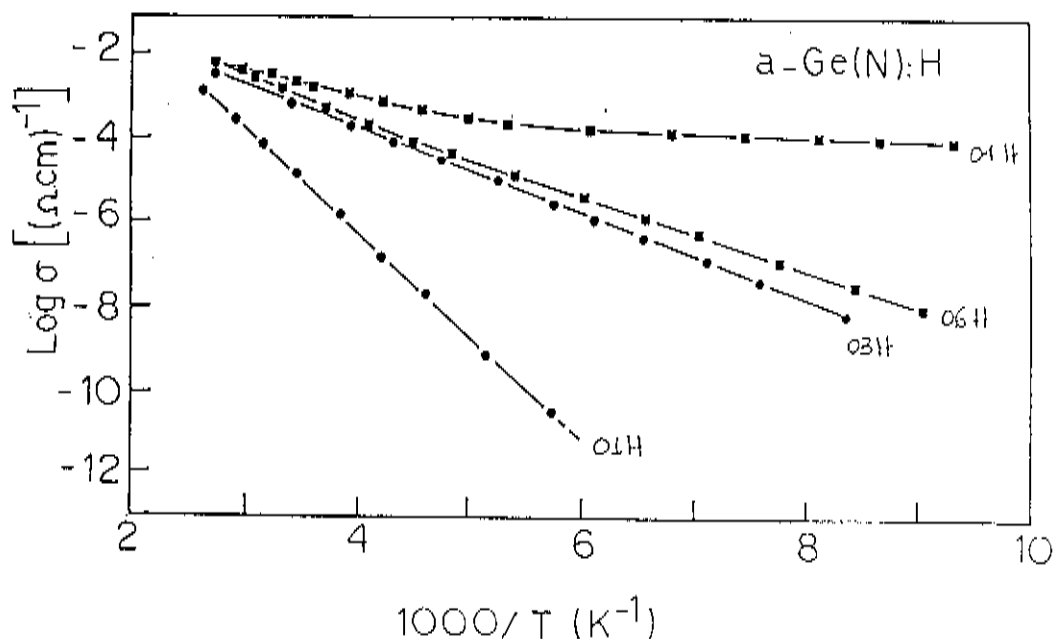


FIG 02 - Representação de $\log \sigma$ em função de $1000/T$ para as amostras de a-Ge:(N):H.

Os dados indicam que, dentro dos intervalos de dopagem e temperatura considerados, a condutividade de escuro das amostras de a-Ge:H nitrogenadas podem ser representadas tanto por uma única exponencial (círculos preenchidos) quanto por duas exponenciais (quadrados preenchidos), ou seja:

$$\sigma(T) = \sigma_c + \sigma_D \quad (03)$$

$$\sigma(T) = \sigma_{oc} \exp \left[-\left(\frac{E_a}{k_B T} \right) \right] + \sigma_{od} \exp \left[-\left(\frac{E_H}{k_B T} \right) \right] \quad (04)$$

onde: i) $E_a = (E_c - E_F)_0$ é uma energia de ativação que domina sobre as propriedades de transporte na região de altas temperaturas e corresponde, sob a hipótese de uma dependência linear do *pseudo-gap* com a temperatura, à separação energética (a $T=0$ K) entre o nível de Fermi e a borda de mobilidade da banda de condução; ii) a segunda exponencial pode ser associada ao transporte eletrônico relacionado aos estados de cauda, nos quais as funções de onda estão localizadas e, apenas condução assistida por *hopping* de fônons pode ocorrer, isto é, $E_H = [(E_D - E_F)_0 + W]$, sendo W a energia de *hopping* (da ordem de $k_B T$) e E_D a energia correspondente ao centro da distribuição do nível doador¹⁰. Os dois valores encontrados para tais energias de ativação constam na Tabela II.

TABELA II

Amostra	P_{N_2} (mbar)	σ_{RT} (Ωcm) ⁻¹	E_a (eV)	C_H (%)	$E_g(T_{auc})$ (eV)	$B^{1/2}(T_{auc})$ (eVcm) ^{-1/2}
#01H	0	4×10^{-5}	0.49	5.8	1.10	715
#02H	4.0×10^{-6}	5×10^{-4}	0.23	5.6	1.09	770
#03H	7.0×10^{-6}	10^{-3}	0.20	5.6	1.08	770
#04H	1.5×10^{-5}	3×10^{-3}	0.11 (0.01)	5.6	1.09	710
#05H	3.0×10^{-5}	7×10^{-4}	0.20 (0.17)	5.7	1.09	740
#06H	7.0×10^{-5}	1.4×10^{-3}	0.21 (0.17)	5.3	1.09	693
#07H	1.0×10^{-3}	7×10^{-3}	0.35 (0.24)	2.2*	0.98	387

OBS: Todas as amostras possuem, aproximadamente 1 μm de espessura. As energias de ativação indicadas em parênteses, correspondem ao valor obtido a baixas energias (equação 4). (*) A amostra #07H não é utilizada em comparações diretas às demais (devido a sua baixa concentração de hidrogênio ligado).

É oportuno lembrar que, tanto a amostra intrínseca quanto a menos dopada possuem uma única energia de ativação. Um indicio da pequena contribuição dos estados localizados (devidos às impurezas e/ou defeitos) ao transporte eletrônico. À medida que a concentração de dopante aumenta, o transporte através de *hopping* ativado termicamente, via estados localizados, também aumenta. Passando a dominar sobre o transporte de cargas a baixas temperaturas. A energia de ativação E_a de estados estendidos depende fortemente da pressão parcial de nitrogênio na câmara, durante a deposição. Pequenas concentrações de nitrogênio na câmara de reação produzem grandes mudanças na energia de ativação, uma indicação da eficiência do processo de dopagem. Conforme o nível de Fermi vai se aproximando do nível doador raso (note que $E_a = 0.11$ eV para a amostra #04H, segundo a Tabela II), a incorporação de nitrogênio coordenado trigonalmente passa a dominar e a fase correspondente ao nitreto (Ge_3N_4) toma vez. A partir deste ponto, o processo de dopagem ativa passa a diminuir rapidamente; a condutividade baixa e, a energia de ativação aumenta até o valor correspondente à liga $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$. Seguindo, pois, o processo sugerido por Street⁹, quanto à existência de uma máxima eficiência de dopagem.

III.A.3. Propriedades Ópticas/Estruturais em $\alpha\text{-Ge(N)}$.

Conforme foi mencionado no Capítulo 2, costuma-se dividir a absorção óptica dos semicondutores amorfos em três regiões distintas: i) uma região de alta energia, também denominada região intrínseca, envolvendo transições banda a banda com um coeficiente de absorção $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$; ii) uma região envolvendo energias numa faixa intermediária, que tem uma forma exponencial normalmente associada a transições envolvendo caudas de estados localizados além das bandas de valência e de condução e, iii) uma região de baixa energia (absorção no *sub-gap*) associada a transições entre defeitos e estados de impurezas e, às bandas de valência ou de condução ou, a vibrações de modos locais envolvendo átomos leves.

Os resultados obtidos podem ser resumidos da seguinte maneira:

a) Região intrínseca - os dados referentes à absorção óptica no visível e infra-vermelho próximo foram utilizados para a obtenção dos *gaps* de Tauc listados na Tabela I. Pode-se observar que, o nitrogênio começa a afetar o valor de E_g apenas a partir de pressões parciais de nitrogênio maiores que $\approx 2.5 \times 10^{-4}$ mbar. A figura 3 mostra a variação de E_g em função da pressão parcial de nitrogênio. Os dados experimentais indicam um alargamento (associado à coordenação na forma trigonal), correspondente à forma nitrato, para pressões parciais maiores que a citada.

