

**Dopagem tipo- n e mudanças estruturais
induzidas pelo nitrogênio de filmes de
germânio amorfo hidrogenado**

Ricardo Robinson Campomanes Santana

Orientador: Prof. Ivan Chambouleyron

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

Campinas, Dezembro de 1998.

*Este exemplar corresponde à redação final
da tese de doutorado defendida pelo aluno
Ricardo Robinson Campomanes Santana e
aprovada pela comissão julgadora.*

Chambouleyron
03/03/1999

UNIDADE	IFGW
N.º CHAMADA:	
V.	
TOMBO DO	37238
PROC	229/99
	☒
PRE	R\$ 11,00
DATA	07/04/99
N.º CPD	046032068-9

1159/IF

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

C157d

Campomanes Santana, Ricardo Robinson

Dopagem tipo-n e mudanças estruturais induzidas pelo nitrogênio em filmes de germânio amorfo hidrogenado . - Campinas, SP : [s.n.], 1998.

Orientador: Ivan Chambouleyron.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Semicondutores amorfos. 2. Germânio. 3. Arsênio. 4. Nitrogênio. 5. Fósforo. I. Chambouleyron, Ivan. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

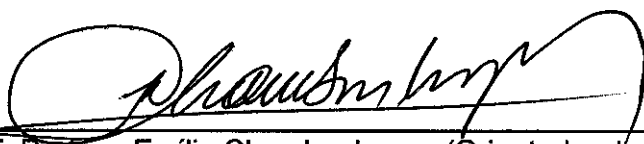
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Secretaria de Pós-Graduação

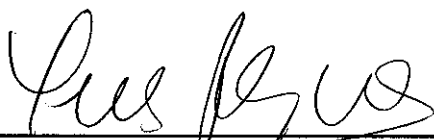
CAIXA POSTAL 6165
CEP 13083-970 – Campinas-SP - Brasil
Tel: (019) 788-5305
Fax: (019) 289-2424

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE RICARDO ROBINSON CAMPOMANES SANTANA APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 17/12/98.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Ivan Emílio Chambouleyron (Orientador do Candidato) -
IFGW/UNICAMP



Profa. Dra. Inés Pereyra – Escola Politécnica – USP



Prof. Dr. Alex Antonelli – IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. David Mario Comedi – IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Sérgio Álvaro de Souza Camargo Júnior – COPPE - UFRJ

A Deus, a minha família e a minha terra.

Agradecimentos

Ao Prof. Ivan Chambouleyron, pela amizade, dedicação na orientação deste trabalho, por proporcionar condições para a realização do mesmo. Ao Prof. David Comedi, pela amizade, pelo acompanhamento, colaboração e inúmeras discussões desta tese.

Aos Profs. do Grupo de Pesquisas Fotovoltáicas: Fernando Alvarez, David Comedi, Francisco Marques, Leandro Tessler e Jorge Ivan Cisneros pelas discussões e amizade.

Aos Profs. Douglas Soares Galvão, Mario Bica, Luiz Oliveira, Fernando Cerdeira pelas discussões.

Aos Profs. Manfredo Tabacniks (IF-USP-SP) pelas medidas de RBS e PIXE, Fernando L. Freire Jr. (PUC-RJ) pelas medidas de NRA, Celso U. Davanzo (IQ-UNICAMP) e Ricardo Zanatta (IF-USP-SC) pela utilização do espectrofotômetro na região do infravermelho.

Aos colegas (e ex-colegas) do Grupo de Pesquisas Fotovoltáicas: Ricardo Zanatta, Carlos Graeff, Humberto Dias da Silva, Fabio Fajardo, Carla Bittencourt, Marcelo Mulato, Johnny Vilcarromero, Pablo Rovira, Peter Hammer, Françoise Reis, Maurício de Lima, Rodrigo Lacerda, Nelson Victoria, Fabio Dondeo, Carola Iñiguez, Cinthia Piamonteze e Roosevelt Droppa pela amizade, discussões e colaborações.

Aos técnicos Maria Izabel, Carlos Piacenti e Carlos Costa pelo suporte técnico.

A Cláudia, Lúcia e Flávia secretárias do DFA; e Maria Ignez, Marcia, Carmen e Armando da CPG pela atenção dispensada.

Aos amigos Ana Paula P., Ana Paula V., Neiva J., Cristiane, Symona, Silvia, Neiva F., Renata, Fabrizio, Fernando Ch., Jorge, Saúl, Manuel, Fernando C., Alberto, Rafael, Martin, entre outros, pelos momentos de lazer e pela agradável companhia.

À minha irmã Ruth pela paciência no convívio nestes anos.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro no decorrer do trabalho.

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma colaboraram na realização desta tese.

Muito Obrigado!

*Dê um conselho ao sábio,
e ele se tornará mais sábio ainda.
Dê instrução ao justo, e ele
aprenderá ainda mais.*

Pr 9, 9

RESUMO

Neste trabalho são apresentadas e discutidas diversas informações relativas às propriedades estruturais e optoeletrônicas de filmes dopados tipo-n de a-Ge:H, usando impurezas de P e As (fontes sólidas) e N (usando o gás NH_3). Também foram estudadas as mudanças estruturais no a-Ge:H induzidos pelo N, numa faixa de concentrações de nitrogênio de $\sim 2\text{-}6$ at. %. As amostras foram crescidas por *rf-sputtering*. Como técnicas de caracterização utilizaram-se medidas de condutividade no escuro e fotodefexão (PDS) e espectroscopias de transmissão óptica (na faixa NIR-VIS) e infravermelho.

No que se refere ao estudo da dopagem, foi confirmada a dopagem ativa do a-Ge:H com P e As usando pela primeira vez fontes sólidas como dopantes. Observaram-se variações da energia de ativação de ~ 0.3 eV e aumento da condutividade a temperatura ambiente de ~ 3 ordens de grandeza, para as três impurezas utilizadas. O As mostrou-se ser o dopante menos eficaz.

Em relação ao segundo estudo, encontrou-se que o nitrogênio prefere incorporar-se nos filmes na forma de radicais NH e NH_2 e foi sugerido que esses radicais induzem a formação de cavidades no material. Foi observado pela primeira vez o deslocamento da frequência de vibração Ge-H *stretching surface-like* para menores energias, fato explicado como sendo devido à diminuição do volume médio das cavidades em função da concentração de nitrogênio.

ABSTRACT

In this work several informations are presented and discussed about structural and optoelectronic properties of doped samples of hydrogenated amorphous germanium (a-Ge:H) using P, As (solid sources) and N (using NH_3) as doping impurities. In addition, we studied structural changes of a-Ge:H induced by N, in the nitrogen concentration range of $\sim 2\text{-}6$ at.%. The samples were deposited by rf-sputtering and characterized by Photothermal Deflection Spectroscopy (PDS), optical transmission spectroscopy in the Near InfraRed-Visible and InfraRed and measurements of dark conductivity.

With respect to doping, the active doping of a-Ge:H was confirmed for the first time by using solid sources of P and As as impurities. We observed activation energy changes about ~ 0.3 eV and a room temperature conductivity increase of about ~ 3 orders of magnitude for the three impurities used. Arsenic showed to be the less efficient dopant.

In relation with the second study, we found the preferential incorporation of N as NH and NH_2 radicals and we suggest that these radicals induce the creation of cavities in the material. We observed for the first time a shift of the vibration frequency of a-Ge:H stretching surface-like to lower energies, this fact was explained as being due to decreasing of the average void volume as a function of the nitrogen concentration.

Sumário

Capítulo 1 - Introdução	1
Referências	4
Capítulo 2 -Conceitos básicos, preparação e caracterização de semicondutores amorfos	5
2.1 Conceitos gerais dos semicondutores amorfos	5
2.1.1 Estrutura da rede amorfa	5
2.1.2 Estrutura eletrônica	6
2.2 Preparação de filmes finos	8
2.2.1 Processo <i>sputtering</i> , técnicas de, <i>rf</i> e <i>co-sputtering</i>	8
2.2.2 Otimização de filmes a-semicondutores, características da deposição	10
2.3 Caracterização de filmes finos	12
2.3.1 Caracterização elétrica	12
2.3.1.1 Introdução	12
2.3.1.2 Medidas de condutividade- <i>dc</i> em função da temperatura.	13
2.3.1.3 Mecanismos de transporte	14
(1) Transporte termicamente ativado entre estados estendidos	15
(2) Transporte termicamente ativado assistido por fônons (<i>NNH</i>)	17
(3) Transporte por <i>hopping</i> em torno do nível de Fermi	17
2.3.2 Caracterização óptica	18
2.3.2.1 Introdução	18
2.3.2.2 Espectroscopia de transmissão óptica na faixa do infravermelho próximo e visível (NIR-VIS)	20
2.3.2.3 Medidas de PDS (<i>Photothermal Deflection Spectroscopy</i>)	22
2.3.3 Caracterização estrutural	24
2.3.3.1 Introdução	24
2.3.3.2 Espectroscopia no infravermelho	24
Referências	27
Capítulo 3 -Dopagem tipo-N do a-Ge:H	29
3.1 Mecanismo de dopagem	30
3.2 Preparação dos filmes dopados de a-Ge:H	34
3.3 Dopagem dos filmes de a-Ge:H com fósforo	35
3.3.1 Propriedades estruturais	36
3.3.2 Propriedades ópticas	39
3.3.3. Propriedades de transporte	43
3.4 Dopagem dos filmes de a-Ge:H com arsênio	50
3.4.1 Propriedades estruturais e ópticas	50
3.4.2 Propriedades de transporte	54
3.5 Dopagem dos filmes de a-Ge:H com nitrogênio usando NH_3 como fonte dopante	57
3.5.1 Propriedades optoeletrônicas	57

3.6 Características gerais da dopagem com N, P e As nos filmes de a-Ge:H	64
3.6.1 Incorporação das impurezas de N, P e As na rede de a-Ge:H	64
3.6.2 Propriedades ópticas e de transporte	66
3.7 Considerações finais	72
Referências	73
Capítulo 4 -Mudanças estruturais induzidas pelo nitrogênio nos filmes de a-Ge:H	76
4.1 Preparação dos filmes de a-Ge(N):H	76
4.2 Análise dos dados de IR	77
4.3 Incorporação do nitrogênio na rede de a-Ge:H	81
4.4 Mudanças estruturais do a-Ge:H induzidas pelo nitrogênio: frequência de vibração do dipolo Ge-H	82
4.4.1 Constância da frequência Ge-H <i>stretching bulk-like</i> com o acréscimo de C _N	86
4.4.2 Deslocamento da frequência, aumento da área integrada e estreitamento da componente <i>surface-like</i> da vibração Ge-H <i>stretching</i>	87
4.5 Considerações finais	92
Referências	94
Capítulo 5 -Conclusões e perspectivas	96

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A Física de Semicondutores tem contribuído determinantemente para o progresso da ciência e tecnologia nas últimas décadas. Os semicondutores são a base dos dispositivos eletrônicos, desde os diodos até os modernos e complexos circuitos integrados, componentes fundamentais dos aparelhos eletrônicos. Para que muitas destas aplicações se tornassem possíveis, grandes esforços iniciais foram necessários no estudo da incorporação intencional de pequenas quantidades de impurezas nos semicondutores cristalinos.

Os semicondutores podem ser divididos, de acordo com a sua estrutura, em duas classes: *i)* Cristalinos: de estrutura atômica ordenada, onde os átomos apresentam um arranjo periódico, ou seja, simetria de translação. *ii)* Amorfos: basicamente caracterizados pela perda desta simetria, ou pela desordem estrutural, mas apresentando ordem de curto alcance. Uma consequência desta desordem é o aparecimento de estados localizados na banda de energia proibida (*gap*). A desordem estrutural tem profunda influência nas propriedades optoeletrônicas. Adicionalmente, nestes semicondutores existem defeitos de coordenação denominados de ligações pendentes que induzem estados profundos no *gap*¹.

Basicamente pode-se dizer que duas importantes descobertas tornaram possível o uso dos semicondutores amorfos, especificamente o silício amorfo (a-Si) em aplicações eletrônicas. A primeira foi a hidrogenação, que reduz consideravelmente a densidade de estados no *gap*, especialmente passivando as ligações pendentes. No a-Si a alta densidade de estados profundos (de $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) limita a dopagem, enquanto que no silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), devido à ação do hidrogênio a densidade diminui até 10^{15} cm^{-3} , valor que viabiliza processos de dopagem. O grupo de W. Paul, usando um sistema *rf-sputtering*, explicou a importância do hidrogênio na passivação das ligações pendentes em semicondutores amorfos².

Posteriormente, em 1975, Spear e LeComber foram os primeiros a conseguir dopar o a-Si:H³. Eles observaram que, adicionando fosfina (PH₃) ou diborana (B₂H₆) junto à silana (SiH₄) na câmara de deposição, ocorriam grandes mudanças nas propriedades de transporte, na energia de ativação da condutividade elétrica e na condutividade à temperatura ambiente dos filmes de a-Si:H. Esta última descoberta aumentou tanto o interesse no a-Si:H, que um ano depois Carlson e Wronski conseguiram construir o primeiro dispositivo amorfo (célula solar amorfa)⁴. Posteriormente, outras aplicações foram dadas, entre elas o transistor de efeito de campo⁵. Grande parte do interesse das pesquisas nos semicondutores amorfos é devida às aplicações destes como filmes finos de grande área como as células solares de a-Si:H. Os custos de manufatura destas células são muito reduzidos quando comparados com células cristalinas, embora sejam de menor eficiência quanto à conversão fotovoltaica¹.

A maioria dos estudos de dopagem em semicondutores amorfos foram realizados no a-Si:H. Em grande parte destes estudos foi utilizada a técnica de glow discharge (GD) e fontes gasosas para a elaboração das amostras. Tradicionalmente, os gases dopantes utilizados foram PH₃, AsH₃ para a dopagem *tipo-n* e B₂H₆ para a dopagem *tipo-p*⁶. Ao contrário do que acontece com o a-Si:H, a dopagem do germânio amorfo hidrogenado (a-Ge:H), tem despertado menor interesse essencialmente devido aos problemas de redução da densidade de estados no *gap* desse material. Atualmente este problema foi parcialmente superado conseguindo-se materiais com uma densidade de estados profundos da ordem de $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Esta melhora da qualidade optoeletrônica aumentou o interesse nas pesquisas de dopagem do a-Ge:H e das ligas de a-Si_{1-x}Ge_x:H que podem ser de grande importância na aplicação de materiais de *gap* variável como as células solares tipo *tandem*. Similarmente ao a-Si:H, muitos estudos de dopagem do a-Ge:H se realizaram usando gases como fontes dopantes, tais como a PH₃ e B₂H₆ e a técnica de deposição de GD⁶. Neste caso, porém, não foi encontrado na literatura nenhum estudo usando o AsH₃ como gás dopante. Estes gases são extremamente perigosos e a sua utilização requer um alto custo de segurança. Uma alternativa é utilizar outras fontes dopantes de menor risco, como fontes sólidas que são de fácil manipulação, as quais são compatíveis com outras técnicas de deposição, como por exemplo, o *rf-sputtering*. Recentemente o grupo de Pesquisas Fotovoltáicas realizou um estudo sistemático da dopagem *tipo-p* do a-Ge:H, pela primeira vez utilizando fontes sólidas de B, Al, Ga e In como dopantes⁷⁻⁹.

Esta tese descreve o estudo da influência da incorporação de impurezas da coluna V da Tabela periódica nas propriedades optoeletrônicas dos filmes de a-Ge:H usando fontes sólidas de P e As como dopantes. Ainda com relação ao estudo da dopagem *tipo-n* do a-Ge:H, achou-se necessário completar o estudo da dopagem com N iniciado no mestrado¹⁰, onde a amônia (NH₃) foi utilizada como fonte dopante. Foi sugerido que a maior desordem apresentada por estas amostras em relação às dopadas usando N₂ deve-se à incorporação de radicais NH e NH₂¹¹. Para confirmar essa hipótese foi necessária a elaboração das ligas de a-Ge(N):H numa faixa de concentrações de nitrogênio ~2-6 at.%; (região pouco explorada), usando NH₃ e N₂ (gases disponíveis, baratos e não tóxicos) como fontes precursoras dos átomos de N. A observação de fenômenos interessantes apresentados por essa série de filmes nos levou a realizar um estudo mais detalhado das mudanças estruturais do a-Ge:H induzidas pelo N. Todos os filmes foram depositados mediante a técnica *rf-sputtering*.

O trabalho foi realizado no Instituto de Física "Gleb Wataghin", no grupo de Pesquisas Fotovoltáicas. Os trabalhos de dopagem com P e As e das ligas de a-Ge(N):H foram desenvolvidos em colaboração com o Prof. David Comedi.

A apresentação do trabalho está distribuída da seguinte forma:

Cap. 2: Descrição de alguns conceitos básicos dos semicondutores amorfos, com ênfase especial nos temas que serão utilizados no restante da tese. Também é descrito o mecanismo de deposição de filmes finos e serão apresentadas algumas técnicas de caracterização que foram utilizadas durante o trabalho de tese.

Os resultados e discussões deste trabalho estão divididos por temas nos capítulos 3 e 4.

Cap. 3: São apresentados os conceitos gerais da dopagem em semicondutores amorfos e, em seguida, os resultados com as respectivas discussões da dopagem do P, As e N.

Cap. 4: Neste capítulo são estudadas as mudanças estruturais do a-Ge:H induzidas pelo N.

Cap. 5: Conclusões e perspectivas deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. R.A. Street, in *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press (1991).
2. A.J. Lewis, G.A.N Connell, W. Paul, J. Pawlik and R. Temkin, AIP Conf. Proc. **20**, 27 (1994).
3. W.E. Spear and P.G. LeComber, Solid State Commun. **17**, 1193 (1975).
4. D.E. Carlson and C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. **28**, 671 (1976).
5. A.J. Snell and K.D. Spear, Appl. Phys. **24**, 357 (1981).
6. M. Stutzmann, D.K. Biegelsen and R.A. Street, Phys. Rev. B **35**, 5666 (1987).
7. F. Fajardo, D. Comedi and I. Chambouleyron, Appl. Phys. Lett. **64**, 3273 (1994).
8. F. Fajardo and I. Chambouleyron, Phys. Rev. B **52**, 4965 (1995).
9. D. Comedi, F. Fajardo, D. Comedi and I. Chambouleyron, Phys. Rev. B **52**, 4974 (1994).
10. R. Campomanes em “*Dopagem do α -Ge:H com nitrogênio usando amônia como gas dopante*”, Tese de Mestrado, UNICAMP (1994).
11. I. Chambouleyron and R. Campomanes, Phys. Rev. B **53**, 12566 (1996).