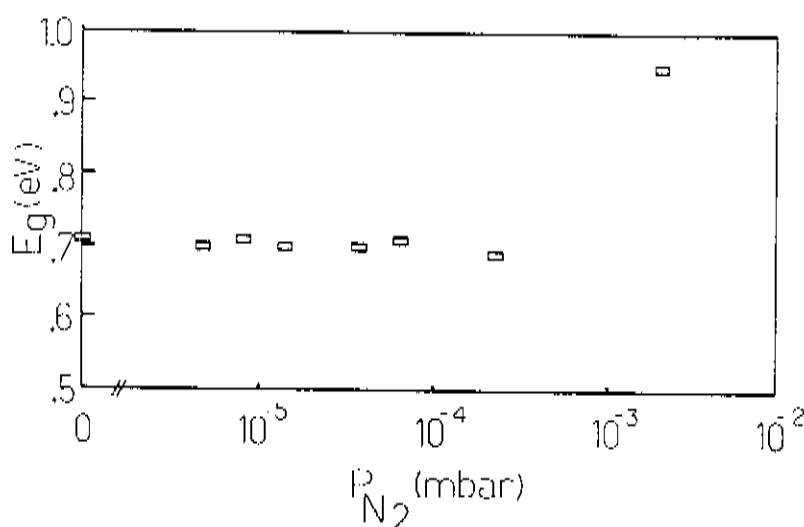


FIG 03 - Variação do *gap* óptico (E_g) em função da pressão parcial de nitrogênio na câmara.

A Tabela I também ilustra valores de B de Tauc (a partir da inclinação da curva $(\alpha E)^{1/2}$ vs energia do fóton) que, dá uma indicação da desordem na rede. Redes com uma quantidade grande de defeitos caracterizam-se por possuir pequenos valores de B, o que pode ser visto por meio da Tabela I. A adição de nitrogênio na rede do a-Ge introduz um número maior de defeitos, em particular na amostra depositada sob uma maior pressão parcial de nitrogênio (#08) onde o nitrogênio em posição trigonal "controla" a abertura do *gap*.

b) Região exponencial - a região exponencial de absorção, associada a transições ópticas envolvendo estados localizados nas caudas, está mal definida em todas amostras não hidrogenadas, uma consequência da alta densidade de *dangling-bonds* que dão origem a uma absorção bastante intensa. Como uma consequência, não se consegue obter muitas informações a partir desta região.

c) Região de absorção no sub-gap - nas amostras não hidrogenadas, a principal contribuição à absorção de fótons pouco energéticos vem de: i) transições envolvendo defeitos profundos localizados, a maioria *dangling-bonds*, e estados próximos às bordas de absorção; ii) modos vibracionais associados à presença de átomos de nitrogênio na rede e, iii) modos ressonantes devidos à vibração da rede de a-Ge (em torno de 300 cm^{-1}).

Sendo as medidas ópticas (na região de infra-vermelho) realizadas na faixa de números de onda de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, apenas os processos referentes aos tipos (i) e (ii) puderam ser detetados.

Os principais resultados nesta faixa de energias são: i) conforme era de se esperar, a adição de nitrogênio à rede do a-Ge acresce sensivelmente a absorção nas caudas do *band-gap*; a inclusão de átomos de nitrogênio de tamanho e/ou valência bastante diferentes aumenta a densidade de *dangling-bonds* e, (ii) picos de absorção associados aos modos locais da vibração Ge-N não podem ser observados em amostras preparadas a uma pressão parcial de nitrogênio menor que 7.0×10^{-5} mbar (veja, por exemplo as Tabelas I e III). A Tabela III também apresenta valores associados às áreas integradas das bandas de vibração, no modo *stretching*, da ligação Ge-N no plano. A única por nós encontrada dentro da faixa de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, correspondente ao infra-vermelho.

a) Região intrínseca - a Tabela II mostra os valores dos *band-gaps* (E_g) da série de amostras de a-Ge:(N):H. Pode-se observar, em função das condições de deposição, que E_g não depende apreciavelmente da pressão parcial de nitrogênio na câmara. Com exceção da amostra #07H, todas as outras possuem um valor de $E_g(Tauc)$ em torno de 1.1 eV. É importante observar que E_g permanece constante (desde a amostra #01H até a amostra #06H) para até duas ordens de grandeza de variação na pressão parcial de nitrogênio, uma clara indicação de que, nestes casos, é o hidrogênio que controla a largura do *gap*. O que fica claro quando se analisa a amostra #07H onde a mesma possui uma quantidade maior de nitrogênio incorporado em relação à amostra #06H (já que a sua pressão parcial é maior). Esta é uma consequência direta da pouca hidrogenação ocorrida (2.2% de átomos de hidrogênio ligados na rede) na amostra #07H. Outra informação importante é o surgimento de bandas de absorção relativas às vibrações N-H.

O parâmetro B de Tauc foi determinado para todas as amostras (ver Tabela II). O comportamento observado é o mesmo que na análise das amostras não hidrogenadas; a amostra #07H apresenta um valor para o parâmetro B, muito menor que as demais, indicando a rede ser mais desordenada devido à presença do nitrogênio além da pouca hidrogenação conseguida.

b) Região exponencial - a adição de qualquer quantidade de nitrogênio na rede produz um aumento de absorção na região exponencial. Conforme mencionado anteriormente, a energia característica para a cauda de Urbach em um bom a-Ge:H (baixa desordem) é da ordem de 50 meV^{15,17}, que é comparável a um a-Si:H de qualidade muito boa. Tal valor pode aumentar a até mais de 100 meV assim que nitrogênio é incorporado na rede, uma clara indicação de um aumento na desordem topológica.

c) Região de absorção no *sub-gap* - uma curva de absorção, típica

para um a-Ge:H de qualidade melhorada¹⁵, possui uma absorção na região de *sub-gap* que é apenas uma ordem de grandeza maior que em um a-Si:H de qualidade eletrônica. Resultados semelhantes podem ser conseguidos com um a-Ge:H produzido por *glow-discharge*¹⁷. A adição de nitrogênio como um dopante aumenta consideravelmente a absorção nesta região, em virtude de um aumento na densidade de defeitos. De acordo com Street⁹, tais defeitos advêm do processo de dopagem.

A região de absorção no *sub-gap* também leva em consideração as absorções referentes às vibrações dos modos Ge-H, Ge-N e, N-H que, não são observadas nas amostras #02H até #06H. Uma indicação de que, nestas amostras, a hidrogenação da rede se dá da mesma forma que no caso intrínseco (amostra #01H). Ver por exemplo a hidrogenação das amostras na Tabela II. Enquanto que, nos espectros de infra-vermelho da amostra #07H há o surgimento de bandas de absorção associadas aos modos *stretching* e *bending* das vibrações¹⁸ N-H com frequências em $\omega_s \approx 3350 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_b \approx 1150 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. As condições de deposição adotadas no decorrer deste trabalho foram tais que, em nenhum momento, observou-se a presença de modos relativos a grupos de hidrogênio (Ge-H_n) em germânio¹⁹. Além disto, não foi observada a banda de absorção associada à presença de oxigênio, tanto nos filmes de a-Ge quanto em a-Ge:H, dopados ou não.