CAPÍTULO 2

CONCEITOS BÁSICOS, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SEMICONDUTORES AMORFOS.

Neste capítulo apresentamos alguns conceitos básicos que explicam o comportamento dos semicondutores amorfos. Também neste capítulo daremos alguns detalhes sobre a técnica de deposição e os métodos de caracterização usados nos filmes de a-Ge:H (intrínsecos e dopados) e das ligas de a-Ge(N):H. Começaremos nos referindo a algumas características gerais dos semicondutores amorfos e cristalinos.

2.1 Conceitos Gerais dos Semicondutores Amorfos

2.1.1 Estrutura da Rede Amorfa

A diferença fundamental entre um semicondutor cristalino e um semicondutor amorfo é a ausência da ordem de longo alcance^{1,2}. Um cristal ideal é caracterizado pela disposição regular dos átomos ao longo da rede, apresentando ordem de curto e longo alcance³. A ordem de curto alcance refere-se ao ordenamento simétrico de átomos na vizinhança imediata de um átomo considerado, ou seja, cada átomo tem o mesmo número de ligações e estas apresentam os mesmos comprimentos e ângulos de ligação. A ordem de longo alcance é associada à periodicidade ao longo da estrutura do material, ou seja, existe invariância translacional. Sob o ponto de vista teórico, o teorema de Bloch é uma consequência direta da periodicidade e descreve elétrons e buracos por funções de onda, as quais são estendidas no espaço com estados quânticos definidos pelo momento³⁻⁵.

No caso dos semicondutores amorfos, a ausência de uma estrutura atômica ordenada origina a perda da simetria translacional (ou ordem de longo alcance), requerendo-se um tipo diferente de aproximação teórica⁶. Esta falta de simetria da estrutura atômica ou desordem estrutural é devida às variações no comprimento e

ângulo de ligação que influenciam as propriedades ópticas e eletrônicas do material. Não obstante, os semicondutores amorfos apresentam uma ordem de curto alcance nos primeiros átomos vizinhos, ou seja, a estrutura local permanece praticamente igual ao caso cristalino. Outro aspecto importante do semicondutor amorfo é a existência de defeitos de coordenação denominados ligações pendentes (*dangling bonds*)^{1,2}.

A rede amorfa aleatória apresenta a propriedade de incorporar facilmente átomos de diferente coordenação ainda que em pequenas quantidades¹. Ao contrário do que acontece no caso amorfo, numa rede cristalina as impurezas dopantes são forçadas a ter a mesma coordenação que a rede hospedeira. A Figura 2.1 mostra um tipo característico de rede amorfa contendo átomos de coordenação 4, 3 e 1. Além disso, observa-se a presença de defeitos estruturais, as denominadas ligações pendentes (DB).

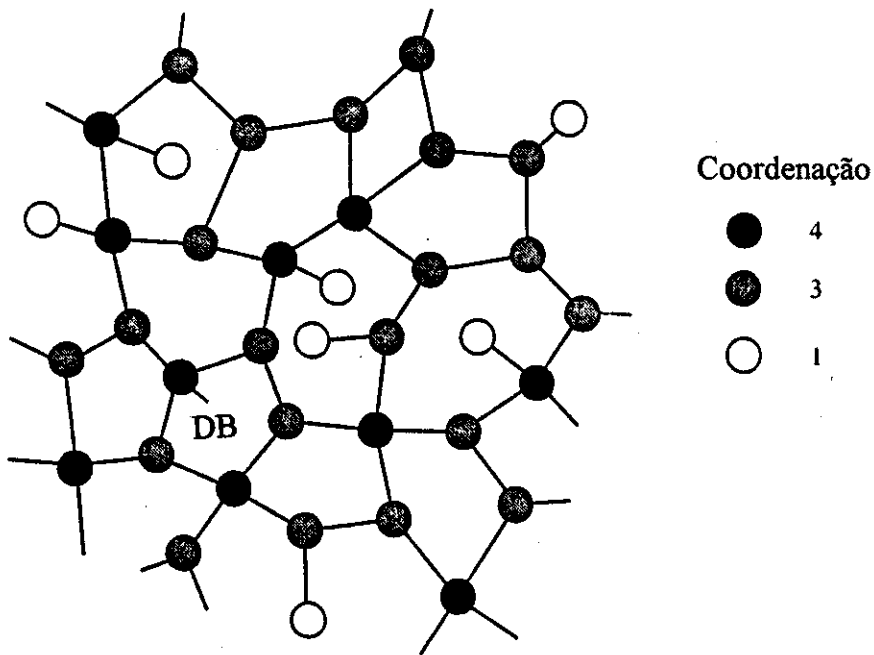


Figura 2.1. Rede amorfa contendo átomos de diferentes coordenações. Observa-se também a presença de defeitos estruturais semelhantes a uma ligação quebrada ou DB.

2.1.2 Estrutura Eletrônica

Nos semicondutores amorfos, a desordem estrutural de longo alcance não permite que a estrutura eletrônica destes semicondutores seja descrita pela relação de dispersão $E-k$, mas sim através da distribuição de estados eletrônicos $N(E)$ ^{1,2}. A Figura

2.2 representa uma comparação entre a densidade de estados eletrônicos dos semicondutores intrínsecos cristalino e amorfo. A preservação da ordem de curto alcance resulta numa estrutura eletrônica do material amorfo similar ao equivalente cristalino. Observa-se que as bordas abruptas nas bandas de energia do cristal são substituídas, no semiconductor amorfo, por caudas de estados localizados dentro do *gap*, as quais têm origem nas variações de comprimento e ângulo das ligações. Estados eletrônicos profundos dentro do *gap* surgem devido aos defeitos de coordenação, as ligações pendentes^{1,2}.

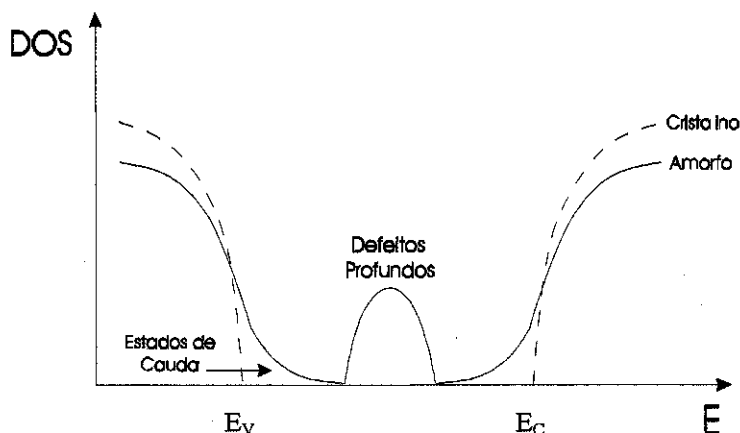


Figura 2.2. Esquema da distribuição da densidade de estados (*density of states*, DOS) de semicondutores cristalino (pontilhadas) e amorfo (cheias). Observa-se que a diferença principal entre estes semicondutores é a presença de estados localizados no semiconductor amorfo (caudas das bandas e estados profundos), sendo que as bordas de mobilidade de valência e condução E_V e E_C respectivamente, separam os estados estendidos dos estados localizados.

A importância da incorporação do hidrogênio nos semicondutores amorfos é que este reduz a densidade de ligações fracas e a densidade de estados profundos no *gap* (densidade de defeitos), pela passivação das ligações pendentes^{1,7}. Esta diminuição da densidade de defeitos permite, entre outros, o estudo da dopagem e é importante para aplicações tecnológicas.

Os semicondutores (e isolantes) cristalinos possuem um *gap* que separa os estados de valência ocupados dos estados de condução vazios (Para $T = 0$ K). No entanto, nos semicondutores amorfos, devido à presença de estados localizados, a idéia de *gap* teve de ser revista^{1,8} (usualmente se fala de *gap* óptico definindo-o a partir da

probabilidade de transições de natureza óptica). Por isso é comum dizer que os semicondutores amorfos possuem um *pseudo-gap*. Uma vez esclarecida esta diferença, usaremos no que segue indistintamente a palavra *gap* tanto para os semicondutores cristalinos como para os amorfos.

Sintetizando, os três principais aspectos dos semicondutores amorfos são: a presença da ordem de curto alcance, a ausência de invariância translacional e a existência de ligações pendentes. Por outro lado, a desordem estrutural influencia as propriedades eletrônicas alargando a distribuição de estados eletrônicos, formando estados localizados de cauda, reduzindo significativamente a mobilidade dos portadores e provocando a quebra da conservação do momento nas transições eletrônicas.

2.2. Preparação de Filmes Finos

2.2.1 Processo *sputtering*, Técnicas *dc*, *rf* e *co-sputtering*

Sputtering é um fenômeno através do qual o material de um alvo sólido é removido, predominantemente na forma atômica, devido ao bombardeamento de íons de alta energia de um gás (preferencialmente gases nobres : Ne, Ar, Xe, etc.). Uma forma de energizar estes íons formados por um plasma é por meio de um campo elétrico. Parte do material pulverizado do alvo irá então condensar-se na superfície do substrato formando um filme fino. Quando os íons energéticos de um gás inerte atingem um alvo, estes podem desencadear uma série de processos. Os diferentes processos que podem ocorrer devido a interação dos íons com a superfície do alvo são⁹:

- a) O íon pode ser refletido, sendo provavelmente neutralizado no processo.
- b) O impacto do íon pode causar no alvo a ejeção de um elétron denominado elétron secundário.
- c) O íon pode ser implantado no alvo.
- d) O impacto do íon pode ser também responsável por alguns rearranjos estruturais no alvo (vacâncias, mudança de estequiometria, etc).
- e) O impacto do íon pode produzir uma série de colisões entre átomos do alvo, possivelmente causando a ejeção de um desses átomos. Este processo de ejeção é conhecido como *sputtering*.

Pode-se caracterizar quantitativamente o processo de *sputtering* por um parâmetro denominado "*sputtering yield*", *Y*, definido como o número de átomos

ejetados da superfície de um alvo por um íon incidente. Y depende dos detalhes de transferência de momento entre os íons incidentes e os átomos do alvo, tais como :i) ângulo de incidência, energia e natureza química do íon incidente¹⁰ e ii) composição química e natureza cristalina do alvo. Maiores detalhes deste tema encontram-se nas refs. 9 e 10.

Agora descreveremos qualitativamente os sistemas *dc-sputtering* e *rf-sputtering*. Um sistema *dc-sputtering* é basicamente composto de dois eletrodos paralelos imersos numa atmosfera de um gás inerte (Ar). O alvo colocado sobre o cátodo (mantido a um potencial negativo) é bombardeado pelos íons formados pelo plasma. Os substratos colocados no ânodo (aterrado) a poucos centímetros do cátodo são bombardeados principalmente pelos elétrons, que no caminho ao ânodo colidem com os átomos gerando íons e elétrons que é de importância para a sustentação do plasma. O sistema *dc-sputtering* apresenta algumas limitações que são, principalmente⁹: i) baixa taxa de deposição, ii) baixa eficiência, apenas 1% da potência empregada é convertida na ejeção de partículas do alvo e iii) não é aplicável para alvos isolantes, uma vez que a superfície desse eletrodo irá carregar-se.

A técnica *rf-sputtering* utiliza uma fonte de voltagem alternada a altas frequências, usualmente na faixa de MHz. Uma descarga em rádio frequência (rf) torna mais eficiente a ionização por impacto de elétrons, já que as pressões de operação podem ser estendidas abaixo de 1 mtorr^{9,10}. A aplicação deste sistema se faz necessário quando utiliza-se um alvo isolante. Se fizéssemos isto num sistema de *dc-sputtering*, a superfície do eletrodo depositado assumiria um potencial tal que o fluxo de íons e elétrons tornar-se-ia igual, independentemente do potencial aplicado nos eletrodos antes de se formar o filme. Estes íons e elétrons recombinaem-se na superfície do eletrodo impedindo a continuação do processo⁹.

Sputtering reativo ocorre quando inclui-se um gás reativo (H_2 , O_2 , N_2 , NH_3 , PH_3 , AsH_3 , etc) na câmara de deposição⁹. Assim, na câmara, teremos basicamente uma atmosfera dada pela mistura gás reativo + gás inerte. Uma questão diz respeito à região onde o composto é sintetizado (no alvo, no substrato, ou no plasma). Reações no plasma são desprezadas devido à pouca chance de os íons serem neutralizados. O calor liberado na reação química não pode ser dissipado numa colisão de dois corpos. Assim a conservação simultânea de energia e momento implica que a reação ocorra numa superfície, a do substrato ou a do alvo. Adicionalmente, tem sido observada remoção química do alvo de c-Si induzida pelo plasma (atmosfera de $Ar+H_2$) na fabricação de filmes tanto cristalinos¹¹ quanto amorfos¹².

O método por *co-sputtering* refere-se a pulverização simultânea de dois alvos num mesmo eletrodo (cátodo polarizado). No presente estudo, para a elaboração de filmes de a-Ge:H dopados, foram colocados pequenos pedaços de impurezas sólidas de dopante de fósforo (arsênio) acima do alvo de c-Ge, como mostra a Figura 2.3.

Referente ao sistema *glow discharge*, podemos dizer que a diferença principal em relação ao sistema *sputtering* é que somente são utilizados gases e que seu processo é menos energético^{9,10}.

2.2.2 Otimização de Filmes a-Semicondutores, Características da Deposição

Diversas técnicas de deposição têm sido utilizadas para o crescimento de filmes finos de semicondutores amorfos. Entre as principais destacam-se as técnicas de *glow discharge* e *rf-sputtering*^{1,13}. No método *glow discharge*, os filmes de a-Si:H e a-Ge:H são formados principalmente pela decomposição de SiH₄ e de GeH₄, respectivamente. Muitas das características do filme de a-Si:H e a-Ge:H dependem do método de deposição e das condições de deposição utilizadas. A otimização destes materiais de qualidade eletrônica consegue-se com parâmetros apropriados (controláveis) de deposição. Para isto, as amostras são preparadas variando-se um parâmetro por vez e mantendo-se os outros constantes permitindo assim, um maior controle sobre as características das amostras. Atualmente consegue-se depositar filmes de a-Si:H de boa qualidade usando a técnica de *glow discharge* quando estes são crescidos no ânodo. No entanto, para o caso de filmes de a-Ge:H os melhores filmes conseguidos até agora foram elaborados em sistemas *rf-sputtering*¹⁴ e em sistemas *glow discharge*¹⁵, neste último o filme é crescido no cátodo (eletrodo polarizado). Para ambas as situações, encontra-se que o efeito do bombardeamento por espécies ionizadas pode ter alguns efeitos benéficos, fato ainda pouco entendido, podendo ser responsável pela eliminação das ligações fracas e densificação do material¹⁶.

Todos os filmes estudados no presente trabalho foram crescidos em um sistema de deposição *rf-sputtering* - modelo comercial Leybold Z400. Na Figura 2.3 apresenta-se um desenho do sistema *rf-sputtering* utilizado. Antes do início de cada deposição, a câmara de crescimento foi evacuada por meio de uma bomba mecânica em série a uma bomba turbo-molecular até atingir uma pressão base de 5×10^{-7} mbar com uso de nitrogênio líquido no dedo frio da câmara (N_{2-L}). Paralelamente ao vácuo, os substratos foram aquecidos à temperatura de deposição (T_d = 180 °C, para o caso dos filmes dopados com P e As) e se fez *baking* ligando fitas de aquecimento que

cobrem a parte externa da câmara para, assim, eliminar os gases absorvidos nas paredes internas. Após o *baking*, injetou-se os gases a serem utilizados. Tanto o hidrogênio (H_2) como o argônio (Ar) foram utilizados para a elaboração de todos os filmes. Os gases de N_2 e NH_3 foram utilizados para a elaboração das ligas de a-Ge(N):H (maiores detalhes da deposição destes materiais encontram-se no Capítulo 4).

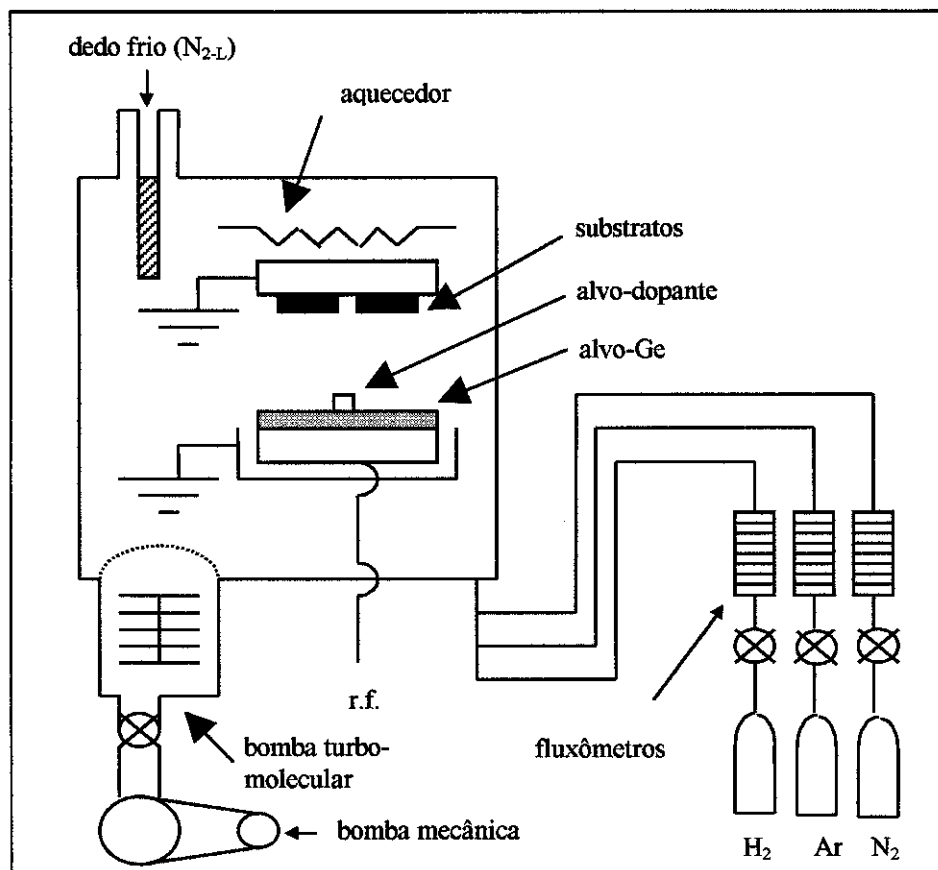


Figura 2.3: Esquema de um sistema de deposição *rf-sputtering*. Como alvo dopante foram utilizados fontes sólidas de fósforo (P) e de arsênio (As).