Consideremos, agora, alguns resultados relativos às bandas de absorção devidas à presença de ligações Ge-H. Filmes de a-Ge:H de boa qualidade costumam apresentar duas bandas de absorção: relacionadas ao modo *stretching*, centradas em torno de 1900 cm^{-1} e, associadas ao modo *wagging* em torno de 575 cm^{-1} . O modo *stretching* de menor número de onda ($\omega_s = 1880 \text{ cm}^{-1}$) foi definido por Connell *et al.*²⁰ como sendo devido a ligações Ge-H isoladas, em *microvoids* do tamanho de uma vacância sendo denominado, portanto, modo *bulk-like*. O modo *stretching* de maior número de onda ($\omega_s = 1980 \text{ cm}^{-1}$) como sendo devido a grupos de ligações Ge-H formando *clusters* de 5 ou mais átomos de hidrogênio localizados nas superfícies internas de grandes *voids*, portanto, *surface-like*. A Tabela III ilustra alguns valores dos picos associados aos modos *wagging* e *stretching bulk-like* para diferentes concentrações de dopagem.

TABELA III

Amostra	ω^* (Ge-H) stretching (cm^{-1})	ω (Ge-H) wagging (cm^{-1})	C_H (%)	ω (Ge-N) stretching (cm^{-1})	ω (Ge-N) área (cm^{-1})	C_N (cm^{-2})
#01H	1880	575	5.8	-	-	a
#02H	1878	570	5.6	a	a	a
#03H	1877	570	5.6	a	a	1.2×10^{20}
#04H	1879	570	5.6	a	a	n.a.
#05H	1880	572	5.7	a	a	n.a.
#06H	1880	570	5.3	a	a	2.0×10^{20}
#01	-	-	-	-	-	-
#02	-	-	-	a	a	n.a.
#03	-	-	-	a	a	n.a.
#04	-	-	-	a	a	n.a.
#05	-	-	-	a	a	n.a.
#06	-	-	-	690	132	9.1×10^{20}
#07	-	-	-	690	350	n.a.
#08	-	-	-	700	4050	n.a.

OBS : * : vibração correspondente ao modo *stretching bulklike*,
 a : abaixo da sensibilidade do equipamento e,
 n.a. : não avaliado.

C_H e C_N representam as concentrações de hidrogênio e nitrogênio, respectivamente.

III.B. DISCUSSÃO

Ordem local e eficiência de dopagem dos átomos de nitrogênio na rede do a-Ge.

Uma prática comum quando do estudo de ligas binárias amorfas é a de se referir a compostos similares com propriedades conhecidas. No nosso caso, a escolha imediata foi a do sistema amorfo silício-nitrogênio onde, a grande semelhança existente entre a estrutura de valência eletrônica do Si e do Ge sugerem uma coordenação local e uma ordem química bastante semelhante nos dois sistemas: a-Si:N e a-Ge:N.

Estudos de foto-emissão mostram²⁴ que o mínimo da banda de valência do a-SiN_x dominado por Si em estados 3p diminui linearmente com x. Para $x \geq 0.85$, o mais alto estado ocupado muda para N 2p coordenado trigonalmente. Ao contrário do que acontece com o a-Si:N_x, poucos esforços têm sido voltados para o estudo das ligas germânio-nitrogênio. Um trabalho anterior sobre propriedades ópticas do a-Ge:N_x, no entanto, sugere um processo²² de alargamento do *band-gap* semelhante. Boscherini et al.²⁹ realizando estudos de ordem de curto alcance, por EXAFS, em ligas amorfas de Ge-N preparadas por RF *sputtering* (em condições bastante semelhantes às adotadas aqui) mostraram que, para uma quantidade relativamente alta de nitrogênio na rede ($P_{N_2} \geq 4 \times 10^{-9}$ mbar), as distâncias interatômicas Ge-N e Ge-Ge são independentes da concentração de nitrogênio e iguais a 1.83Å e 2.44Å, respectivamente. Tal como no caso das ligas a-Si:N²⁴ a incorporação de uma grande quantidade de nitrogênio induz a formação de uma rede totalmente ordenada²⁹.

As investigações, acima descritas, permitem um entendimento razoavelmente claro do comportamento químico para quantidades

relativamente grandes de átomos de nitrogénio na rede do a-Ge. Nitrogénio altamente diluído, contudo, pode se comportar de uma maneira diferente. Além da possibilidade de coordenar-se trigonalmente, conforme mencionado (sob a forma de nitreto), há ainda a possibilidade de existirem nitrogénios em posição substitucional, coordenados sob a forma tetraédrica. A concentração relativa de cada tipo de coordenação depende de um processo de minimização de energia que, leva em conta contribuições químicas de curto-alcance além de condições impostas pela rede hospedeira.

Street⁹ explica dopagens substitucionais em redes amorfas aplicando a regra 8-N modificada, que inclui a possibilidade de incorporação de átomos carregados no momento da deposição (N_4^+ no nosso caso). De acordo com a teoria, o equilíbrio final entre coordenação trigonal vs coordenação tetraédrica, nos elementos do grupo V, é determinado através da posição de E_F dentro do *pseudo-gap*. Não é permitida a movimentação de E_F acima do nível doador, o que estaria em desacordo com a regra 8-N. À medida que E_F se aproxima do nível doador, gerado pela impureza do grupo V, a mesma pode se coordenar com a sua própria valência. O modelo, a partir da regra de 8-N, também prevê um equilíbrio entre impurezas coordenadas trigonalmente e tetraedricamente com os doadores sendo compensados por um igual número de *dangling-bonds*. Estas considerações levam a uma lei de eficiência de dopagem $\eta \propto \text{const}/N_0^{1/2}$, onde N_0 representa a densidade total de impurezas. Tal comportamento quadrático têm sido experimentalmente encontrado em a-Si:H dopado com fósforo e, em a-Ge:H dopado com boro e fósforo²⁵⁻²⁷.

As variações em condutividade encontradas em filmes de a-Ge:H dopados com nitrogénio indicam o mesmo ser um dopante efetivo na rede. A presença de pequenas quantidades de nitrogénio na câmara de reação, induz variações na condutividade à temperatura ambiente de duas ou mais ordens de grandeza no a-Ge:H. Além de o nível de Fermi experimentar um deslocamento de até 0.1 eV abaixo da cauda da banda de condução, perfazendo um intervalo de aproximadamente 0.4 eV (veja Tabela II). Efeitos semelhantes foram observados em filmes de a-Si:H dopados com nitrogénio²⁸⁻³⁰. Baixeras et al.²⁸ também observaram a

eficácia do nitrogênio como dopante no a-Si:H, onde o nível de Fermi foi movimentado em até 0.1 eV abaixo da cauda da banda de condução. Os dados experimentais mostram que o nível doador introduzido pelo nitrogênio, quando coordenado tetraedricamente, no a-Si:H trata-se de um nível raso, da ordem de dezenas de meV, valores similares aos obtidos com outras impurezas tais como P_4^{+7} ou As_4^{+91} . Tal situação, contraditória ao nível doador profundo encontrado em materiais cristalinos⁸, com certeza deve estar relacionada à larga influência exercida pelo relaxamento atômico devida a variações nos comprimentos e ângulos das ligações⁶.

- Amostras de a-Ge:(N) :

A figura 4 ilustra uma curva do logaritmo da condutividade à temperatura ambiente e também as variações correspondentes ao logaritmo do parâmetro de transporte T_0 , em função da pressão parcial de nitrogênio na câmara de reação. Por meio da figura podem ser observadas três regiões distintas. A primeira (com uma pressão de nitrogênio entre 0 e 4.0×10^{-5} mbar) corresponde a uma alta diluição de nitrogênio e, é onde pode-se observar alguma pequena alteração no valor da condutividade à temperatura ambiente segundo um aumento na pressão de nitrogênio, seguido por um também pequeno aumento no valor de T_0 , indicando que o nível de Fermi passa por uma região de pequena densidade de estados. Nós acreditamos que, dentro deste intervalo de pressões parciais, os átomos de nitrogênio são incorporados principalmente sob a forma substitucional. Uma dopagem efetiva é observada, assim como um aumento da desordem na rede e na densidade de defeitos, que pode ser vista por meio de medidas de absorção óptica. Na segunda região (pressões parciais entre 4.0×10^{-5} e 2.0×10^{-4} mbar), átomos de nitrogênio são incorporados em grande número sob a forma trigonal. Aumentando-se a pressão parcial de nitrogênio a valores maiores que 2.0×10^{-4} mbar, há uma tendência ainda maior de os átomos de nitrogênio se ligarem sob a forma trigonal e o material caminha em direção ao comportamento intrínseco (nitreto). Nesta terceira região, devido a um aumento na pressão de nitrogênio, observa-se (Tabela I):

- (i) um alargamento do *band-gap*,
- (ii) um aumento no valor de T_0 e,
- (iii) uma brusca diminuição no valor de σ_{RT} .

Poucos trabalhos tratam de efeitos de dopagem devidos a elementos dos grupos III e V da Tabela Periódica, na rede de a-Ge^{14,32,33}, muito embora todos estejam em comum acordo quanto à manifestação de mudanças no valor da condutividade. Entre estes trabalhos, Takano et al.³⁴ trata especificamente do nitrogênio em

filmes de a-Ge. Entretanto, uma análise cuidadosa das características de seu material intrínseco, indica a presença de impurezas não intencionais. Os filmes de Takano são depositados pela técnica de RF sputtering em uma atmosfera de Ar+N₂ (a uma pressão de 5×10^{-2} mbar), sobre substratos aquecidos a 80°C, ou seja, condições bastante distintas das adotadas aqui, o que pode ser confirmado através da análise das propriedades ópticas e de transporte por ele obtidas. Por exemplo, o valor do gap de Tauc para os nossos filmes de a-Ge é de 0.7 eV enquanto que o de Takano (também pelo método de Tauc) é por volta de 1.2 eV, além de suas amostras apresentarem uma condutividade à temperatura ambiente bastante baixa, da ordem de $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (por exemplo, ver figura 2 da referência 34). Seu material também apresenta uma banda de absorção (no caso intrínseco), na faixa de infra-vermelho, centrada em 800 cm^{-1} , um indício muito grande de contaminação por oxigênio. Acreditamos, portanto, que os efeitos observados por Takano não devem ser atribuídos única e exclusivamente à presença de nitrogênio mas sim a uma quantidade muito maior de contaminantes indesejáveis (oxigênio por exemplo).

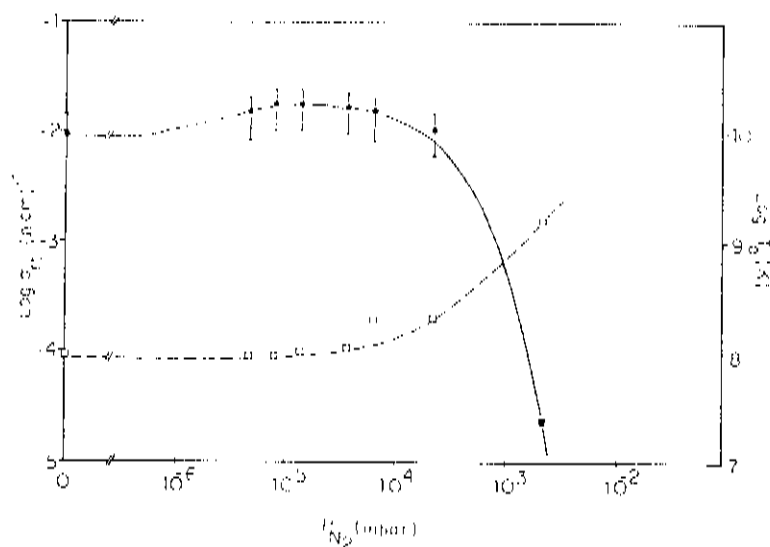


FIG 04 - Curvas representativas de $\log \sigma_{RT}$ e de $\log T_0$ em função da pressão parcial de nitrogênio na câmara de deposição, para as amostras de a-Ge:(N).

Em nosso trabalho, aspectos interessantes surgem quando da introdução de pequenas quantidades de nitrogênio na rede de a-Ge como por exemplo, um aumento na densidade de defeitos em torno do nível de Fermi que, por sua vez, contribui para o surgimento do mecanismo de condução por *hopping*¹¹, comportamento sugerido pelas curvas de $\log \sigma$ vs $T^{-1/4}$.

Uma vez que o nível de Fermi está associado à alta densidade de defeitos no *pseudo-gap*, não se deve esperar mudanças muito grandes no valor do mesmo, quando do processo de dopagem sob a forma substitucional. Muito embora, uma simples inspeção das propriedades de transporte manifeste claramente o papel desempenhado pelo nitrogênio no processo de dopagem. Retornando à figura 4 e, lembrando que T_0 é inversamente proporcional à densidade de defeitos em E_F (equação 2), podemos fazer algumas considerações (assumindo-se α praticamente constante em todos os casos): i) a adição de uma quantidade muito pequena de nitrogênio à rede do a-Ge (amostra #02) não chega a provocar uma variação apreciável no valor de T_0 , uma indicação de que a alta densidade de defeitos do filme de a-Ge intrínseco ainda domina; ii) uma quantidade um pouco maior de nitrogênio dá origem a uma grande densidade de centros tipo doador (coordenados tetraedricamente) e, uma mudança no valor de σ_{RT} pode ser observada, como também um aumento no valor de T_0 , indicando que E_F entra em uma região com pequena densidade de defeitos; iii) na amostra #06 o processo parece retornar àquele da condutividade do material intrínseco e, iv) nas demais amostras, preparadas a maiores pressões parciais de nitrogênio (#07 e #08) já podem ser observadas características de nitreto de germânio²² onde, devido à coordenação sob a forma trigonal, há um alargamento do *band-gap* (E_g (#08) = 0,98 eV) além do alto valor de T_0 e diminuição da condutividade).

- Amostras de a-Ge:(N):H :

Antes de entrarmos especificamente na análise das propriedades de transporte das amostras de a-Ge:H, convém ressaltar que todas as amostras apresentam praticamente a mesma concentração de hidrogênio ligado (exceto a amostra #07H), sendo portanto, as propriedades observadas, não devidas a diferentes valores de hidrogenação. Por meio da figura 2 e da Tabela II vemos as grandes variações, nos valores da condutividade de escuro, provocadas a partir da inclusão de nitrogênio no material. A amostra #01H apresenta um regime de condução ativada até baixas temperaturas (comum em materiais com uma baixa densidade de estados no *pseudo-gap*), com uma energia de ativação em torno de 0.50 eV, valor este característico em filmes de a-Ge:H de qualidade, produzidos por RF *sputtering*¹⁵ ou através da decomposição de GeH₄ por *glow-discharge*¹⁷. O material em questão apresenta algumas características importantes tais como: fotocondutividade, um pico de fotoluminescência a 100 K³⁵ além de suas propriedades optoeletrônicas serem sensíveis à exposição da luz visível³⁶, de uma maneira similar à encontrada em filmes de a-Si:H (efeito Staebler-Wronski³⁷). Tais características fazem com que o material seja extremamente susceptível à contaminação controlada de nitrogênio !