O hidrogênio foi injetado a um fluxo e uma pressão parcial de 14 sccm (*standard cubic centimeter per minute*) e de 1.5×10^{-3} mbar, respectivamente. Em seguida, foi introduzido o argônio, de maneira que a pressão total fosse de 15×10^{-3} mbar. Estas pressões foram as mesmas para a elaboração de todos os filmes. Depois gera-se o plasma, sendo a tensão de autopolarização no alvo de -640 volts. Todos os parâmetros

de deposição indicados foram mantidos constantes, exceto (no caso dos filmes dopados com P e As) pela relação da área dos pedaços da fonte sólida (A_P ou A_{As}) à área do alvo de Ge ($A_{Ge} = 46.5 \text{ cm}^2$).

2.3 Caracterização de Filmes Finos

2.3.1 Caracterização Elétrica.

2.3.1.1 Introdução

O transporte de portadores nos semicondutores é uma das propriedades mais estudadas devido às aplicações tecnológicas. Devido à desordem topológica, o transporte eletrônico nos semicondutores amorfos ainda é pouco entendido.

O estudo das propriedades de transporte dos materiais cristalinos é baseado na descrição da *equação de transporte de Boltzmann*⁴. Nesta descrição supõe-se um elétron de massa efetiva m^* movimentando-se livremente no sólido sob a influência de um campo elétrico aplicado e que tal movimento somente é atenuado pelas interações com as vibrações de rede (emissão e/ou absorção de fônons). A natureza dos processos de espalhamento dos elétrons pela rede determina a resposta do sistema à perturbação. Esta resposta é caracterizada pelos tempos de relaxação e de colisão. As colisões são consideradas como processos instantâneos ou quase-instantâneos, isto é, o tempo de interação deve ser muito pequeno quando comparado com o tempo de relaxação. Isso significa um fraco acoplamento elétron-fônon, o qual perturba levemente as ondas planas dos elétrons quase-livres de modo que suas contribuições ao estado fundamental sejam pequenas e possam ser tratadas por teoria de perturbações⁴. O modelo falha, por exemplo, quando o livre caminho médio entre colisões é comparável com a constante de rede (situação típica em materiais amorfos), de modo que a equação de transporte de Boltzmann não é mais aplicável, fazendo-se necessária uma formulação mais geral. Esta formulação foi desenvolvida no formalismo de Função Resposta Linear por Ryogo Kubo e sua importância está em ser o ponto de partida para o cálculo da condutividade^{4,17}. Devido à complexidade desta formulação, Greenwood desenvolveu uma forma simplificada para descrever os estados eletrônicos localizados e delocalizados em sistemas desordenados. A condutividade total pode ser expressa como uma integral sobre a condutividade diferencial ($\sigma(E)$), considerada dentro de um pequeno intervalo de energia $E + dE$)^{4,17}:

$$\sigma = - \int \sigma(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE \quad (2.1)$$

A equação 2.1 é a expressão usual da formulação de Kubo-Greenwood. Nesta aproximação, a condutividade diferencial pode-se expressar na forma:

$$\sigma(E) = e k_B T N(E) \mu(E) \quad (2.2)$$

onde $\mu(E)$ é a mobilidade do portador (elétron ou buraco), e é a carga do elétron, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta (K). Logo, as contribuições à condutividade devem ser consideradas sobre a densidade de estados $N(E)$ (dentro de um dado intervalo de energias)

Usando a distribuição de Fermi-Dirac, $f_0(E, T) = 1 / [1 + \exp (E - E_F) / kT]$, temos:

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} = -f_0 [1 - f_0] / k_B T \approx -\frac{f_0}{k_B T} \quad (2.3)$$

substituindo as equações (2.2) e (2.3) na equação (2.1), obtemos:

$$\sigma(T) = e \int N(E) \mu(E) f_0(E, T) dE \quad (2.4)$$

2.3.1.2 Medidas de Condutividade-*dc* em Função da Temperatura

As medidas de condutividade *dc* no escuro foram geralmente feitas na faixa de 150-400 K em filmes crescidos sobre substratos de vidro *Corning Glass 7059* com contatos coplanares de cromo. Em todas as situações o comportamento ôhmico foi verificado. Para cada filme foi aplicada uma tensão diferente começando em 100 volts para o filme intrínseco e indo até 5 volts para o filme mais dopado (filme menos resistivo). As amostras são colocadas num criostato e pré-aquecidas até 400 K, temperatura na qual são mantidas durante 10 minutos, a fim de eliminar o vapor de água aderido na superfície.

Para o aquecimento e resfriamento do sistema, são utilizados uma fonte Keithley 228A e nitrogênio líquido, respectivamente. A taxa de variação da temperatura foi, em todos os casos, de 3 K/min. e não se observou diferença entre as medidas de condutividade nos ciclos de aquecimento e resfriamento. A temperatura foi medida

com um termopar de cobre-constantan conectado em série a um medidor Keithley Scanner 199. Todo o equipamento está interfaceado com um computador que controla o processo. Destas medidas obtiveram-se informações como: a energia de ativação (E_a), o fator pré-exponencial (σ_0) assim como também puderam ser identificados os possíveis tipos de mecanismos de transporte.

2.3.1.3 Mecanismos de Transporte

As principais características do modelo da estrutura de bandas para os semicondutores amorfos são a existência de caudas de estados localizados nas extremidades das bandas de valência e condução, assim como uma banda de estados localizados em torno do meio do gap. Isto provoca que o transporte de portadores sejam basicamente em três caminhos de condução¹⁸. Estes caminhos, ou melhor, mecanismos de transporte de portadores são: (1) transporte termicamente ativado entre estados estendidos, (2) transporte termicamente ativado assistido por fônons (*near neighbor hopping*-NNH) nos estados de cauda e, (3) transporte por *hopping* em torno do nível de Fermi (*variable range hopping*-VRH). A Figura 2.4 apresenta um esquema dos referidos mecanismos de transporte.

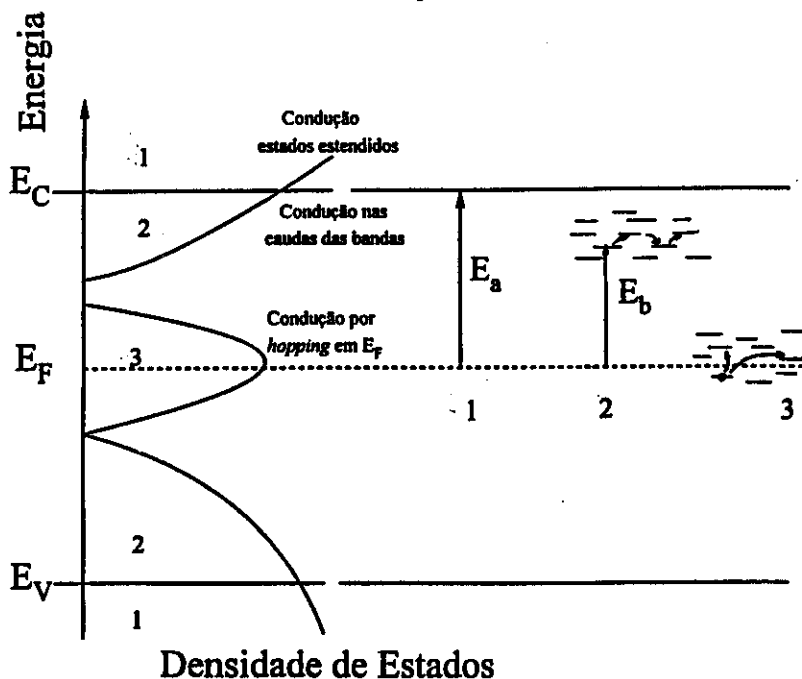


Figura 2.4: Esquema dos três processos de condução nos semicondutores amorfos: (1) condução nos estados estendidos (valência e condução); (2) *hopping* termicamente ativado nos estados de cauda (valência e condução) e (3) *hopping* entre estados em torno do nível de Fermi.

(1) *Transporte termicamente ativado entre estados estendidos*

Este mecanismo de transporte dá-se através da condução de portadores entre estados estendidos com mobilidade muito maior que a dos estados localizados no interior do *gap*. Em geral, a integral (2.4) contém contribuições do transporte tanto de elétrons acima do nível de Fermi E_F quanto de buracos abaixo de E_F . Para situações em que a condutividade se dá a energias bastante diferentes de E_F por um único tipo de portador ($E - E_F \gg k_B T$), a estatística de Maxwell-Boltzmann pode ser aplicada¹⁷⁻¹⁹:

$$\sigma(T) = e \int N(E) \mu(E) \exp \left[-\frac{(E - E_F)}{k_B T} \right] dE \quad (2.5)$$

Considerando desta vez a condução somente de elétrons e de acordo com o critério de Mott¹⁹ onde a mobilidade cai abruptamente no valor crítico de energia E_C , a condução nos estados estendidos é dada por:

$$\sigma_1(T) = \frac{1}{k_B T} \int_{E_C}^{\infty} \sigma(E, T) \exp \left[-\frac{(E - E_F)}{k_B T} \right] dE \quad (2.6)$$

com $\sigma(E, T) = e k_B T N(E) \mu(E)$. A resolução desta integral é complicada devido ao desconhecimento de $N(E)$ e $\mu(E)$. Assumindo-se que tanto a densidade de estados quanto a mobilidade sejam constantes em relação à energia ($N(E) = N(E_C)$ e $\mu(E) = \langle \mu(E_C) \rangle \propto 1/k_B T$)¹⁷⁻¹⁹, temos que ao integrar (2.6) a condutividade toma a forma:

$$\sigma_1(T) = \sigma_0(T) \exp \left[-\left(\frac{E_C - E_F}{k_B T} \right) \right] \quad (2.7)$$

A energia de ativação (E_a) é definida como a separação energética (à $T=0$ K) entre o nível de Fermi e a borda de mobilidade da banda de condução, $E_a = (E_C - E_F)_0$, e que caracteriza o mecanismo de transporte de portadores termicamente ativados. E_a pode ser utilizada para identificar E_F . Logo, a equação (2.7) resulta em:

$$\sigma_1(T) = \sigma_0 \exp [-E_a / kT] \quad (2.8)$$

sendo, σ_0 representa o chamado fator pré-exponencial (ainda objeto de longas e não conclusivas discussões a respeito de seu real significado)^{1,18,19}. A condução é dada por ativação térmica dos elétrons de E_F para a borda de mobilidade da banda de condução E_C . Esta condução é predominante a altas temperaturas. Na figura 2.5 mostra-se uma curva típica da condutividade em função do inverso da temperatura para um filme intrínseco de a-Ge:H, onde verifica-se claramente o presente mecanismo de condução.

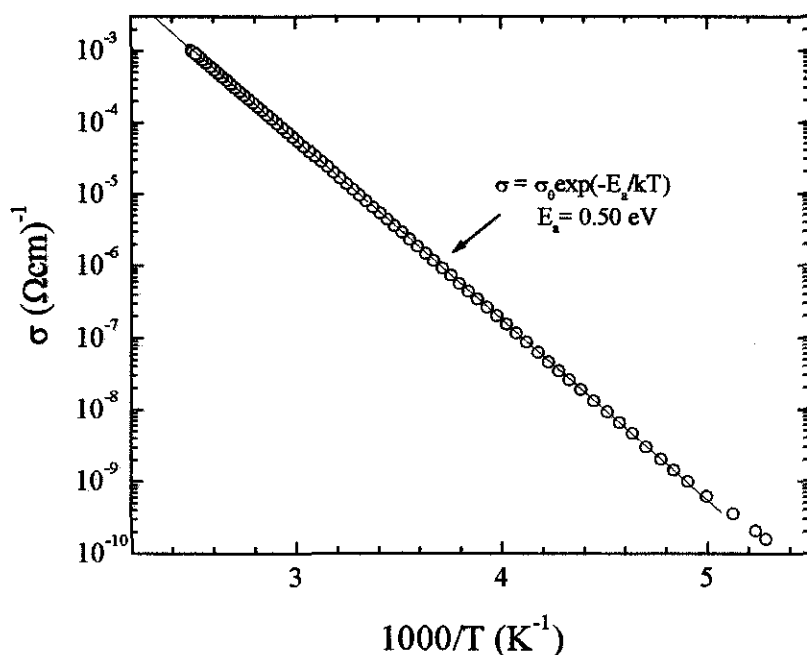


Figura 2.5: Condutividade em função do inverso da temperatura para um filme intrínseco de a-Ge:H.

Transporte por Hopping nos Estados Localizados

Na região de estados localizados, os portadores (elétrons ou buracos) não podem conduzir a 0 K. Entretanto à $T \neq 0 \text{ K}$, a condução pode ocorrer por *hopping* (tunelamento entre estados localizados assistido por fônons)^{1,19}. Existem dois mecanismos de condução por hopping através dos estados localizados, os chamados *Near Neighbour Hopping* (NNH) e *Variable Range Hopping* (VRH). É importante assinalar que a probabilidade de transição ω_{ij} de um elétron de passar de um estado localizado de energia E_i a outro de maior energia E_j depende tanto da distância $R=$

$|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|$ como da diferença de energia W , entre ambos os estados. Assim temos que ω_{ij} é dada por^{1,4,19}:

$$\omega_{ij} = \omega_0 \exp\left(-\frac{2R}{R_0} - \frac{W}{k_B T}\right) \quad (2.9)$$

onde, $W = E_j - E_i > 0$ é a energia entregue pelo fônon, R_0 é o comprimento de localização (a mesma para os dois estados), $\omega_0 \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ é a frequência de fônons. Numa transição o elétron atravessa uma distância R por tunelamento. O fator que determina a probabilidade de tunelamento é a superposição das funções de onda dos dois estados. A seguir será analisada brevemente a dependência da condutividade por hopping com a temperatura, de utilidade para o presente estudo.

(2) *Transporte Termicamente Ativado Assistido por Fônons (NNH)*

Este mecanismo dá-se em uma determinada faixa de temperaturas, onde existem fônons de energia W^0 (energia média entre estados adjacentes) suficientes para permitir a ocorrência do processo hopping entre estados vizinhos separados por uma distância R^0 (separação média entre estados vizinhos). Se as transições ocorrem entre as energias E_i e E_j , acima de E_F (na região dos estados de cauda, por exemplo), a condutividade é termicamente ativada e é dada por^{4,19}:

$$\sigma_2(T) = \sigma_{01}(T) \exp\left[-\left(\frac{E_i - E_F + W^0}{k_B T}\right)\right] \quad (2.10)$$

Onde E_i é a energia média do caminho de condução nos estados de cauda. O prefator σ_{01} é menor que σ_0 e depende da densidade de estados e da superposição das funções de onda.

(3) *Transporte por Hopping em Torno do Nível de Fermi (VRH)*

A temperaturas muito baixas o elétron tem que tunelar para estados mais distantes ($R > R^0$) e cujas diferenças de energia em relação ao estado inicial sejam menores ($W < W^0$)^{4,19}. A distância mais provável e a diferença de energia podem ser facilmente calculadas. Considerando um estado (R_i, E_i) em torno do nível de Fermi, o número de estados existentes dentro de uma esfera de raio R (centrado em R_i) com uma energia $E_i + W$ é dada por $(4\pi/3)R^3 N(E_F)W$. Encontra-se um estado para

$W = [(4\pi/3)R^3 N(E_F)]^{-1}$. Tomando em conta esta dependência de W com R , existirá portanto uma distância ótima que maximize a expressão $2R/R_0 + W/K_B T$. Isto ocorre para $R = [9R_0/8\pi k_B T N(E_F)]^{1/4}$, onde $N(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi. Logo a contribuição à condutividade total devido ao hopping nos estados em torno do E_F é dada pela relação de Mott^{1,17,19,20}:

$$\sigma_3(T) = \sigma_{02} \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (2.11)$$

sendo, $T_0 = 16.1/ R_0^3 k_B N(E_F)$ e a partir deste valor pode-se estimar $N(E_F)$ considerando tipicamente um comprimento de localização $\sim 10 \text{ \AA}$. Este comportamento da condutividade geralmente é observado em a-semicondutores não hidrogenados que apresentam uma alta densidade de defeitos ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)^{17,21}. A Figura 3.8 (Cap. 3) ilustra este mecanismo de condução para os filmes de a-Ge:H altamente dopados com P.

2.3.2 Caracterização Óptica

2.3.2.1 Introdução

Todos os semicondutores, amorfos ou cristalinos, apresentam uma borda de absorção. Nessa borda, o coeficiente de absorção óptica aumenta várias ordens de grandeza em uma faixa estreita de energias do fóton, definindo-se assim o gap óptico para as transições entre as bandas de valência e condução. A magnitude do gap é um parâmetro crítico para muitas aplicações ópticas. Ocorrem também algumas transições envolvendo estados localizados (estados localizados - estados estendidos, ou vice-versa). O coeficiente de absorção depende de ambas densidades de estados correspondentes às bandas de valência (estados iniciais) e de condução (estados finais) e do elemento de matriz dipolar $R(\omega)$ ¹. As transições ópticas são definidas em termos da função dielétrica complexa $\epsilon = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. Da parte imaginária obtém-se o coeficiente de absorção.

$$\alpha(\omega) = 2\pi\epsilon_2(\omega)/n\lambda \quad (2.12)$$

Nos semicondutores amorfos, o vetor de onda k não é um bom número quântico e por isso as regras de seleção da conservação de k são relaxadas. Portanto, transições

permitidas ocorrem entre quaisquer dois estados que se superpõem no espaço real para o qual deve-se conservar a energia. Como conseqüências da perda da conservação do vetor de onda $\mathbf{k}$ tem-se que: *i*) as bandas de energia não mais são descritas pela relação de dispersão $E-\mathbf{k}$, mas sim através da distribuição de estados $N(E)$, *ii*) a remoção das estreitas e bem definidas bordas das bandas e das singularidades de van Hove, características do caso cristalino. Logo a parte imaginária da constante dielétrica é dada¹:

$$\varepsilon_2(\omega) = 4\pi^2 e^2 \left(\frac{2}{VN_0} \right) R^2(\hbar\omega) \int N_v(E) N_c(E + \hbar\omega) dE \quad (2.13)$$

onde, a integral é a ‘densidade conjunta de estados’, N_0 é o número total de estados da banda de valência para o volume iluminado (V) da amostra, $R^2(\omega)$ é a média do quadrado normalizado do elemento de matriz sobre todas as transições separadas por $\hbar\omega$. $R(\omega)$ é independente de $\mathbf{k}$ mas varia com $\hbar\omega$ ($h\nu$).