A Tabela II ilustra o fato de que uma pressão parcial de nitrogênio de 4.0×10^{-6} mbar (amostra #02H) provoca um deslocamento da posição do nível de Fermi em até 260 meV. Uma exponencial simples é perfeitamente ajustada para amostras com até 7.0×10^{-6} mbar (figura 2). A partir de onde, um outro mecanismo começa a surgir na condutividade (dentro do intervalo de temperaturas considerado, 400-120 K). Na nossa opinião, esta é uma evidência de que para filmes preparados a baixas pressões parciais de nitrogênio: i) a densidade de estados no nível de Fermi permanece praticamente a mesma (ausência de condução por *hopping*) e, ii) a densidade de estados localizados no nível doador ainda não é grande o suficiente para haver *hopping* entre estados doadores. Para uma pressão parcial de 1.5×10^{-5} mbar (amostra #04H), entretanto, surge o mecanismo de

condução por *hopping* a baixas temperaturas.

Uma representação esquemática da densidade de estados (DOS) para algumas amostras consideradas está na figura 5. A linha cheia indica a DOS de um filme de a-Ge:H intrínseco e, também estão indicadas as bordas das bandas de valência e de condução, além de estados relacionados a *dangling-bonds*. À medida que vai sendo incorporada uma maior quantidade de nitrogênio na rede, a DOS pode ser representada pela linha tracejada. Os valores correspondentes aos valores dos níveis de Fermi também estão representados para as amostras #01H, #03H, #04H e, #05H bem como um esquema da movimentação dos mesmos.

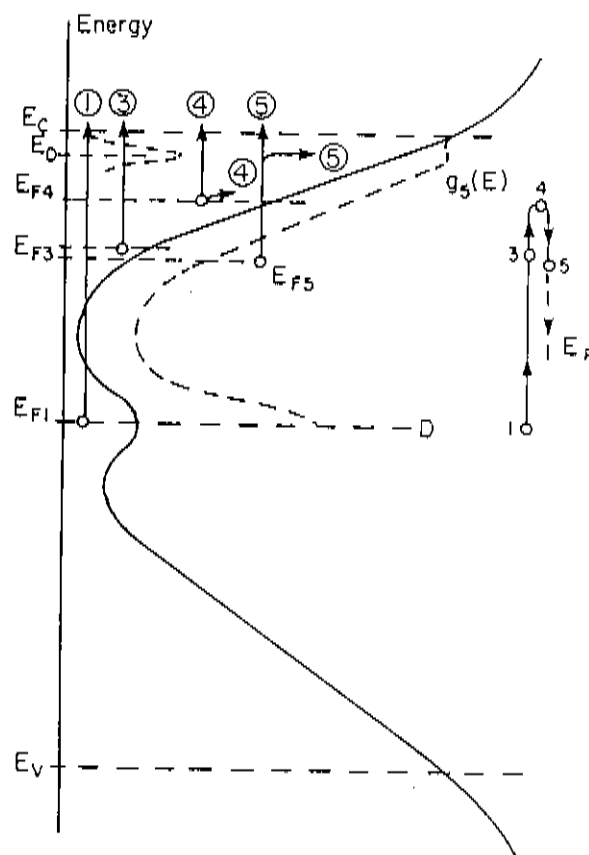


FIG 05 - Representação esquemática da DOS em a-Ge:(CN):H.

Retomando a discussão para as amostras mais nitrogenadas e, observando-se os valores contidos na Tabela II, vemos a existência de duas exponenciais no ajuste das curvas de condutividade de escuro

us $1000/T$ (figura 2). A energia de ativação correspondente à região de altas temperaturas é, nas amostras #05H e #06H, maior que a encontrada na amostra #04H, apontando para uma maior nitrogação das mesmas (também verificada por meio de análises ópticas). O deslocamento no valor de E_f encontrado para as amostras #05H e #06H pode ser explicado por meio da regra modificada 8-N de Mott quando da incorporação de impurezas na rede amorfa⁹. À medida que o nível de Fermi se aproxima do nível doador, mais e mais átomos de nitrogênio podem ser incorporados sob a forma de coordenação trigonal. Tanto átomos de nitrogênio coordenados sob a forma trigonal quanto tetragonal coexistem até que, para pressões parciais de nitrogênio maiores, a fase correspondente ao nitreto de germânio passa a existir (coordenação trigonal).

É bastante ilustrativo comparar os resultados até agora descritos, de nitrogênio em filmes de a-Ge:H, com os obtidos por Jones et al.^{9a} no que diz respeito às propriedades de transporte de amostras de a-Ge:H preparadas por *glow-discharge* de GeH_4 dopadas com fósforo. No referido trabalho chega-se à conclusão de que, o fósforo se comporta como um doador raso muito embora Jones et al. também chegue a afirmar quanto à baixa eficiência de dopagem do fósforo em a-Ge:H em relação ao a-Si:H (muito provavelmente devido à alta densidade de defeitos do material por eles depositado).

Resumindo o exposto até agora, as propriedades de transporte tanto das amostras não hidrogenadas quanto das hidrogenadas indicam que o átomo de nitrogênio pode participar da rede do a-Ge sob duas formas diferentes. A baixas concentrações de nitrogênio a rede hospedeira impõe sua "simetria" e o mesmo entra sob a forma substitucional, coordenando-se tetraedricamente. Nestas condições, o nitrogênio age como um dopante do tipo n produzindo um nível doador raso. Aumentando-se a quantidade de nitrogênio há uma tendência maior à formação de ligações Ge-N coordenadas trigonalmente indo, a altas concentrações de nitrogênio, a um comportamento do tipo nitreto. Através de algumas caracterizações ópticas pode-se chegar às mesmas conclusões, que é o que passamos a discutir agora.

i. Análise do *band-gap* e concentração de nitrogénio em a-Ge:(N) :

A adição de quantidades muito pequenas de nitrogénio na rede do a-Ge não chega a causar grandes mudanças no que diz respeito ao valor do *band-gap* discutido na secção III.A.3. enquanto que, para concentrações maiores de nitrogénio, um aumento no valor de E_g (figura 3 e Tabela I) pode ser observado. Algumas características interessantes relacionadas à ligação Ge-N podem ser resumidamente expressas: de acordo com Pauling³⁹, embora a grande diferença em eletronegatividade entre o germânio (1.8) e o nitrogénio (3.0) observa-se que, a ligação Ge-N é basicamente covalente; a um tamanho de ligação Ge-N de 1.83Å, a referida ligação tem um carácter iónico⁴¹ de apenas 25%; a energia de ligação⁴⁰ Ge-Ge e Ge-N podem ser tomadas respectivamente como 1.94 eV (numa ligação tetraédrica) e 2.65 eV (sob uma configuração trigonal).

Estudos realizados em ligações C-H⁴¹ reforçam a relação existente entre: comprimento de ligação, energia de ligação e, constante de força (*stretching force constant*). Um maior comprimento de ligação está diretamente relacionado à energia de ligação que, por sua vez, também tem influência direta na constante de força. Estes raciocínios podem ser estendidos quando se consideram ligações a partir de uma determinada hibridização, onde devem ser levados em conta, aspectos relativos ao *overlap* de orbitais atômicos. Um maior *overlap* de orbitais implica numa maior energia de ligação e, menor comprimento da mesma.