Para uma melhor compreensão, apresentamos, como exemplo na figura 2.6 uma típica curva do coeficiente de absorção “ α ” em função da energia para um filme de a-Si:H (a-Ge:H). Neste tipo de curva se encontram basicamente três regiões distintas indicadas por A, B e C, que correspondem a²²:

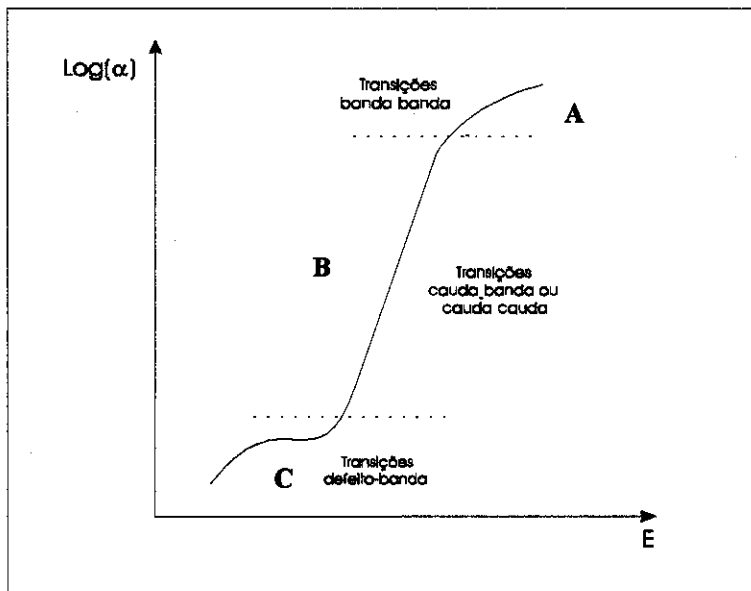


Figura 2.6. Curva típica do coeficiente de absorção α em função da energia do fóton incidente para um filme típico de a-Si:H (a-Ge:H).

- i) Região A.- envolve transições eletrônicas entre estados estendidos (banda a banda) com energias maiores ou iguais ao *gap*, para $\alpha > 10^3 \text{ cm}^{-1}$.
- ii) Região B.- ou região de energias intermediárias, que corresponde a transições eletrônicas entre estados de cauda-cauda, caudas-estados estendidos (e vice-versa), onde α apresenta uma dependência exponencial com respeito à energia do fóton.
- iii) Região C.- ou região de absorção subgap, associada principalmente as transições eletrônicas entre estados profundos no gap (defeitos, impurezas) e os estados estendidos.

2.3.2.2 Espectroscopia de transmissão óptica na faixa do infravermelho próximo e visível (NIR-VIS).

Nestas medidas foram usados filmes depositados sobre substratos de Corning Glass 7059. As medidas foram feitas na faixa de 700 a 2500 nm em um espectrofotômetro Perkin Elmer $\lambda 9$. Os dados de transmissão foram avaliados usando o modelo de Swanepoel²³ para a determinação do coeficiente de absorção, espessura do filme e índice de refração.

A figura 2.7.a mostra os dados de transmissão óptica em função do comprimento de onda de um filme intrínseco de a-Ge:H. Observa-se uma queda da transmitância para comprimentos de onda menores que $\lambda = 1000 \text{ nm}$, região onde ocorre uma forte absorção. Utilizou-se o modelo de Tauc²⁴ para calcular o *gap*. Este modelo é uma simplificação da equação (2.13), a qual consiste em considerar a aproximação de bandas parabólicas e a constância de $R^2(\omega)$ com ω . Logo o *gap* óptico E_g (ou *gap* de Tauc) é obtido fazendo uma extrapolação da seguinte relação:

$$(\alpha hv)^{1/2} = B^{1/2}(hv - E_g) \quad (2.14)$$

Sendo n : índice de refração, $h\nu$: energia do fóton incidente e $B^{1/2}$ um parâmetro que inclui informações relativas à convolução dos estados de valência e condução e do elemento de matriz das transições ópticas, o qual reflete o relaxamento das regras de seleção e da correlação espacial induzida pela desordem com as transições ópticas entre as bandas de valência e de condução²⁵.

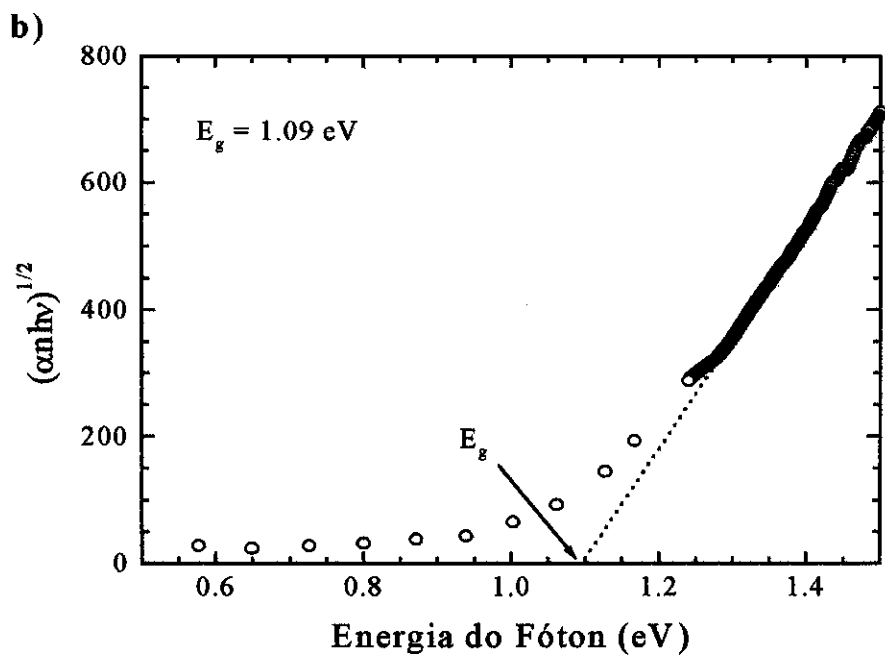
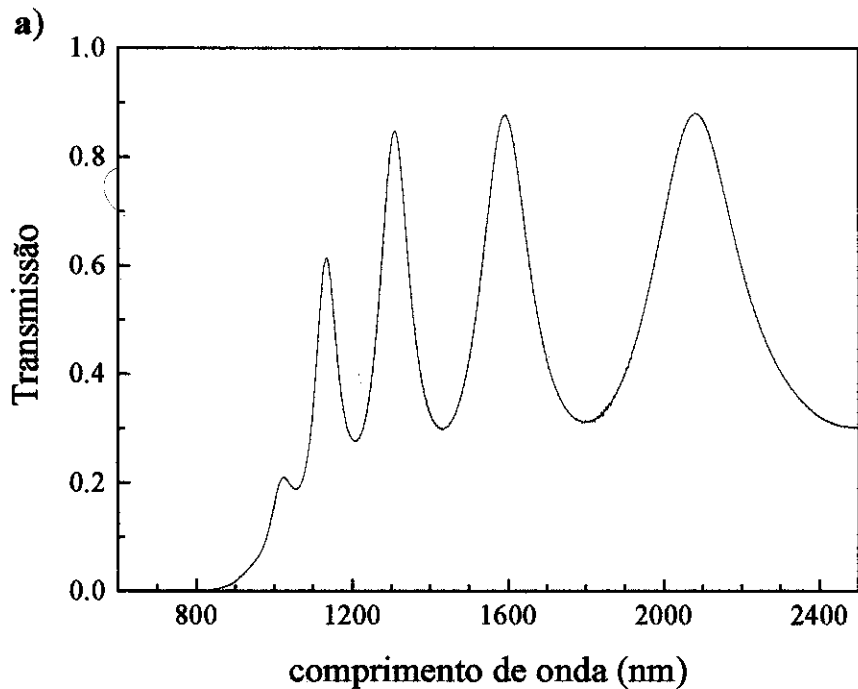


Figura 2.7: Transmissão óptica em função do comprimento de onda (a), determinação do *gap* segundo o método de Tauc, para o filme intrínseco de a-Ge:H (b).

A figura 2.7.b mostra o ajuste para a determinação do *gap* de Tauc de um filme intrínseco de a-Ge:H. Outro parâmetro determinado é a energia E_{04} (que é uma medida direta e não o resultado de uma extrapolação como E_g), definida como a energia do fóton incidente correspondente a uma absorção $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

2.3.2.3 Medidas de PDS (*Photothermal Deflection Spectroscopy*)

Esta técnica é utilizada para a medição de baixos coeficientes de absorção $\sim \alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$, correspondentes às regiões B e C, energias intermediárias e subgap, respectivamente. As medidas de PDS foram realizadas nos filmes de a-Ge:H crescidos sobre substratos de Corning Glass 7059, na faixa de energias de 0.65 a 1.3 eV. A figura 2.8.a apresenta um esquema da montagem do PDS.

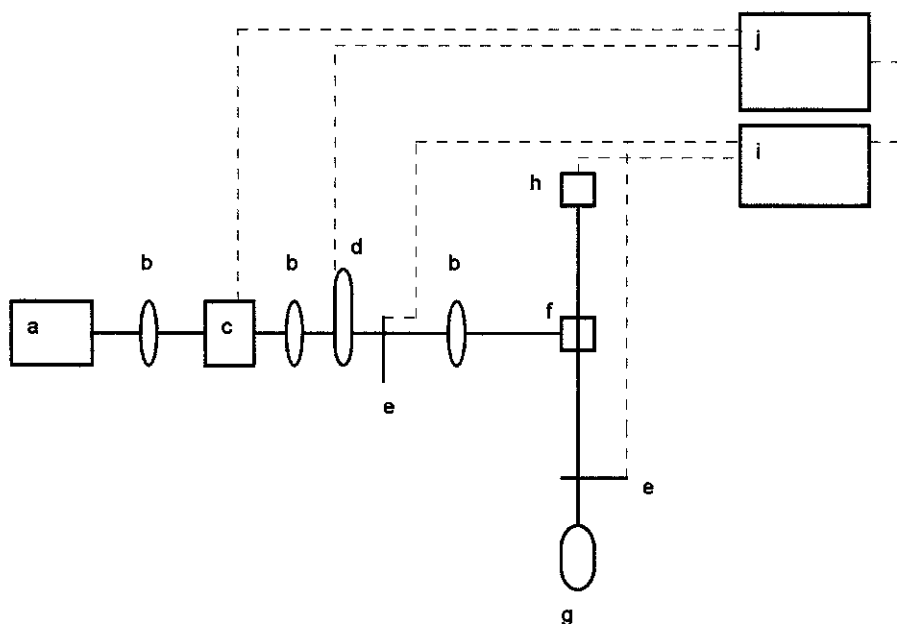


Figura 2.8.a. Esquema da montagem do PDS: a) Lâmpada halógena, b) Lentes, c) Monocromador, d) Roda de filtros "low-pass" para ordens superiores à primeira, e) Choppers f) Câmara de CCl_4 com amostra inserida, g) Laser de He-Ne h) Detetor de posição, i) Lock-in e j) Microcomputador.

O princípio da técnica de PDS²⁶ é ilustrado na figura 2.8.b. Um feixe de luz monocromática Z, chopeado, penetra o meio líquido 0 (não absorvente e com uma

grande dependência do índice de refração com a temperatura), atravessa o meio 1 (filme), e propaga-se para o meio 2 (substrato não absorvente). Parte da energia dissipada do filme (1) difunde-se para o meio 0, estabelecendo uma certa distribuição de temperatura $T(x,y,z)$, e conseqüentemente uma distribuição no índice de refração $n(T)$. O gradiente de n , é utilizado então para defletir um feixe de laser, X , por um ângulo $\Delta\phi$. Este $\Delta\phi$ é determinado pelo detetor de posição.

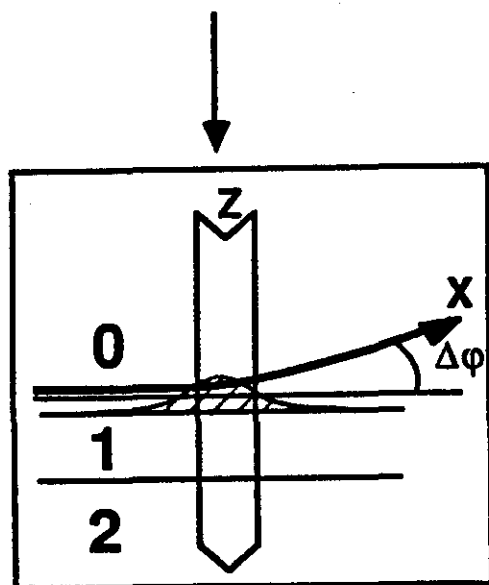


Fig. 2.8.b. Esquema da configuração geométrica do feixe monocromático "Z" e o feixe de laser He-Ne "X" nas diferentes regiões. O meio 0 é CCl_4 , o meio 1 o filme, e o meio 2 o substrato.

Os dados de PDS foram avaliados para a determinação do parâmetro de Urbach²⁷ (E_0) a partir do coeficiente de absorção na região exponencial (B), previamente a contribuição da absorção subgap (região C) é subtraído da absorção total. Logo, α é dada por^{1,22,26,.}

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu/E_0) \quad (2.15)$$

E_0 é geralmente atribuído à desordem topológica do material associada a ligações fracas as quais são resultado de variações no ângulo e comprimento de ligação.

A densidade de defeitos (N_D) pode ser calculada a partir das medidas de ESR (*Electron Spin Resonance*)^{1,28}. N_D também pode ser calculado através de um método

empírico, o qual usa uma calibração do coeficiente de absorção na região subgap (a uma energia específica do fóton) com a densidade de spins medidos por ESR. A calibração foi realizada em amostras de a-Ge:H²⁹, antes e após diversos tratamentos térmicos, encontrando-se uma relação linear entre α em $h\nu = 0.7$ eV ($\alpha_{0.7}$) e a densidade de defeitos, dada pela equação (2.16). Usaremos esta relação para determinar a densidade de defeitos N_D nos filmes aqui estudados.

$$N_D = (9 \pm 2) \times 10^{15} \alpha_{0.7} \text{ (cm}^{-3}\text{)} \quad (2.16)$$

2.3.3 Caracterização estrutural

2.3.3.1 Introdução

Nos semicondutores amorfos a desordem estrutural influencia a estrutura eletrônica. Variações nas propriedades optoeletrônicas podem ser provocadas por pequenas modificações da disposição atômica, por isso a análise estrutural é de muita importância. Nos semicondutores amorfos, o estudo das vibrações dipolares ou de rede é favorecida pela ausência da simetria translacional, juntamente com a existência da ordem de curto alcance, o que torna possível a observação de praticamente todos os modos vibracionais, inclusive aqueles proibidos nos semicondutores cristalinos¹. Dentre as principais técnicas usadas para o estudo estrutural encontram-se a espectroscopia infravermelho (IR)³⁰ e o espalhamento Raman^{30,31}.

2.3.3.2 Espectroscopia no infravermelho (IR)

Utilizou-se a espectroscopia no infravermelho para caracterizar os filmes dopados de a-Ge:H e as ligas de a-Ge(N):H. As medidas de transmissão IR foram realizadas em filmes crescidos sobre substratos de silício policristalino (p-Si), os quais possuem uma transmitância de aproximadamente 51% para números de onda na faixa de 200 a 4000 cm^{-1} e apresentam uma banda de absorção em torno de 600 cm^{-1} .

As medidas de transmissão IR, tanto dos filmes dopados quanto das ligas de nitrogênio, foram feitas na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} nos espectrofotômetros do tipo *Fourier Transform Infra-Red* (FTIR) da Perkin Elmer e da Nicolet, respectivamente. Após a conversão dos dados de transmitância para coeficiente de absorção, α , são determinadas a área integrada, a posição e a largura a meia altura das bandas de absorção correspondentes aos modos vibracionais das ligações Ge-H, N-H e N-H₂, as

duas últimas ligações encontradas nas ligas germânio-nitrogênio. A área integrada³² é definida como a integral sobre a banda de absorção em consideração e é dada por:

$$A_{banda} = \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.17)$$

As bandas de absorção típicas observadas em todos os filmes são as correspondentes aos modos de vibração *wagging* ($\sim 570 \text{ cm}^{-1}$) e *stretching* ($\sim 1900 \text{ cm}^{-1}$) da ligação Ge-H. A figura 2.9 mostra a curva do coeficiente de absorção em função do número de onda para um filme intrínseco de a-Ge:H.

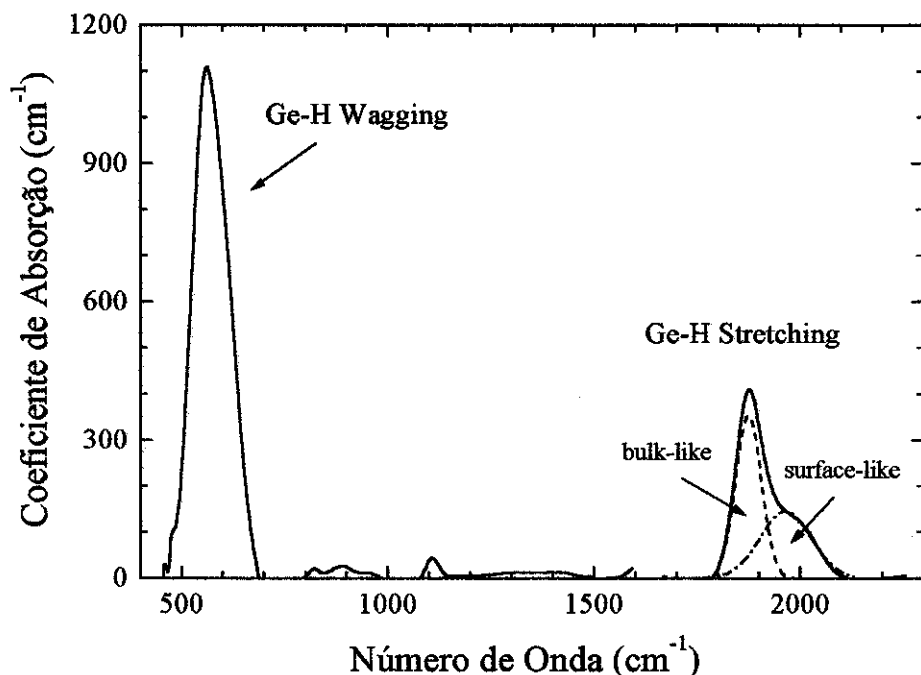


Figura 2.9 : Bandas de absorção correspondentes a um filme intrínseco de a-Ge:H na região IR, onde se mostram os modos de vibração *wagging* e *stretching* em torno de 570 e 1900 cm^{-1} , respectivamente.