Dentro da região considerada, 400-4000 cm^{-1} , apenas as vibrações relativas ao modo *stretching* Ge-N, no plano, puderam ser analisadas. Tal vibração encontra-se por volta de 700 cm^{-1} e, conforme mencionado anteriormente, através da área integrada desta banda de absorção, pode-se chegar (desde que se possua uma constante de proporcionalidade) à concentração de nitrogénio ligado,

tal e qual se procede na determinação de hidrogênio ligado. Para o a-Si:N, que possui uma banda de absorção centrada em $\approx 800 \text{ cm}^{-1}$, a constante de proporcionalidade⁴⁸ é $A_N(\text{Si}) = 7.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. No caso da determinação da constante de proporcionalidade, para o cálculo de nitrogênio ligado em nossas amostras, utilizou-se uma reação nuclear do tipo $N^{14} (d,p) O^{15}$ em um acelerador Van der Graaff na PUC/RJ. Determinou-se, então:

$$A_N(\text{Ge}) = 6.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$$

E, a partir deste valor, pudemos avaliar a concentração de nitrogênio. A partir das amostras utilizadas na determinação desta constante, obtivemos os seguintes valores (através da Tabela III): amostra #06 $\equiv 2\%$, #03H $\equiv 0.27\%$ e, #06H $\equiv 0.45\%$. Daí a explicação de o porquê de não serem observadas bandas de absorção nas amostras #03H e #06H (e aquelas depositadas a uma menor pressão parcial de nitrogênio) e sim na amostra #06 e demais (depositadas com uma pressão parcial maior). Considerando-se que o limite inferior de detecção dos espectrofotômetros utilizados, na região de infra-vermelho, é de $\approx 1\%$.

ii. Análises de absorção e, determinação do conteúdo de nitrogênio em a-Ge:(N):H :

Por meio da Tabela II pode-se ver que, exceção feita à amostra #07H, todas amostras possuem a mesma concentração de hidrogênio ligado. Razão pela qual apenas estas são consideradas para fins comparativos. Isto conseguido através de um rigoroso controle dos parâmetros de deposição. Também é oportuno lembrar o "domínio" do hidrogênio sobre o valor de E_g . Para todas as amostras, obtém-se praticamente o mesmo gap óptico isto é claro, dentro dos limites de precisão.

Conforme mencionado no item anterior, nestas amostras obteve-se, no máximo, por volta de $\approx 0.5\%$ de átomos de nitrogênio ligados (ver tabela III). Muito embora, para esta pequena faixa de concentrações, pudessem ser observadas variações significativas no valor da condutividade. É bastante interessante notar a influência da presença, ou não, de hidrogênio na câmara de deposição. Por exemplo, para as amostras #06 e #06H (observar tabelas I e II), depositadas sob as mesmas condições (exceto pela presença de hidrogênio), onde grandes mudanças são observadas.

A concentração de nitrogênio nestas amostras, conforme determinada por reação nuclear, é bastante diferente (ver tabela III). Esta redução observada no processo de incorporação do nitrogênio já foi observada antes⁴⁴. Tal fenômeno está, estreitamente relacionado, às propriedades do plasma durante a deposição (grandes mudanças podem ser observadas⁴⁵ apenas substituindo-se a mistura nitrogênio+hidrogênio por amônia). Estudo que pretendemos realizar dentro em breve.

i. Propriedades estruturais observadas nos filmes de a-Ge:(ND) e a-Ge:(ND):H.

Os modos vibracionais relacionados às ligações Ge-H em a-Ge:H foram inicialmente estudados por Lewis et al.⁴⁶ e, posteriormente por muitos outros pesquisadores. Há um consenso geral quanto à presença de modos vibracionais *stretching* a números de onda próximos a 1900 cm^{-1} e, correspondentes vibrações no modo *wagging* a $\approx 560\text{ cm}^{-1}$.

TABELA IV

Ge-H wagging (cm^{-1})	Ge-H _n (cm^{-1})	Ge-H bulk (cm^{-1})	Ge-H surface (cm^{-1})	Método de Deposição	Ref.
565		1868	1970	<i>sputtering</i>	20/46
565	800	1895	1970	<i>sputtering</i>	55
		1895		<i>plasma transport reactor</i>	56
565		1895	1970	$\emptyset$	57
570		1880	2000	<i>magnetron sp</i>	58
560		1875	1950	<i>glow discharge</i>	59
560	765	1880	2000	<i>glow discharge</i>	19
580			2000	<i>homo CVD</i>	60
565		1895	1970	<i>sputtering</i>	61
580		1900	2000	<i>sputtering</i>	62
560	825	1870	1990	<i>ECR plasma react.</i>	63
560	760 830	1880	2000	<i>ion beam sp</i>	64
570		1875	1975	<i>sputtering</i>	45
560		1875	1975	<i>glow discharge</i>	17
560		1870	1995	<i>CVD</i>	65
560		1890	2000	<i>sputtering</i>	66
		1880		<i>CVD</i>	67
575		1880	1980	<i>sputtering</i>	*

Sendo as bandas encontradas por volta de 800 cm^{-1} atribuídas à presença de grupos de hidrogênio ligados ao germânio. Contudo, a exata localização de tais bandas de absorção, varia de autor para autor, como uma decorrência do método e condições de deposição. Em nosso material, tais valores constam na Tabela IV (indicado por *), bem como valores (e respectivas técnicas de deposição) encontrados por outros autores.

Quando da análise das bandas de absorção relativas às ligações Ge-H (nas amostras de a-Ge:N:H), tanto em espectrofotômetros pelo método de dispersão quanto pelo método de interferometria (FT), não observou-se desvios apreciáveis em relação aos valores obtidos a partir de uma série de sete amostras intrínsecas (ver Tabela III). A frequência de vibração em uma banda de absorção em infra-vermelho, depende fundamentalmente das massas e da energia de ligação associadas ao dipolo. No entanto, considerando-se a grande diferença entre as massas do germânio e do hidrogênio, é bastante razoável atribuir a vibração como sendo devida apenas ao hidrogênio. Ao lado da influência das massas e energia de ligação dos átomos, podem ser considerados efeitos indutivos devidos à presença de átomos mais eletronegativos na rede⁴⁷⁻⁴⁹. Lucovsky⁴⁷ demonstrou que a frequência de vibração do modo *stretching* em Si-H pode ser deduzida a partir das mesmas relações empíricas que descrevem a frequência em moléculas de silano⁵⁰, segundo:

$$\omega_{\text{Si-H}} = a + b \sum_{i=1}^3 E(R_i) \quad (08)$$

onde a e b são constantes determinadas empiricamente e, $E(R_i)$ é uma medida da eletronegatividade do átomo ou grupo de átomos R_i (*back* átomo(s)).

Estas diferenças em frequência estão associadas a variações na distância interatômica na ligação Si-H, resultado da mudança de distribuição eletrônica ao redor do átomo de silício. À medida que a eletronegatividade do(s) *back* átomo(s) aumenta, há um encurtamento na ligação Si-H, representada por $d_{\text{Si-H}}$, ocasionando um aumento na constante de força e frequência de vibração⁵⁰. Um efeito contrário

pode ser observado quando são incorporados *back* átomos com uma eletronegatividade menor. Tal deslocamento para frequências menores foi observado por Wieder *et al.*⁵¹ em filmes de a-Si:C:H. Shi *et al.*⁵² incluiu, neste tipo de raciocínio, o efeito a partir da presença de *dangling bonds*, atribuindo-lhes um valor de eletronegatividade igual a zero. Shi *et al.* ainda propõe uma expressão mais geral que leva em conta todos os primeiros vizinhos do átomo considerado, inclusive o hidrogênio.