A partir da área integrada da banda de absorção correspondente ao modo de vibração Ge-H *wagging* determinou-se a concentração de hidrogênio (C_H) ligado nos filmes de a-Ge:H. Esta C_H é dada por:

$$C_H = F \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega = FA_{wagging} \quad (2.18)$$

Sendo $F = 1.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ uma constante de calibração, determinada a partir de medidas de concentração de hidrogênio por técnicas de reação nuclear³³.

A outra banda de absorção Ge-H *stretching* proporciona informação da maneira de como os átomos de hidrogênio ligam-se no material. Esta banda é deconvolvida em duas componentes (como mostra a Figura 4.3), uma centrada em torno de 1870 cm^{-1} , associada às vibração do dipolo Ge-H dentro de uma cavidade do tamanho de uma vacância de Ge, usualmente denominada *bulk-like*³². A outra componente centrada em 1970 cm^{-1} é associada a vibrações do dipolo Ge-H na superfície interna de grandes cavidades, denominada *surface-like* (maiores detalhes encontram-se no Cap. 4.2). O parâmetro de microestrutura (M), é definido como a razão das áreas integradas das duas contribuições do modo *stretching*, e da informação da estrutura dos filmes³⁴:

$$M = \frac{A_{surface}}{(A_{bulk} + A_{surface})} \quad (2.19)$$

Note-se que grandes valores de M podem corresponder a uma distribuição de hidrogênio menos homogênea ou a uma estrutura rica em cavidades, ou ambas. O aumento de M pode degradar as propriedades optoeletrônicas do material³⁵.

REFERÊNCIAS

1. R.A. Street, in *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press
2. R. Zallen, *The physics of amorphous solids*, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1983.
3. N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, in *Solid State Physics*, Ed. Dorothy Garbose Crane, 1976.
4. M. Madelung in *Introduction to Solid State Physics*, (Springer, 1978).
5. M.S. Tyagi, in *Semiconductors Materials and Devices*, Ed. John Wiley&Sons, 1991.
6. G.A.N. Connell and R.J Temkin, *Phys. Rev. B* **12**, 5323 (1974).
7. A.J. Lewis, G.A.N. Connell, W. Paul, J. Pawlik, and R. Temkin, *AIP Conf. Proc.* **20**, 27 (1984).
8. D. Weaire, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1541 (1971).
9. B. Chapman, *Glow discharge Processes*, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1980.
10. L.I. Maissel and R. Glang, "*Handbook of Thin Film Technology*", McGraw Hill (1970).
11. S. Veprek, *Chimia* **34**, 489 (1980).
12. T.D. Moustakas in *Sputtering, Semiconductors and Semimetals*, Vol. 21, Part A, (Academic Press Inc. ,1984), Chap. 4.
13. M.J. Thompson, in *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I*, ed. by J.D. Joannopoulos and G. Lucovsky, *Topics in Applied Physics*, Vol. 55, Springer, 1984.
14. F.C. Marques and I Chambouleyron, in *Proc. 9th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference*, W. Paltz, G.T. Wrixon and, P. Helm; Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 1042 (1989).
15. B. Ebersberger, W. Krühler and W. Fuhs, in *Proceeding of 11th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference*, edited by L. Guimarães et al. (Harwood Academic, Montreux, Switzerland, 1992), pag. 598.
16. P. Wickboldt, S.J. Jones, F.C. Marques, D. Pang, W.A. Turner, A.E. Wetsel, W. Paul and J.H. Chan, *Philos. Mag. B* **64**, 655 (1991).
17. H. Overhof and P. Thomas, in *Electron Transport in Hydrogenated Amorphous Semiconductors*, (Springer, Berlin, 1989).

18. P. Nagels, in *Amorphous Semiconductors*, Ed. M. Brodsky, Topics in Applied Physics, vol. 36, (Springer, Berlin 1979).
19. N. Mott and E.A. Davis in *Electronic Processes in Non-Crystalline Semiconductors*, (Clarendon Press, 1979).
20. Mott N.F., Philos. Mag. **19**, 835 (1969).
21. A.R. Zanatta and I.Chambouleyron, Phys. Rev. B **48**, 4560 (1993).
22. A. Madan, M.P. in *The Physics and Application of Amorphous Semiconductor*, (Academis Pres Inc., London, 1988).
23. R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum. **16**, 1214 (1983).
24. J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Ancu, Phys. Stat. Sol. **15**, 627 (1966).
25. S. Abe and Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Japan **50**, 2185 (1981).
26. H. Curtins and M. Favre, in *Amorphous Silicon and Related Materials*, Ed. Hellmut Fritzsche, Vol. A (1988).
27. F. Urbach, Phys. Rev. **92**, 1324 (1953).
28. D.K. Biegelsen, Solar Cells **2**, 349 (1980).
29. C.F.O. Graeff and M. Stutzmann, Philos. Mag. B, Vol. **69**, 387 (1994).
30. N.B. Coulthup, L.H. Daly and S.E. Wiberly in *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, (Springer-Verlag, 1983).
31. J.S. Lannin in *Raman Scattering of Amorphous Si, Ge, and Their Alloys, Semiconductors and Semimetals*, Vol. 21, Part. B, (Academic Press Inc., New York, 1984)
32. M. Cardona, Phys. Stat. Sol.(b) **118**, 463 (1983).
33. C.J. Fang, K.J. Gruntz, L.Ley and, M. Cardona, J. of Non-Cryst. Sol. **35&36**, 255 (1980).
34. E. Bhattacharya and A.H. Mahan, Appl. Phys. Lett. **52**, 1587 (1988).
35. A.R. Zanatta, M. Mulato and I.Chambouleyron, J. Appl. Phys. **84**, 5184 (1998).

CAPÍTULO 3

DOPAGEM TIPO-N DO a-Ge:H

A dopagem ativa nos semicondutores amorfos foi uma das mais importantes descobertas feitas com esses materiais. Através da dopagem do a-Si:H com átomos do grupo III e V da tabela periódica foi possível mudar e controlar as propriedades optoeletrônicas deste material, o que permitiu diversas aplicações. Na maioria dos estudos de dopagem reportados na literatura utilizaram-se como fontes dopantes gases como a fosfina (PH_3), a diborana (B_2H_6) e a arsina (AsH_3 , gás pouco usado) e como técnica de deposição o sistema *glow discharge*¹⁻⁵.

No que se refere à dopagem do a-Ge:H, poucos são os trabalhos realizados comparativamente ao a-Si:H. Talvez isto seja devido a que, no início dos estudos da dopagem em semicondutores amorfos, não se conseguiu diminuir a densidade de defeitos do material de partida (intrínseco). Atualmente, a menor densidade de defeitos conseguida para filmes intrínsecos de a-Ge:H de boa qualidade optoeletrônica está na faixa de $(8-15) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Na maioria dos trabalhos de dopagem do a-Ge:H preparado por *glow discharge* utilizaram-se gases, PH_3 e B_2H_5 e N_2 (este último, pouco usado), como fontes dopantes⁵⁻⁷. Pesquisas utilizando impureza de As não foram ainda publicadas. Recentemente o grupo de Pesquisas Fotovoltáicas (IFGW - UNICAMP) realizou um estudo sistemático da dopagem tipo-p do a-Ge:H, pelo método de *co-sputtering* de fontes sólidas (B, Al, Ga e In) e c-Ge⁸⁻¹¹. Estudos utilizando fontes sólidas como dopantes não tinham sido realizados por outros grupos de investigação, como já foi indicado. O interesse da presente pesquisa é estudar a dopagem do a-Ge:H usando impurezas sólidas de P e As como fontes dopantes, assim como também entender o mecanismo da dopagem tipo-n do a-Ge:H. Para isso, achou-se necessário completar o estudo da dopagem com N iniciado no mestrado, onde a amônia (NH_3) foi utilizada como fonte precursora dos átomos de N¹².

3.1 Mecanismo da dopagem

O processo da dopagem nos semicondutores amorfos é diferente quando comparado aos semicondutores cristalinos. Primeiramente, analisaremos a introdução de pequenas quantidades de impurezas de P (do grupo V da Tabela Periódica) na rede de um semicondutor cristalino, c-Si, por exemplo. Estas impurezas podem ocupar um sítio intersticial ou um substitucional (um sítio do Si). Este último sítio, ao ser ocupado pela impureza, por substituição, resulta numa configuração de menor energia formada apenas por ligações tetraédricas. Estes átomos (impurezas) introduzidos têm cinco elétrons de valência, quatro deles realizam ligações covalentes com átomos vizinhos da rede (coordenação imposta pela rede hospedeira devido à simetria) e o quinto permanece fracamente ligado ao átomo da impureza por forças eletrostáticas devido ao efeito de blindagem da rede hospedeira^{13,14} (isto será analisado no parágrafo seguinte). Para altas temperaturas (300 K), este elétron em excesso é termicamente excitado para a banda de condução do Si, deixando o átomo doador num estado ionizado P_4^+ diamagnético. P_4^+ representa a configuração da ligação da impureza ionizada na rede, onde o símbolo indica o elemento químico, o sub-índice e o super-índice indicam a coordenação e o estado de carga do átomo, respectivamente. A baixas temperaturas, os elétrons doadores mantêm-se ligados aos átomos de impureza, os quais são portanto neutros, resultando numa configuração P_4^0 , que é paramagnética e observada por ESR (*electron spin resonance*)¹⁵.

Um centro doador num semicondutor compõe-se de um íon fixo de carga $+e$ e, ligado fracamente a este, encontra-se um elétron que não participa da ligação química^{13,14}. Caso esta energia de ligação seja suficientemente pequena, o raio de Bohr do elétron em torno do íon doador será grande em comparação ao espaçamento interatômico. Assim, considera-se que o elétron está imerso num meio uniforme polarizável, cuja constante dielétrica ϵ é a constante dielétrica macroscópica do cristal. De modo similar ao átomo de hidrogênio, a energia de ligação e o raio de Bohr deste elétron são dadas por $E_D = (m^*/\epsilon^2)R$ e $a = (\epsilon/m^*)a_H$, respectivamente, onde R e a_H são a constante de Rydberg (13.6 eV) e o raio de Bohr para o átomo de hidrogênio (0.53 Å) e m^* é a massa efetiva do elétron. Por exemplo, para o átomo de fósforo (P) como impureza doadora na rede de germânio, a órbita do elétron é de ~ 34 Å, sendo consideravelmente maior que a distância interatômica do Ge-Ge de 2.44 Å¹⁶. A energia de ionização do centro doador é 13 meV sendo comparável à energia térmica à temperatura ambiente. Adicionalmente, existe uma pequena influência de natureza

química do átomo dopante para a qual algumas correções são necessárias, como a *central-cell correction*¹⁷

Em relação aos semicondutores amorfos, devido à pequena imposição topológica da rede na coordenação, a configuração das ligações é determinada pela minimização da energia local. Em 1967, Mott introduziu a regra $8-N$ ¹⁸, que considera, devido à flexibilidade da rede amorfa, que cada átomo liga-se ao material de acordo com a sua coordenação natural, Z , determinada exclusivamente por parâmetros químicos, onde a coordenação é dada pela seguinte relação :

$$Z = \min \{8-N, N\} \quad (3.1)$$

isto é, o menor entre os valores $8-N$ e N , sendo N o número de elétrons de valência. Assim por exemplo, a coordenação do silício e germânio é quatro, a do fósforo e boro é três, sendo que a configuração destas ligações são Si_4^0 , Ge_4^0 e P_3^0 , B_3^0 respectivamente. O ponto essencial desta regra é que as ligações químicas são formadas de tal maneira que os elétrons ocupam preferencialmente os estados ligantes, logo após os estados não-ligantes e finalmente os estados antiligantes^{4,19}. Normalmente, os estados anti-ligantes permanecem vazios. Esta regra expressa a ausência de imposição topológica da rede amorfa na coordenação de um átomo, isto torna impossível a dopagem substitucional (tal como é conhecida nos semicondutores cristalinos).

No entanto, em 1975, Spear e LeComber conseguiram dopar o a-Si:H com fósforo e boro pela técnica denominada *Glow Discharge*¹. A adição de pequenas quantidades de fosfina ou diborana ao gás de deposição silana (SiH_4) resultou em mudanças de até oito ordens de grandeza na condutividade à temperatura ambiente dos filmes. A energia de ativação diminuiu de 0.7-0.8 eV (num material não dopado) para 0.15 eV (nos dopados com fósforo) e 0.3 eV (para dopagem com boro). A explicação destes resultados deu-se em termos de dopagem substitucional, onde a configuração de ligação da impureza é tetraedricamente coordenada.

Basicamente, dois tipos de configurações de ligação das impurezas coexistem dentro da rede amorfa: o tipo predominante, trigonal (eletricamente inativo), que segue a regra $8-N$ devido à flexibilidade da rede e o outro tipo, tetraédrico (eletricamente ativo), que é imposto levemente pela rede, sendo denominado configuração dopante. A

Figura 3.1 mostra um esquema dos tipos de configurações dopante e não dopante na rede amorfa de Si ou Ge, onde os átomos de impureza P ou As ligam-se preferencialmente na forma trigonal.

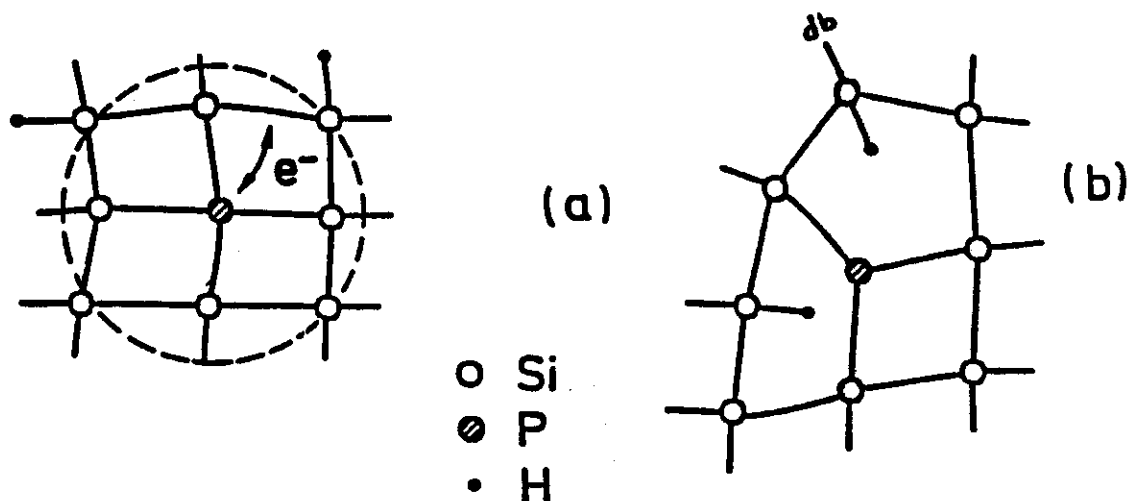


Figura 3.1: Configurações de ligação das impurezas dopantes (a) e não dopantes(b).

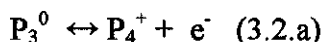
Street apresenta um modelo para explicar a dopagem do a-Si:H, baseado em duas proposições^{4,20}

1. A modificação da regra 8-*N*, onde a dopagem substitucional passa a ser explicada incluindo-se a possibilidade da presença de espécies carregadas na rede amorfa. Assim, por exemplo, um íon de fósforo tem 4 elétrons e pela regra 8-*N* modificada teria uma coordenação 4, sendo sua configuração de ligação, P_4^+ , similar ao caso cristalino para uma impureza substitucional, como pode observar-se através da Figura 3.1.a.

2. A densidade relativa de cada tipo de configuração das impurezas é determinada pela posição do nível de Fermi. A densidade de defeitos e a eficiência de dopagem são função da concentração de impurezas.

O modelo propõe um equilíbrio químico entre os estados P_3^0 e P_4^+ , supostamente estabelecido na etapa da deposição, permitindo a coexistência de átomos de fósforo com coordenação 3 e 4. P_3^0 é favorecido quimicamente pela sua configuração de

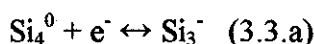
mínima energia. O balanço das configurações P_3^0 e P_4^+ é dado pela reação química que se segue ²¹:



Da lei de ação de massas da química²², temos :

$$\frac{[P_4^+][e^-]}{[P_3^0]} = K_P \quad (3.2.b)$$

Onde K_P é a constante da reação, $[P_4^+]$ e $[P_3^0]$ são as densidades das impurezas ligadas tetraédrica e trigonalmente, respectivamente. $[e^-]$ é a densidade de elétrons ($[e^-] = [P_4^+]$) que é armadilhada nos estados da cauda de condução (correspondente às ligações fracas de Si-Si). Esta configuração, Si_4^- , é instável, pois o elétron ocupa o estado anti-ligante Si-Si de maior energia (os estados ligantes Si-Si estão ocupados com 2 elétrons), produzindo-se a quebra da ligação fraca de Si-Si, formando-se, assim, um defeito (Si_3^-)^{19,21}. Em equilíbrio termodinâmico, a reação química é dada por:



Onde:

$$\frac{[Si_3^-]}{[Si_4^0][e^-]} = K_n \quad (3.3.b)$$

Desta forma, a formação de P_4^+ é acompanhada pela formação de um defeito profundo Si_3^- . Da equação (3.2.b) e (3.3.b), temos:

$$\frac{[P_4^+][Si_3^-]}{[P_3^0][Si_4^0]} = K = const. \quad (3.4)$$

Nesta última equação, algumas aproximações podem ser feitas:

$$[Si_4^0] \approx \text{constante.}$$

$$\text{a densidade total de impurezas: } [P] = [P_4^+] + [P_3^0] \rightarrow [P_3^0] \approx [P] \quad ([P_4^+] \ll [P_3^0])$$

$$\text{a densidade de defeitos: } N_D = [Si_3^-] \approx [P_4^+],$$

Substituindo as aproximações na equação (3.4), temos:

$$N_D \approx \text{const.}[P]^{1/2} \quad (3.5)$$

Observe-se que a predição deste modelo é que a densidade de defeitos gerados pela dopagem é proporcional à raiz quadrada da concentração de impurezas.

Um último assunto a ser mencionado é relativo à eficiência da dopagem (η) nos semicondutores amorfos. η é muito menor que no caso cristalino e é dada como a fração das impurezas dopantes, ou seja,

$$\eta = \frac{[P_4]}{[P]} \approx \text{const.}[P]^{-1/2} \quad (3.6)$$

η decresce com o aumento da concentração de impurezas, em outras palavras, η diminui conforme E_F aproxima-se da borda da banda de condução²⁰. Este comportamento de η foi observado em filmes de a-Si:H dopados com P e B preparados pela técnica de *glow discharge*^{5,23}. O mesmo não se aplica ao caso de filmes de a-Ge:H dopados com P crescidos por *glow discharge*²⁴, o que pode ser devido à alta densidade de defeitos do material de partida (amostra não dopada intencionalmente). No caso da impureza de N em a-Ge:H, para os filmes crescidos por *sputtering* de baixa densidade de defeitos, observaram-se eficiências de dopagem similares às obtidas pela impureza de P no a-Si:H²⁵.

3.2 Preparação dos filmes dopados de a-Ge:H

Tanto os filmes de a-Ge:H intrínsecos como os dopados com P e As, foram preparados no sistema *rf-sputtering*, numa atmosfera de $H_2 + Ar$. O alvo utilizado foi de c-Ge. A pressão de base foi de aproximadamente de 5×10^{-7} mbar. As condições de deposição foram: temperatura do substrato de 180 °C, pressão parcial de H_2 de 1.5×10^{-3} mbar, pressão total de 1.5×10^{-2} mbar, e autopolarização de -640 V. Para os filmes dopados utilizaram-se como fontes dopantes pequenos pedaços de P e As metálico distribuídos em forma homogênea em torno do centro do alvo de c-Ge de 3" de diâmetro. A ejeção destes átomos de impurezas dopantes assim como os átomos de Ge deu-se mediante *co-sputtering*. Para eliminar uma possível contaminação da superfície

do alvo + fontes sólidas, foi realizado um pré-*sputtering* de meia hora para limpar esta superfície. Após a deposição, foi medida, com a ajuda de um microscópio, a área da superfície dos pedaços das fontes sólidas. Todos os parâmetros de deposição foram os mesmos em toda a série dopada, sendo o único parâmetro variável a relação entre a área dos pedaços da fonte sólida e a área do alvo de germânio.

No que se refere aos filmes de a-Ge:H dopados com N, estes também foram crescidos por *sputtering*, mas numa atmosfera $H_2 + Ar + NH_3$. A pressão de base foi de $\sim 1,5 \times 10^{-6}$ mbar (não foi utilizado nitrogênio líquido na armadilha da câmara para evitar a condensação da amônia no interior desta). Todos o parâmetros de deposição foram os mesmos utilizados na dopagem com P e As, exceto a temperatura de deposição de 220 °C (com a finalidade de comparar com um trabalho anterior de dopagem do a-Ge:H usando N_2 como fonte dopante)²⁵. O único parâmetro de deposição variável foi a pressão parcial de amônia.

3.3 Dopagem dos filmes de a-Ge:H com fósforo (P)

Nesta seção, estudaremos a influência da incorporação de impurezas de P nos filmes de a-Ge:H nas propriedades optoeletrônicas. A originalidade deste estudo foi o uso de fonte sólida, fósforo vermelho (existe outra fonte sólida de P, a branca, que é explosiva), em lugar da tradicional fonte gasosa 'fosfina' (PH_3 , usado tanto na dopagem do a-Si:H quanto na do a-Ge:H), gás altamente tóxico que demanda um alto custo de segurança.

O fósforo como impureza nos semicondutores cristalinos tetraedricamente coordenados (c-Si e c-Ge) induz um estado raso em relação ao mínimo da banda de condução. Para o caso do c-Ge, o nível doador do P é mais raso que no c-Si, isto devido ao efeito da blindagem, sendo a constante dielétrica do c-Ge ($\epsilon = 16$) maior que a do c-Si ($\epsilon = 12$)^{13,14}. Já no caso de semicondutores amorfos a determinação do nível doador de P é menos óbvia. Os estados eletrônicos dos níveis doadores são mais localizados que no caso cristalino^{4,5}. No a-Si:H e a-Ge:H existe uma distribuição alargada dos níveis doadores em vez de níveis bem definidos, sendo a desordem das ligações nestes semicondutores a provável razão para essa distribuição de níveis. Foi encontrado experimentalmente que a largura da distribuição de níveis doadores é cerca de 100 meV tanto no a-Si:H como no a-Ge:H⁵. Esse valor está em concordância com a estimativa teórica obtida por Robertson para o a-Si:H²⁶.

3.3.1 Propriedades estruturais

Uma informação de extrema importância na discussão do mecanismo da dopagem é a composição das amostras. A concentração de fósforo nos filmes de a-Ge:H foi determinada pela técnica *Rutherford Backscattering* (RBS). As medidas foram feitas pelo Prof. Manfredo Tabacniks do Instituto de Física da USP-SP.

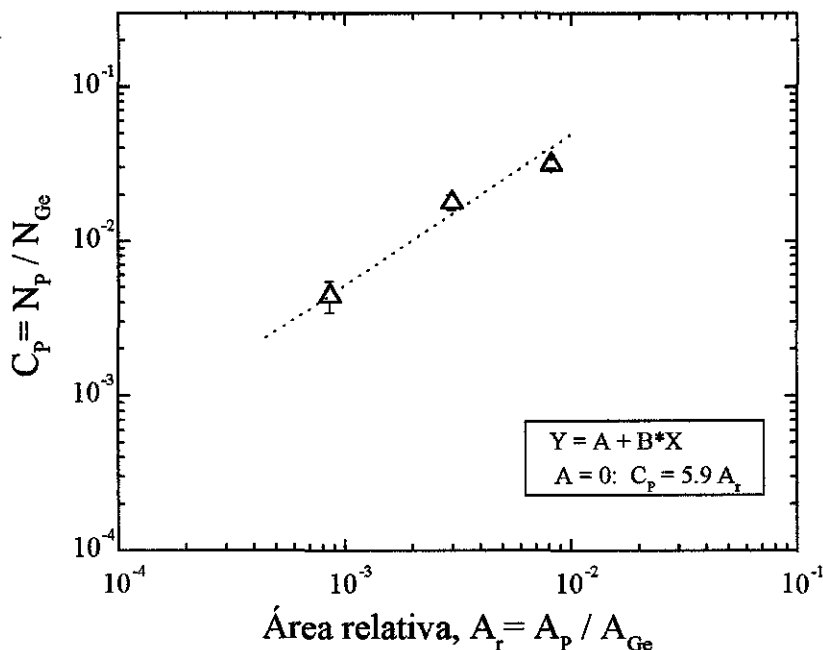


Figura 3.2: Concentração atômica de fósforo relativa ao germânio (C_P) em função da relação entre as áreas de fósforo e o alvo do germânio, $A_r = A_P / A_{Ge}$. A linha tracejada é o ajuste linear dos dados experimentais.

A Figura 3.2 mostra a concentração relativa de fósforo (C_P) em função da relação entre as áreas de fósforo (A_P) e do alvo de Ge ($A_{Ge} = 46.5 \text{ cm}^2$). Somente conseguiu-se medir a concentração de fósforo para $A_r = A_P / A_{Ge} > 10^{-3}$. As concentrações nos filmes menos dopados (N_P / N_{Ge}) foram obtidas por extrapolação a partir dos valores medidos como mostra a Tabela 3.1. Observa-se também nesta figura que C_P é aproximadamente seis vezes maior que A_r . A estimativa teórica da concentração de fósforo é obtida da relação do *sputtering yield* (Y):

$$\frac{N_P}{N_{Ge}} = \frac{Y_{Ge}}{Y_P} \frac{A_P}{A_{Ge}} \quad (3.7)$$

Sendo $Y_P = 1.5$ e $Y_{Ge} = 1.8^{27}$, logo C_P é aproximadamente 1.2 vezes Ar . O valor teórico da concentração de fósforo é aproximadamente cinco vezes menor que o valor experimental, portanto, outros processos são responsáveis pela maior incorporação de fósforo. Uma possibilidade seria a evaporação de fósforo, uma vez que sua pressão de vapor é fortemente dependente da temperatura. Entretanto, o cálculo desta contribuição mostra que ela é desprezível. Outra opção é o *sputtering* químico (remoção química) do alvo de fósforo pelo gás reativo H_2 (maiores detalhes serão dados na seção 3.6.1).

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

filme	C_P (RBS)	N_P/N_{Ge} (extrap.)	E_a (eV)	σ_{RT} (Ωcm) ⁻¹	C_H (at. %)	E_g (eV)	E_{04} (eV)	E_0 (meV)	N_D (cm ⁻³)
1	0	0	0.491	1.85×10^{-5}	8	1.08	1.21	60	3.6×10^{17}
2	n.d.	3.5×10^{-5}	0.392	1.73×10^{-4}	8.3	1.09	1.22	60	4.1×10^{17}
3	n.d.	1.8×10^{-4}	0.332	5.13×10^{-4}	7.3	1.08	1.22	61	5.4×10^{17}
4	n.d.	3.4×10^{-4}	0.275	1.47×10^{-3}	7.1	1.08	1.20	63	5.7×10^{17}
5	n.d.	5.1×10^{-4}	0.234	3.94×10^{-3}	8.1	1.09	1.22	69.4	6.7×10^{17}
6	n.d.	1.6×10^{-3}	0.196	1.57×10^{-2}	8.1	1.07	1.21	86	2.2×10^{18}
7	4.4×10^{-3}	4.4×10^{-3}	0.168	4.8×10^{-2}	7.3	1.06	1.22	106	3.5×10^{18}
8	1.8×10^{-2}	1.8×10^{-2}	0.170	7.97×10^{-2}	7.2	1.06	1.19	140	7.6×10^{18}
9	3.2×10^{-2}	3.2×10^{-2}	0.175	7.08×10^{-2}	n.d.	1.03	1.17	172	1.2×10^{18}

n.d.: Dado não disponível

N_P/N_{Ge} : Concentração estimada dos filmes n^o: 2-6 extrapolada dos dados de RBS.

E_a : Energia de ativação da condutividade no escuro.

σ_{RT} : condutividade à temperatura ambiente.

E_g : Gap óptico de Tauc

E_{04} : Energia do fóton correspondente a um coeficiente de absorção de 10^4 cm^{-1} .

E_0 : Energia de Urbach.

N_D : Densidade de defeitos profundos.

É importante assinalar que a taxa de deposição, calculada a partir da espessura dos filmes e do tempo de deposição, foi a mesma em todas as deposições, sendo de valor $\sim 1.1 \pm 0.1$ Å/s. Na verdade, para o filme nº 9 de porcentagem de $A_P/A_{Ge} \sim 1$ %, a taxa é ligeiramente maior (~ 1.3 Å/s). A constância da taxa de deposição implica que o *sputtering yield* do fósforo não afeta a taxa de *sputtering* total. Em consequência, as mudanças observadas nas propriedades de transporte e ópticas (que serão analisadas posteriormente) nas amostras de a-Ge:H dopadas com P não tem origem em variações da taxa de deposição. Tanto nos estudos da dopagem do a-Si:H quanto nos do a-Ge:H depositadas por *glow discharge* observou-se que a taxa de deposição é fortemente dependente do tipo de fonte gasosa utilizada, como por exemplo PH_3 e B_2H_6 , gases altamente reativos.

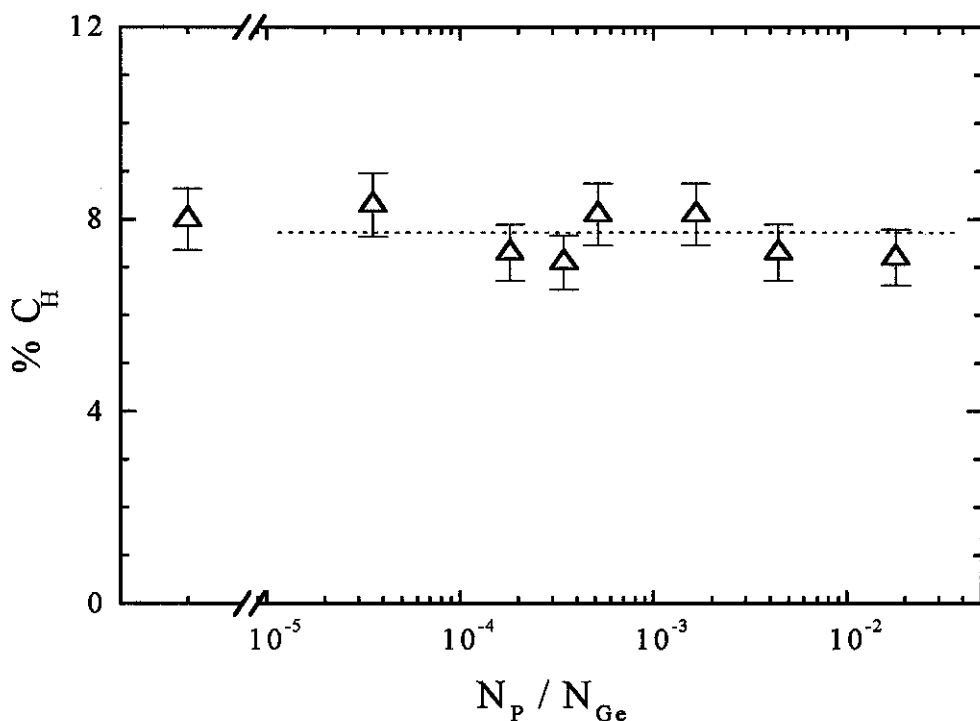


Figura 3.3: Conteúdo de hidrogênio ligado ao germânio (Ge-H) em função da concentração de fósforo. Pode-se observar que a hidrogenação é aproximadamente constante. A linha tracejada é um guia para os olhos.

A concentração de hidrogênio ligado ao germânio (C_H) foi determinada a partir das medidas de transmissão no infravermelho (IR) integrando a banda de absorção do modo de vibração Ge-H *wagging* centrado em torno de 560 cm^{-1} . A Figura 3.3 mostra o conteúdo de hidrogênio da série de a-Ge:H dopada com fósforo em função da concentração de fósforo. Pode-se observar que dentro da margem do erro experimental o conteúdo de hidrogênio é aproximadamente constante $\sim 7\%$. Podemos concluir que as mudanças observadas nas propriedades de transporte da série de filmes dopados não são originadas por diferenças no conteúdo de hidrogênio. O parâmetro de microestrutura M , determinado a partir das medidas IR, é definido como a relação entre a área integrada do modo de vibração Ge-H *stretching surface-like* e a soma das áreas integradas da banda Ge-H *stretching* (Vide eq. 2.19). Observou-se um pequeno aumento de M na faixa de concentração de fósforo consideradas. Isto significa, considerando o fato de que a concentração de hidrogênio não mudou, que a fração de hidrogênio ligada às superfícies internas de grandes cavidades aumentou levemente com o acréscimo da incorporação de fósforo.

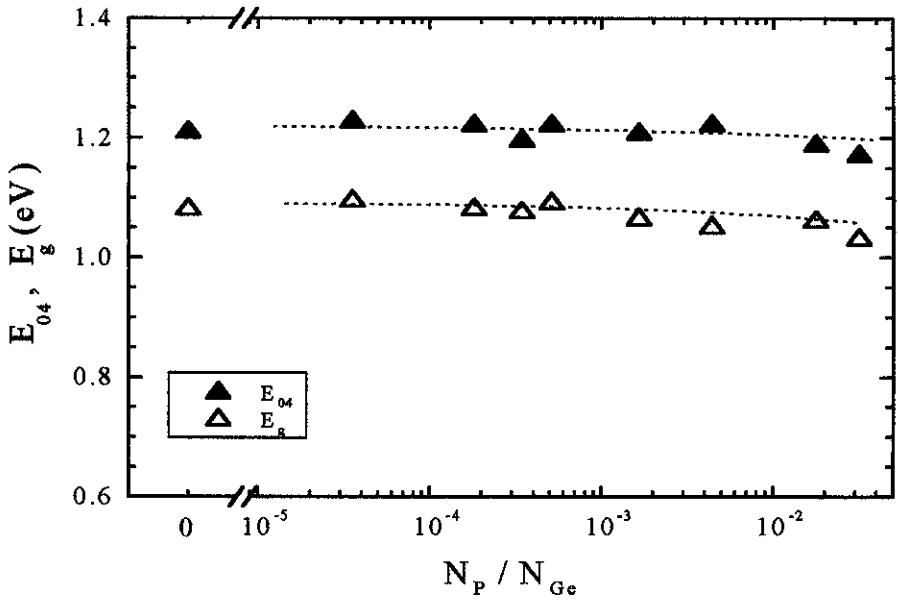
3.3.2 Propriedades ópticas

Algumas propriedades ópticas da série dopada serão avaliadas analisando os dados de transmissão nas faixas Visível e Infra-Vermelha Próximo (NIR-VIS) e de *Photothermal Deflection Spectroscopy* (PDS).

Os dados de transmissão NIR-VIS na faixa de 700-2500 nm foram processados usando o método de Swanepoel²⁸ para a determinação da espessura do filme, índice de refração, coeficiente de absorção, gap de Tauc (E_g) e E_{04} . A Figura 3.4.a mostra o *gap* óptico de Tauc e a energia E_{04} em função da concentração de fósforo. Tanto os valores de E_g quanto os valores E_{04} , nos filmes dopados, permanecem constantes e de igual valor ao filme intrínseco correspondente para $N_P/N_{Ge} < 10^{-2}$. Pode-se concluir que o valor do *gap* não foi afetado, na faixa de N_P/N_{Ge} indicada, pela presença dos átomos de fósforo no material. Podemos inferir que as mudanças observadas nas propriedades de transporte da série de filmes dopados não são originadas por diferenças no *gap*. Também é importante assinalar a constância do índice de refração ($\sim 3.8 \pm 0.1$) em $\lambda = 2200\text{ nm}$ para a faixa de concentração considerada.