Os resultados experimentais, mostrados na Tabela III, comprovam o fato de estarmos trabalhando em concentrações de nitrogênio do nível de dopagem, uma vez que, embora sendo o nitrogênio muito mais eletronegativo que o germânio, não pode ser observado um *shift* apreciável (para valores maiores) nas frequências associadas aos dipolos Ge-H.

Podemos, ainda, fazer alguns comentários tais como o de que a introdução de átomos de nitrogênio na rede do a-Ge além de fazer com que aumente a densidade de *dangling-bonds* e ligações fracas Ge-N, (confirmadas através dos espectros de transmissão) faz com que os hidrogênios (no caso a-Ge:N:H) incorporem-se mais sob a forma *surface-like* (figura 6), um outro indicativo do aumento de desordem no material.

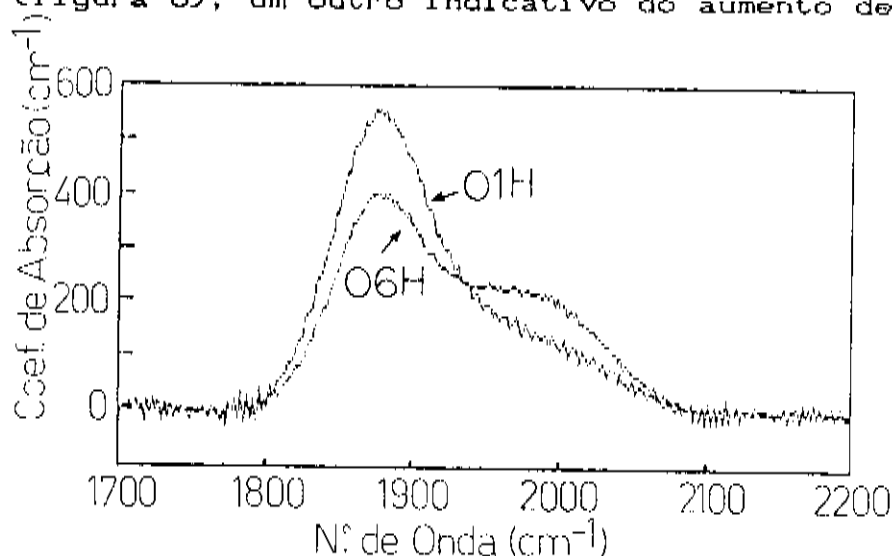


FIG 06 - Bandas de absorção referentes ao modo *stretching* em uma amostra nitrogenada e em uma amostra intrínseca. Observe o aumento da banda relativa ao modo *stretching surface-like*.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foram apresentados vários aspectos relativos à deposição e caracterização de filmes finos de a-Ge:H de qualidade opto-eletrônica. Partindo-se de um a-Ge:H de boa qualidade, inicialmente foram feitas tentativas sistemáticas de melhorá-lo ainda mais. A partir de onde procedeu-se de forma a tentar dopá-lo, inicialmente com nitrogênio.

Observou-se, durante todo o estudo, uma correlação bastante boa entre as medidas associadas a propriedades de transporte, propriedades ópticas e propriedades estruturais. Tornando possível um entendimento razoavelmente claro do mecanismo de dopagem de nitrogênio quando altamente diluído em a-Ge:(H). Como idéias principais pode-se mencionar que:

i) o nitrogênio a altas diluições entra na rede do a-Ge sob a forma substitucional e age como um dopante ativo,

ii) através das caracterizações elétricas pode-se observar que o nitrogênio introduz um nível doador raso no a-Ge,

iii) tal e qual sugerido por meio da lei $8-N$ modificada de Mott, observa-se, claramente, um máximo neste processo de dopagem (indicando uma maior densidade de nitrogênios coordenados tetragonalmente, onde são dopantes ativos),

iv) quando coordenado sob a forma sp^3 o nitrogênio aumenta sensivelmente a densidade de defeitos no material (ligações fracas),

v) tal aumento na densidade de defeitos do material pode ser visto através de um aumento de hidrogênios ligados sob a forma *surface-like*.

vi) obtém-se, a partir da reação nuclear $N^{14} (d,p) O^{15}$, uma constante de proporcionalidade para a determinação da concentração de nitrogênio ligado, em função da área integrada da banda de absorção relativa ao modo *stretching* do Ge-N. A partir de onde confirmamos o fato de estarmos trabalhando com quantidades menores que 0,5% de nitrogênio na rede (quando um dopante ativo) e,

vii) a presença de quantidades muito pequenas de nitrogênio na rede do a-Ge não torna observável um *shift* nas frequências associadas às ligações Ge-H, tal e qual proposto por Lucovsky, para altas concentrações de um elemento dopante.

Resultados bastante promissores puderam ser extraídos deste estudo. Um dos quais diz respeito à possibilidade de construção de um dispositivo, abrindo ainda mais a gama de perspectivas quanto ao a-Ge:H; sem mencionar o fato de estarmos dopando um semicondutor com a utilização de um gás não tóxico, ao contrário do que se consegue em a-Si:H e a-Ge:H dopados tipo n e tipo p, com a utilização de fosfina (PH_3) e diborana (B_2H_6), respectivamente.

Várias idéias surgiram a partir deste trabalho, tais como: um estudo mais refinado sobre as propriedades opto-eletrônicas do a-Ge:H dopado (medidas de foto-condutividade espectral e AM1, verificação da existência de efeitos foto-induzidos, etc); refazer todo o estudo só que utilizando-se de silício ao invés de germânio; realizar estudos mudando-se a atmosfera da câmara (amônia ao invés de hidrogênio+nitrogênio)...

REFERÊNCIAS

- [11]. W. Kohn, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz and D. Turnbull Academic Press, New York) 5, 257 (1967).
- [12]. E. I. Zorin, P. V. Pavlov, and D. I. Tetel'baum, *Soviet Phys. Semic.*, 2, 111 (1968).
- [13]. K. L. Brower, *Phys. Rev. B* 26, 6040 (1982).
- [14]. A. B. Campbell, J. B. Mitchell, J. Shewchun, and D. A. Thompson, *Can. J. Physics*, 53, 303 (1975).
- [15]. S. T. Pantelides, *Solid State Comm.*, 14, 1255 (1974).
- [16]. P. A. Schultz and R. P. Messmer, *Phys. Rev. B* 34, 2532 (1986).
- [17]. W. Spear and P. LeComber, *Solid State Commun.*, 17, 1193 (1975); *Philos. Mag.* 33, 935 (1976).
- [18]. J. Robertson, *Philos. Mag.*, 40, 31 (1979).
- [19]. R. A. Street, *Phys. Rev. Letters*, 49, 1187 (1982).
- [110]. N. F. Mott, *Adv. Phys.*, 16, 49 (1967).
- [111]. N. F. Mott, *Philos. Mag.* 19, 835 (1969).
- [112]. V. Ambegaokar, B. Halperin, and J. Singer, *Phys. Rev. B* 4, 2612, (1972).
- [113]. N. Saito, H. Fujiyasu, and S. Yamada, *Phys. Status Sol. (a)* 51, 235 (1979).