Uma concentração de fósforo $N_P/N_{Ge} > 10^{-2}$ na rede de a-Ge:H é responsável por um pequeno decréscimo no valor do gap (E_g e E_{04}), além de uma clara diminuição do parâmetro $B^{1/2}$ (inclinação da curva $(\alpha n E)^{1/2} - \text{vs- } h\nu$ na região linear) conforme pode

a)



b)

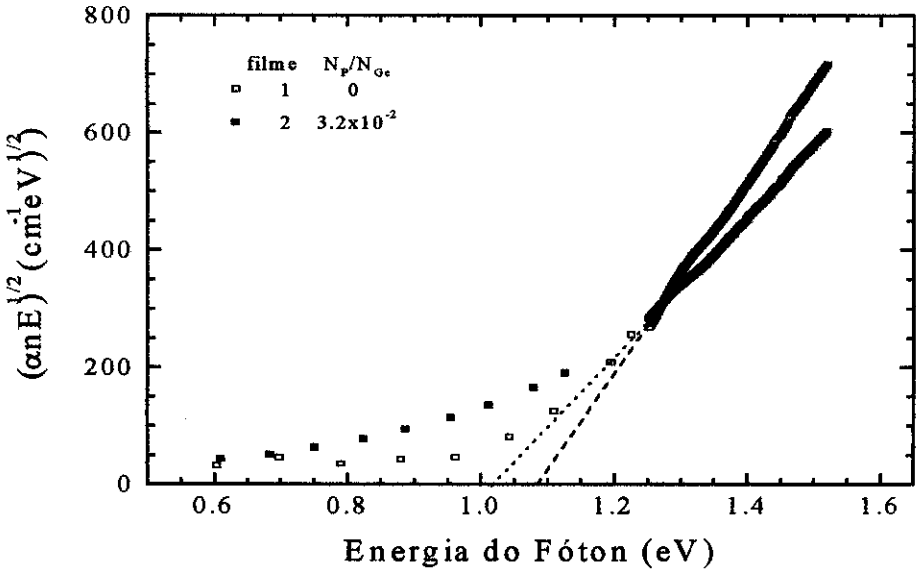


Figura 3.4: (a): *Gap* de Tauc e E_{04} em função da concentração de fósforo nos filmes dopados de a-Ge:H. Observe-se a constância destes valores para $N_P/N_{Ge} < 10^{-2}$. (b): Representação de $(\alpha n E)^{1/2}$ em função de $h\nu$. Como é indicado na figura, da extrapolação da região linear determina-se o *gap* de Tauc (E_g).

ser observado na Figura 3.4.b. Como foi mencionado no capítulo anterior, $B^{1/2}$ inclui informações associadas à convolução dos estados de valência e condução e do elemento de matriz das transições ópticas²⁹. O índice de refração em $\lambda = 2200$ nm do filme mais dopado apresenta um ligeiro acréscimo com respeito ao filme intrínseco de 3.8 para 4. Os comportamentos indicados por E_g e $B^{1/2}$ nestes filmes mais dopados podem ser associados a modificações nos estados eletrônicos na região de absorção intrínseca do material e são uma consequência direta da substituição dos estados do topo da banda de valência. Estas variações de E_g e $B^{1/2}$ podem ser um indicativo do início da mudança da estrutura do material. Tanto o pequeno aumento do parâmetro de microestrutura quanto o ligeiro acréscimo do índice de refração também podem ser evidências de que mudanças estruturais estão ocorrendo.

Informações da absorção óptica em energias intermediárias (transições eletrônicas cauda-banda ou vice-versa) e na região *subgap* (transições eletrônicas defeitos-banda ou vice-versa) podem ser obtidas através das medidas de PDS. A Figura 3.5 mostra o coeficiente de absorção óptica de quatro filmes de a-Ge:H, um intrínseco ($n^\circ 1$) e os outros três dopados com fósforo ($n^\circ 5, 6$ e 7). Estas curvas foram obtidas pelo casamento dos espectros de absorção relativa das medidas PDS e os espectros de absorção absoluta das medidas de transmissão NIR-VIS. Nota-se da Figura 3.5 que o coeficiente de absorção depende exponencialmente da energia do fóton, aproximadamente na região de (0.8 - 1.2) eV. A mais relevante observação na Figura 3.5 é que as curvas do coeficiente de absorção sofrem mudanças com o incremento de fósforo. A incorporação de fósforo na rede produz um aumento da absorção tanto na região exponencial quanto na região *subgap*, correspondendo a um alargamento da distribuição dos estados de cauda e a um incremento da densidade de defeitos, respectivamente. Na região intermediária ou exponencial, a energia de Urbach (E_0) é obtida segundo a relação $\alpha = \alpha_0 \exp(-E/E_0)$, previamente subtraída a absorção *subgap* devida aos defeitos.

Na região de absorção *subgap*, a densidade de defeitos (N_D) é determinada por um método empírico (vide pag. 23) onde se encontra uma relação linear entre α em $h\nu = 0.7$ eV ($\alpha_{0.7}$) e a densidade de defeitos. A densidade de defeitos é dada pela seguinte relação³⁰:

$$N_D = (9 \pm 2) \cdot 10^{15} \alpha_{0.7} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$$

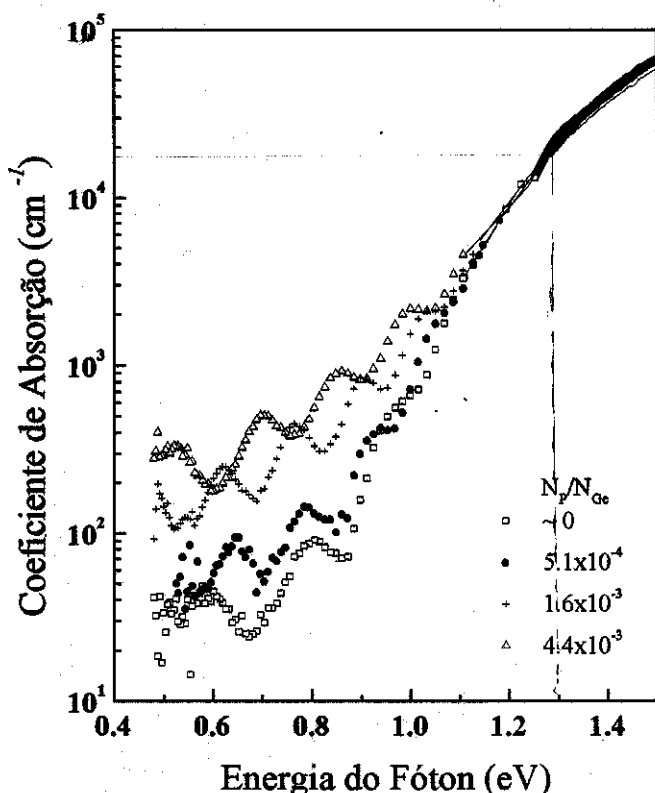


Figura 3.5: Coeficiente de absorção em função da energia do fóton, obtida a partir das medidas NIR-VIS e de PDS para alguns filmes de a-Ge:H dopados com fósforo.

Na Figura 3.6 estão representados os valores da Energia de Urbach e da densidade de defeitos em função da concentração de fósforo incorporado na rede de a-Ge:H. Para concentrações $N_P/N_{Ge} < 4 \times 10^{-4}$, tanto E_0 quanto N_D permanecem aproximadamente constantes. Para $N_P/N_{Ge} > 4 \times 10^{-4}$, tanto E_0 quanto N_D crescem. Nesta faixa de concentrações o fósforo é o responsável pelo aumento da desordem. Este aumento da desordem poderia ser atribuído não apenas às diferenças físicas entre os átomos de Ge e P (raio covalente, por exemplo), como também às características químicas das espécies consideradas, tais como a coordenação eletrônica, electronegatividade, etc. Este assunto será retomado no item 3.6: *Características gerais da dopagem com P, As e N nos filmes de a-Ge:H*. O aumento de N_D é uma consequência esperada da dopagem, pois a incorporação do fósforo sob a forma

tetraédrica, está associada à formação de um defeito D^+ . Este assunto será retomado no item 3.6.

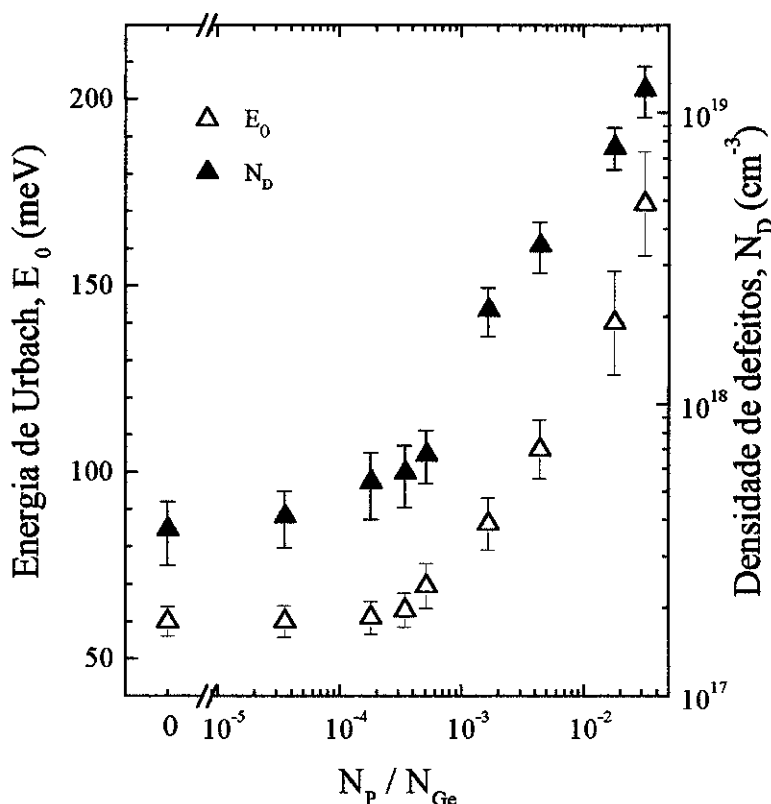


Figura 3.6: Energia de Urbach (E_0) e densidade de defeitos (N_D) em função da concentração de fósforo incorporado na rede de a-Ge:H. Pode-se observar que tanto E_0 quanto N_D aumentam a partir de $N_P/N_{Ge} > 4 \times 10^{-4}$.

3.3.3 Propriedades de transporte

Uma importante característica dos semicondutores amorfos é a que se refere às suas propriedades eletrônicas. Para o estudo das propriedades de transporte, dos filmes de a-Ge:H dopados com fósforo, foram realizadas medidas de condutividade dc no escuro em função da temperatura. Destas medidas podem-se extrair informações relativas aos tipos de mecanismos de condução, a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial³¹. A incorporação de fósforo na rede do a-Ge:H induz mudanças na

condutividade à temperatura ambiente (σ_{RT}) e a diminuição da energia de ativação (E_a). Estas propriedades elétricas são mostradas na tabela 3.1.

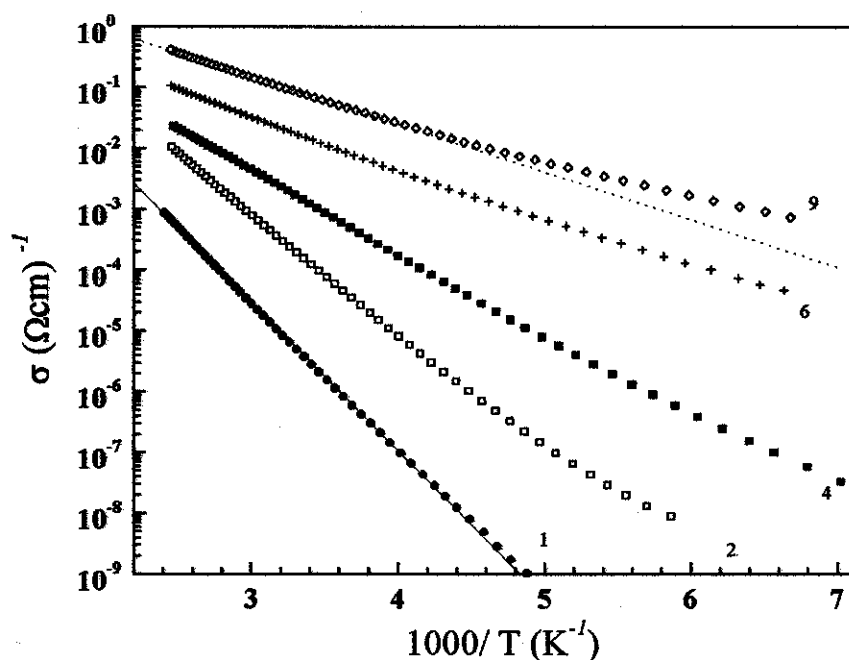


Figura 3.7: Condutividade no escuro em função do inverso da temperatura para os filmes de a-Ge:H dopados com P. A curva nº 1- refere-se ao filme não intencionalmente dopado, as outras curvas referem-se aos filmes dopados com concentrações N_P/N_{Ge} : 2: 2.5×10^{-5} , 4: 2.4×10^{-4} , 6: 1.2×10^{-3} e 9: 3.2×10^{-2} .

Na Figura 3.7 são apresentadas curvas de condutividade no escuro em função do inverso da temperatura, para o filme intrínseco (n^0 : 1) e algumas amostras de a-Ge:H dopadas com fósforo (n^0 : 2, 4, 6 e 9). Um dado importante desta figura é que, quando se aumenta a incorporação de fósforo, o material torna-se mais condutor. Também pode-se observar que a inclinação das curvas σ vs $1/T$, na região de altas temperaturas diminui com o aumento de C_P . O mecanismo de condução que caracteriza esta região de temperatura é o transporte termicamente ativado aos estados estendidos. Neste mecanismo de condução, a relação entre a condutividade e a energia de ativação é dada pela equação 2.8:

$$\sigma_1(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

Para o filme intrínseco nº 1, a condutividade apresenta um comportamento do tipo ativado até temperaturas em torno de 200 K, uma indicação de baixa densidade de estados eletrônicos no *band-gap*. A energia de ativação obtida, $E_a \approx 0.49$ eV, corresponde aproximadamente à metade do *band-gap* óptico, sendo o material levemente tipo n.

Para os filmes com $N_P/N_{Ge} < 4 \times 10^{-4}$, a condutividade apresenta um comportamento termicamente ativado que corresponde ao mecanismo de transporte nos estados estendidos. Para conteúdos de impureza acima deste valor, a condutividade apresenta dois tipos de comportamento associados a duas classes de mecanismos de condução. A altas temperaturas (acima de ≈ 250 K) o mecanismo de transporte predominante é por estados estendidos. Para temperaturas menores, o mecanismo de transporte dominante é por *hopping* entre estados localizados.

Para o filme dopado nº 6 (e o filme nº 7 apresenta o mesmo comportamento embora não tenha sido mostrado), os dados de condutividade na região de baixas temperaturas podem ser representados igualmente nas dependências $T^{-1/4}$ e $1/T$ (embora, não seja aparente a presença de duas regiões exponenciais como mostra a curva 6 da Fig. 3.7). No resultado dos ajustes de dados não há preferência por uma destas dependências, podendo ser uma superposição dos dois mecanismos de condução. Para uma melhor determinação da dependência da condutividade seria importante ampliar a faixa de medida a baixas temperaturas até 100 K.

Entretanto, para os filmes dopados nº 8 (não mostrado na Fig. 3.8) e 9, é mais clara a dependência em $T^{-1/4}$ na região de baixas temperaturas, como pode-se observar da Figura 3.8. Estes dados não podem ser bem ajustados utilizando uma dependência $1/T$. Essa figura ilustra que o mecanismo de transporte que domina a condução é o transporte por *hopping* (VRH) em torno do nível de Fermi³². A condutividade predominante nesta região de temperatura é dada pela relação 2.11:

$$\sigma_3(T) = \sigma_{02} \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right]$$

Este comportamento está em concordância com os altos valores de N_D ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) e de E_0 , pois as caudas são as mais alargadas de toda a série dopada. Consequentemente, o nível de Fermi (inferido a partir de $E_a \approx 0.17$ eV) encontra-se numa região de alta densidade de estados de cauda, tornando viável o transporte por VRH. Lembremos

que justamente os filmes mencionados apresentaram uma pequena diminuição da largura do gap.

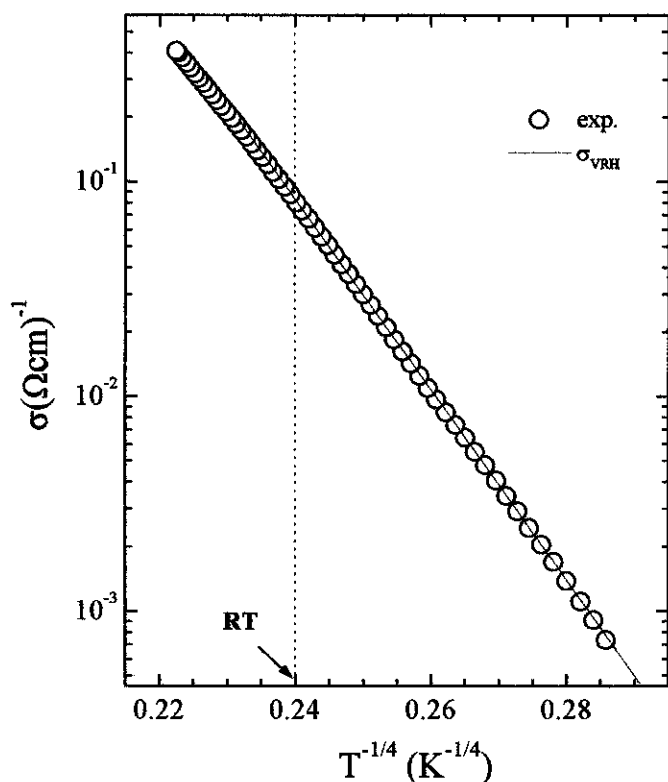


Figura 3.8: Curva de condutividade no escuro em função da temperatura, na representação $T^{-1/4}$, para o filme (nº 9, $N_P/N_{Ge} = 3.2 \times 10^{-2}$) de a-Ge:H dopado com fósforo. Pode-se observar o bom ajuste dos dados de condutividade nesta representação (linha sólida). Sendo este comportamento compatível com o mecanismo de transporte *variable range hopping*.