- [14]. J. Robertson, *Philos. Mag.* B 44, 215 (1981).
- [15]. As propriedades opto-eletrônicas de filmes de a-Ge:H de qualidade melhorada, tal como as mostradas na figura 2, podem ser encontradas em: F. C. Marques and I. Chambouleyron, *Proc. 9th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Eds. W. Palz, G. T. Wrixon, and P. Helm, Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 1042 (1989).
- [16]. P. G. LeComber and W. Spear, in *Amorphous Semiconductors*, Ed. M. Brodsky, *Topics in Applied Physics*, Vol. 36, Springer, 1979.
- [17]. W. A. Turner, S. J. Jones, D. Pang, B. F. Bateman., J. H. Chen, Y. M. Li, F. C. Marques, A. E. Wetsel, P. Wickbolt, W. Paul, J. Bodart, R. E. Norberg, I. El Zawawi, and M. L. Theye, *J. Appl. Phys.* 67, 7430 (1990).
- [18]. G. Lukovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler, and W. Czubytyj, *Phys. Rev. B* 28, 3234 (1983).
- [19]. G. Lukovsky, S. S. Chao, J. Yang, J. E. Tyler, R. C. Ross, and W. Czubytyj, *Phys. Rev. B* 31, 2190 (1985).
- [20]. G. A. N. Connell, and J. R. Pawlik, *Phys. Rev. B* 13, 787 (1976).
- [21]. R. Kärcher, R. L. Johnson, and L. Ley, *J. Non-Cryst. Solids*, 59 & 60, 593 (1983).
- [22]. I. Chambouleyron, *Appl. Phys. Lett.* 47, 117 (1985).
- [23]. F. Boscherini, A. Filipponi, S. Pascarelli, F. Evangelisti, S. Mobilio, F. C. Marques, and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* 39, 8364 (1989).
- [24]. A. Filipponi, P. Fiorini, F. Evangelisti, and S. Mobilio, *MRS Symp. Proc.* 95, 305 (1987).
- [25]. R. A Street, D. K. Biegelsen, and J. C. Knights, *Phys. Rev. B*

24, 969 (1981).

- [26]. W. B. Jackson and N. M. Amer, *Phys. Rev. B* 25, 5559 (1982).
- [27]. M. Stutzmann, tese de doutorado, 1982 (ref. 9).
- [28]. J. Baixeras, D. Mencaraglia, and P. Andro, *Philos. Mag.*, 37, 403 (1978).
- [29]. M. G. Hack and W. I. Milnes, *Proc. 2nd E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Ed. R. van Overstraeten and W. Palz, Reidel, Dordrecht, 278 (1979).
- [30]. S. M. Pietruszko, K. L. Narasimhan, and S. Guha, *Philos. Mag.*, 43, 357 (1981).
- [31]. J. C. Knights, *Philos. Mag.*, 34, 663 (1976).
- [32]. S. Barthwal, P. Nath, and K. L. Chopra, *Solid State Comm.*, 16, 723 (1975).
- [33]. M. Araki and H. Ozaki, *Solid State Comm.*, 18, 1603 (1976).
- [34]. Y. Takano, T. Sato, N. Kitaoka, and H. Ozaki, *J. Non-Cryst. Solids* 55, 325 (1983).
- [35]. G. Marcano and I. Chambouleyron, não publicado.
- [36]. P. V. Santos, C. F. de O. Graeff, and I. Chambouleyron, *J. Non-Cryst. Solids* (in print).
- [37]. D. L. Staebler and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.*, 31, 292 (1977).
- [38]. D. I. Jones, W. E. Spear, P. G. LeComber, S. Li, and R. Martins, *Philos. Mag. B* 39, 147 (1979).
- [39]. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed. Cornell Univ. Press, 1960.
- [40]. F. A. Cotton, G. Wilkinson, and P. L. Gauss, *Basic Inorganic*

Chemistry, 2nd Ed., J. Wiley & Sons, 1987.

- [41]. C. A. Coulson, *Valence*, 2nd Ed., Oxford Univ. Press, 1965.
- [42]. P. M. Morse, *Phys. Rev.*, **34**, 57 (1929).
- [43]. G. Sasaki, M. Kondo, S. Fujita, and A. Sasaki, *Jap. J. Appl. Phys.*, **21**, 1394 (1982).
- [44]. I. Chambouleyron, F. C. Marques, J. Cisneros, F. Alvarez, S. Moehlecke, W. Losch, and I. Pereyra, *J. Non-Cryst. Solids*, **77 & 78**, 1309 (1985).
- [45]. F. C. Marques, I. Chambouleyron, and F. Evangelisti, *J. Non-Cryst. Solids*, **114**, 561 (1989).
- [46]. A. J. Lewis, G. A. N. Connell, W. Paul, J. R. Pawlik, and R. J. Temkin, in *Proceedings of the Int. Conf. on Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors*, Eds. M. Brodsky, S. Kirkpatrick, and D. Weaire (American Institute of Physics, New York, 1974), p. 27.
- [47]. G. Lucovsky, *Solid State Comm.*, **29**, 571 (1979).
- [48]. G. Lucovsky, in *Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors*, Eds. R. A. Street, D. K. Biegelsen, and J. C. Knights, Am. Inst. Phys. Conf. Proc. Vol 73, 100 (1981).
- [49]. G. Lucovsky, *J. de Physique (Paris)*, **C 42**, 741 (1981).
- [50]. A. L. Smith, and N. C. Angelotti, *Spectrochimica Acta*, **15**, 412 (1959).
- [51]. H. Wieder, M Cardona, and C.R. Guarnieri, *Phys. Stat. Sol. (b)* **92**, 99 (1979).
- [52]. T.S. Shi, S.N. Sahu, G.S. Oehrlein, A. Hiraki, and J.W. Corbett, *Phys. Stat. Sol. (a)* **74**, 329 (1982).

- [53]. H.O Pritchard, and H.A. Skinner, *Chem. Rev.*, 55, 745 (1955).
- [54]. R.C. Newman and, J.B. Willis, *J. Phys. Chem. Solids*, 26, 373 (1965).
- [55]. D. Bermejo and, M. Cardona, *J. of Non-Cryst. Sol.*, 32, 421 (1979).
- [56]. H. Richter, J. Trodahl and, M. Cardona, *J. of Non-Cryst. Sol.*, 59 & 60, 181 (1983).
- [57]. M. Cardona, *Physica Status Solidi (b)*, 118, 463 (1983).
- [58]. R.A. Rudder, J.W. Cook Jr. and, G. Lucovsky, *Appl. Phys. Lett.*, 43, 871 (1983).
- [59]. G. Lucovsky, S.S. Chao, J. Yang, J. Tyler and, W. Czubytyj, *J. of Non-Cryst. Sol.*, 66, 99 (1984).
- [60]. J.A. Reimer, B.A. Scott, D.J. Welford and, J. Nijs, *Appl. Phys. Lett.*, 46, 369 (1985).
- [61]. D. Martin, B. Schroeder, M. Leidner and, H. Oechsner, *J. of Non-Cryst. Sol.*, 114, 537 (1989).
- [62]. I. Honma, H. Kawai, H. Komiyama and, K. Tanaka, *J. Appl. Phys.*, 65, 1074 (1989).
- [63]. T. Aoki, S. Kato, M. Hirose and, Y. Nishikawa, *Jpn. J. of Appl. Phys.*, 28, 849 (1989).
- [64]. M.K. Bhan, L.K. Malhotra and, S.C. Kashyap, *J. Appl. Phys.*, 65, 241 (1989).
- [65]. J.L. Newton and, K. Kritikson, *Proc. 21st Photovoltaic Specialists Conf.*, Ed IEEE, New York, 1662 (1990).
- [66]. C.F.de O. Graeff, P.V. Santos, G. Marcano and, I. Chambouleyron, *Proc. 21st Photovoltaic Specialists Conf.*, Ed IEEE, New York,

1564 (1990).

- [67]. R. Plättner, E. Günzel, G. Scheinbacher and, B. Schröder, *Int. Meeting on Stability of Amorphous Silicon Materials and Solar Cells*, Denver, CO, USA, February 20-22, 1991 (to be published).