A influência da incorporação de impurezas dopantes nas propriedades elétricas geralmente é medida através da variação da energia de ativação (ou condutividade à temperatura ambiente, σ_{RT}) em função do teor da impureza. Para isto, é importante que as amostras sejam comparáveis (exceto pela concentração de impurezas) dentro de uma mesma série. Em nosso caso, por exemplo, não houveram mudanças na hidrogenação, no valor do gap, no índice de refração, e no parâmetro de microestrutura, para $N_P/N_{Ge} < 5 \times 10^{-3}$. Na Figura 3.9 é apresentada a dependência de E_a

com o conteúdo de fósforo. Observe-se que E_a diminui com o aumento do conteúdo de fósforo. Pelo exposto acima, esta diminuição de E_a “que corresponde ao deslocamento do nível de Fermi para a borda de mobilidade da banda de condução” é a principal evidência de que ocorreu dopagem ativa no a-Ge:H usando como dopante uma fonte sólida de fósforo.

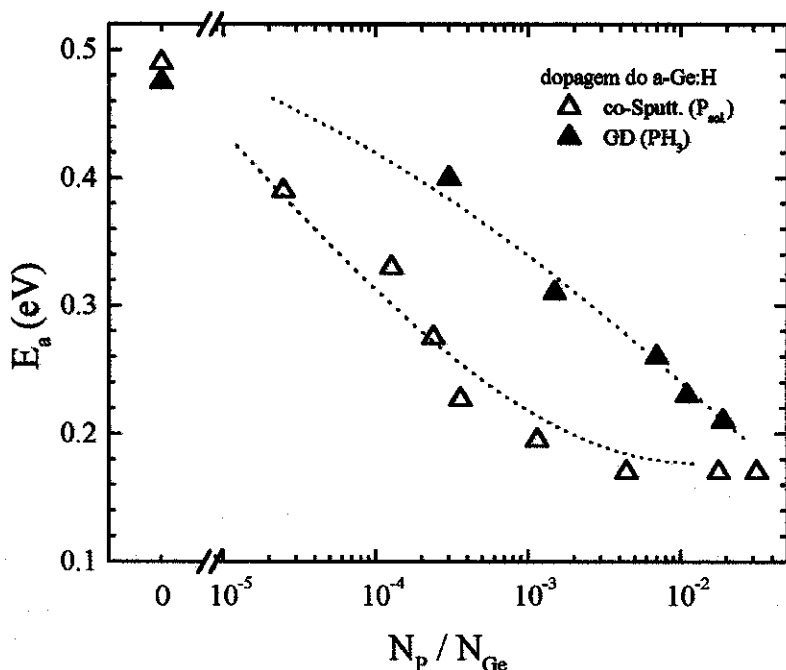


Figura 3.9: Energia de ativação (E_a) de duas séries de filmes de a-Ge:H dopadas em função da concentração de fósforo. Os triângulos vazios correspondem ao presente trabalho, filmes crescidos por *co-sputtering*, e os triângulos preenchidos- M. Stutzmann et al., Phys. Rev. B 35, 5666 (1987), onde os filmes foram crescidos usando um sistema de *glow discharge* e fosfina. As linhas tracejadas são um guia para os olhos.

Na Figura 3.9 também estão mostrados os valores de E_a do trabalho de Stutzmann *et al.*⁵ para filmes de a-Ge:H dopados com P crescidos usando um sistema de *glow discharge* (GD) e usando como precursor o gás PH_3 . Em quase todos os estudos de dopagem do a-Ge:H com fósforo existentes na literatura, a influência deste elemento nas propriedades optoeletrônicas dos filmes foi avaliada a partir da concentração do gás dopante “ $[PH_3]/[SiH_4]$ ” e não medindo a concentração de P dos filmes. Isto torna difícil a comparação destes trabalhos com nosso estudo. Voltando à Figura 3.9, pode-se observar que para concentrações similares de N_P/N_{Ge} , os filmes

crescidos por *co-sputtering* apresentam uma maior variação de E_a que os filmes crescidos por *GD*, correspondendo a um maior deslocamento do nível de Fermi. É importante assinalar que na série dopada de Stutzmann, o material de partida apresenta uma alta densidade de defeitos em torno de $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, aproximadamente um fator 3 maior que o material de partida do presente trabalho, fato que poderia influenciar no processo da dopagem. Contudo, as grandes diferenças de E_a entre estes dois materiais poderia, adicionalmente, ter outra origem, como por exemplo, a possível incorporação, no caso dos filmes crescidos por *GD*, de radicais P-H ou P-H₂ provenientes do gás reativo fosfina limitando a incorporação de fósforo na forma desejada (P ligado a três átomos de Ge). É provável que neste processo de deposição a eficiência da dopagem seja influenciada pelas reações na fase gasosa e na superfície do filme em crescimento. Dado que os processos de deposição por *glow discharge* e por *sputtering* são diferentes, podemos sugerir que o processo da dopagem do a-Ge:H com P é mais eficiente usando o método de *co-sputtering*.

Recentemente, Ebersberger *et al*³³ da Siemens, Alemanha, realizaram um estudo sobre filmes de a-Ge:H dopados com P crescidos num sistema *glow discharge* (os substratos foram colocados no cátodo e este conectado a uma alta potência rf). Tradicionalmente os substratos são colocados no ânodo para a obtenção dos filmes de a-Si:H de qualidade eletrônica. No entanto, para o caso do a-Ge:H os melhores filmes conseguidos até agora foram crescidos em sistemas de rf-sputtering (altas potência rf) e em sistemas GD onde o filme é crescido no cátodo. Nestes casos, nota-se que o bombardeamento dos filmes durante o crescimento é benéfico, fato pouco entendido. A densidade de defeitos do material de partida conseguida pelo Grupo da Siemens é de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ⁷. Eles observaram um forte aumento de N_D com o deslocamento do nível de Fermi dos filmes dopados como era previsto do modelo de Street²⁰. Este comportamento foi explicado pelo equilíbrio entre as ligações fracas e as ligações pendentes mediado por hidrogênio⁵. Nesse trabalho de Ebersberger *et al*³³ infelizmente não são citadas medidas de concentração de fósforo e por isso é difícil determinar se esta variação na deposição por *GD* (substrato no cátodo) resulta num processo mais eficiente em relação à presente metodologia. Dessa forma, compararemos os resultados do nosso trabalho com alguns dos poucos resultados experimentais publicados da referência 33.

A Figura 3.10 mostra a dependência de N_D com o nível de Fermi para duas séries de filmes de a-Ge:H dopadas com P, uma crescida por *GD* (diamantes vazios) e a outra crescida por *co-sputtering* (triângulos vazios). Para fazer a comparação, foi

determinada a energia de ativação E_C-E_F pelo método usado na referência 33 ($E_C-E_F=k_BRT\ln(\sigma_0/\sigma_{RT})$, $RT=300$ K) a partir dos dados da condutividade a temperatura ambiente e usando como fator pré-exponencial $150 (\Omega\text{cm})^{-1}$.

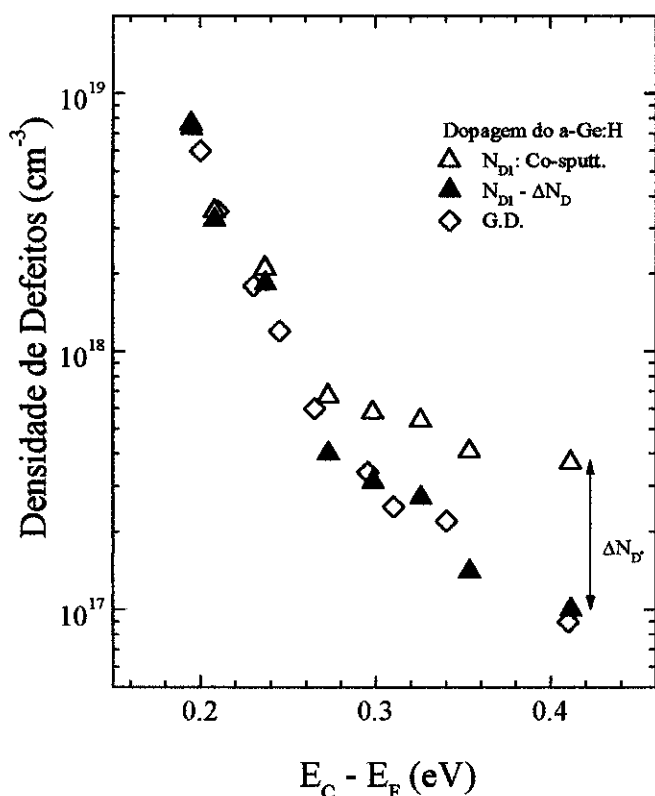


Figura 3.10: Densidade de defeitos N_D como função da posição do nível de Fermi para as séries de filmes de a-Ge:H dopados com P, uma crescida por *glow discharge*³³ usando PH_3 (diamantes vazios) e a outra crescida por *co-sputtering* (triângulos vazios). $\Delta N_D \approx 2.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ é a diferença das densidades de defeitos correspondentes aos filmes intrínsecos. As N_D corrigidas (triângulos preenchidos) coincidem com os valores de N_D obtidos por filmes crescidos por GD.

Observe-se que para deslocamentos do nível de Fermi de 0.1 eV em relação ao valor do filme intrínseco, os valores de N_D diferem consideravelmente entre si. O N_D do material de partida por GD é três vezes menor que o do material de partida por *co-sputtering*. Para maiores deslocamentos do nível de Fermi o comportamento de N_D é similar para ambas as séries. É interessante observar que se subtrairmos o excesso da densidade de defeitos $\Delta N_D \approx 2.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ de nosso material intrínseco relativamente ao material intrínseco por GD os valores de N_D assim obtidos (triângulos preenchidos) se superpõem aos valores de N_D por GD. Isto é um indicativo de que a formação dos

defeitos gerados pela dopagem depende fortemente do deslocamento do nível de Fermi, e não das técnicas de deposição específicas empregadas.

3.4 Dopagem dos filmes de a-Ge:H com arsênio (As)

Nesta seção, estudaremos a influência da incorporação de impurezas de arsênio nas propriedades optoeletrônicas de filmes de a-Ge:H. A originalidade deste estudo foi o uso de fonte sólida, arsênio metálico, em lugar da tradicional fonte gasosa 'arsina' (AsH_3 , usada na dopagem do a-Si:H), gás altamente tóxico cujo uso demanda extremos cuidados assim como também uma segurança de alto custo.

O arsênio como impureza nos semicondutores cristalinos tetraedricamente coordenados (c-Si e c-Ge) induz um estado doador raso próximo ao mínimo da banda de condução. Para o caso do c-Ge, o nível doador da impureza de As é mais raso que no c-Si, isto devido ao efeito da blindagem^{13,14}. No caso amorfo, especificamente o a-Si:H, o nível doador da impureza de As foi encontrado ser mais profundo em relação ao nível doador do P (similar efeito é observado no caso cristalino³⁴). A partir das medidas de ESR foi estimado que a distribuição de níveis doadores de As está em torno de 150 meV no a-Si:H. No entanto, a estimativa teórica obtida por Robertson foi de 300 meV³⁵. No a-Ge:H ainda não foi estimada a energia do nível doador do As, sendo o presente o primeiro estudo do a-Ge:H usando a impureza As.

3.4.1 Propriedades estruturais e ópticas

A concentração de arsênio nos filmes de a-Ge:H foi determinada pela técnica de PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*). As medidas foram realizadas pelo Prof. Manfredo Tabacniks do Instituto de Física da USP-SP.

A Figura 3.11 mostra a concentração de arsênio (C_{As}) em função da relação entre as áreas dos alvos de arsênio (A_P) e germânio (A_{ge}) dos filmes dopados de a-Ge:H. Devido ao limite da sensibilidade da técnica não se conseguiu medir a C_{As} correspondentes aos dois filmes menos dopados. A concentração de impurezas nestes filmes ($N_{\text{As}}/N_{\text{Ge}}$) foi obtida por extrapolação a partir dos valores medidos, como mostra a Tabela 3.2. Foi encontrado que a incorporação de arsênio nos filmes varia em forma linear com a área relativa de arsênio ($A_r = A_{\text{As}}/A_{\text{Ge}}$).

Observa-se também desta figura que, na faixa considerada, a concentração de arsênio é aproximadamente uma ordem de grandeza maior que a área relativa A_r . A estimativa teórica da concentração de arsênio obtida a partir da relação do *sputtering*

yield Y_{As}/Y_{Ge} ($2.3/1.8 \approx 1.3$)²⁷, semelhantemente à equação 3.7, é aproximadamente nove vezes menor que o valor experimental (a relação do *sputtering yield* Y_{imp}/Y_{Ge} , usando os valores de Y da ref. 27 estão em concordância com o obtido experimentalmente, dentro de uma margem de erro de 10%, para as impurezas de Ga e In)³⁶. Portanto, outros processos são responsáveis pela maior incorporação de arsênio - da mesma maneira que com o fósforo - como por exemplo, reações químicas na superfície do alvo de As com o plasma de hidrogênio, formando compostos voláteis de AsH_x (Este assunto será retomado na seção 3.6.1).

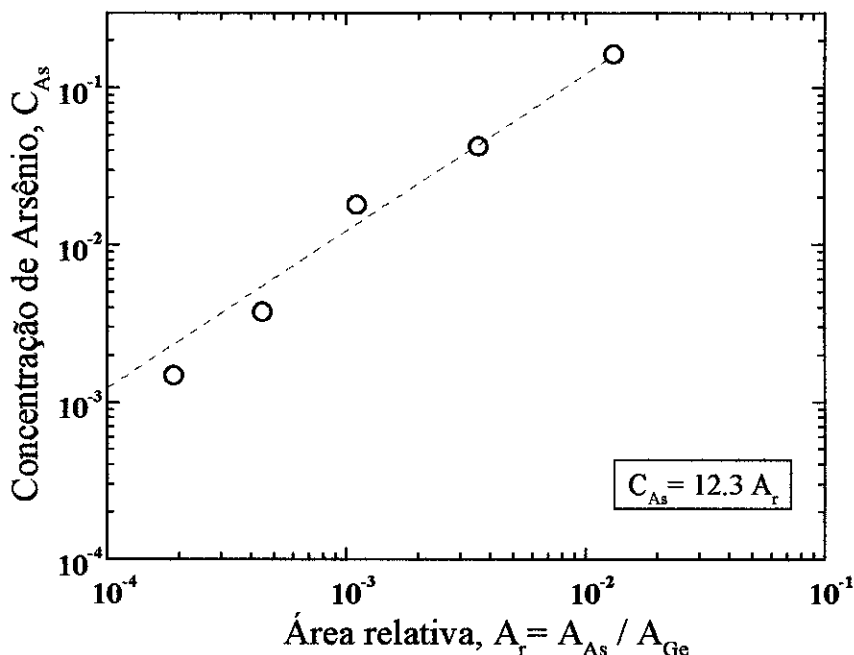


Figura 3.11: Concentração atômica de arsênio relativa ao germânio (C_{As}) em função da relação entre as áreas de arsênio e do alvo de germânio, A_{As}/A_{Ge} . A linha tracejada é o ajuste dos dados experimentais.

É importante destacar que a taxa de deposição, definida da mesma forma que no caso da dopagem com fósforo, permanece aproximadamente constante e igual a $\sim 1.1 \pm 0.1$ Å/s para valores de $A_r < 2 \times 10^{-3}$. A constância desta taxa implica que o *sputtering yield* do arsênio não afeta a taxa de *sputtering* total. Por conseguinte, semelhantemente à série dopada com P, as mudanças observadas nas propriedades de transporte e ópticas (que serão discutidas posteriormente) nas amostras de a-Ge:H dopadas com As não

têm origem em variações da taxa de deposição. Para os filmes crescidos com maiores valores de A_{As}/A_{Ge} , um pequeno acréscimo é observado na taxa de deposição. Por exemplo, para o filme nº 8 a taxa de deposição foi de $\sim 1.4 \text{ \AA/s}$.

Tabela 3.2: Composição e propriedades optoeletrônicas dos filmes de a-Ge:H dopados com arsênio.

filme	C_{As} (PIXE)	N_{As}/N_{Ge} (extrap.)	E_a (eV)	σ_{RT} (Ωcm) ⁻¹	C_H (at. %)	E_g (eV)	E_{04} (eV)	E_0 (meV)	N_D (cm ⁻³)
1	0	0	0.50	7.8×10^{-6}	7	1.09	1.21	59	3.2×10^{17}
2	n.d.	1.36×10^{-4}	0.436	3.6×10^{-5}	6.7	1.07	1.20	65	4.1×10^{17}
3	n.d.	6.21×10^{-4}	0.36	3.5×10^{-4}	6.8	1.07	1.20	66	6.3×10^{17}
4	1.47×10^{-3}	1.47×10^{-3}	0.23	5×10^{-3}	7.2	1.07	1.20	72	1.3×10^{17}
5	3.75×10^{-3}	3.75×10^{-3}	0.19	1.4×10^{-2}	7.7	1.09	1.21	95	2×10^{18}
6	1.78×10^{-2}	1.78×10^{-2}	0.181	2×10^{-2}	6.7	1.10	1.21	n.d.	n.d.
7	4.24×10^{-2}	4.24×10^{-2}	0.183	2.8×10^{-2}	6.3	1.06	1.19	132	3.9×10^{18}
8	1.63×10^{-1}	1.63×10^{-1}	0.218	1.1×10^{-2}	nd	1.00	1.13	145	6.8×10^{18}

n.d.: Dado não disponível

N_{As}/N_{Ge} : Concentração estimada dos filmes nº: 4-8 extrapolada dos dados de PIXE

E_a : Energia de ativação da condutividade no escuro.

σ_{RT} : condutividade à temperatura ambiente.

E_g : Gap óptico de Tauc

E_{04} : Energia do fóton correspondente a um coeficiente de absorção de 10^4 cm^{-1} .

E_0 : Energia de Urbach.

N_D : Densidade de defeitos profundos.

A Figura 3.12 mostra a energia E_{04} e a concentração de hidrogênio ligado ao germânio (C_H) em função da concentração de arsênio. Como no caso das amostras dopadas com P, a concentração de hidrogênio foi obtida a partir da integração da banda de absorção do modo de vibração Ge-H *wagging*. Pode-se ver nesta figura que dentro do erro experimental, C_H não varia na faixa de N_{As}/N_{Ge} considerada (na verdade uma ligeira diminuição de C_H é observada para o filme com $N_{As}/N_{Ge} \approx 4.2 \times 10^{-2}$). No que se refere a E_{04} , pode-se observar que o valor de E_{04} e o gap de Tauc (ver Tabela 3.2), nos filmes dopados, permanece constante para concentrações relativas de $N_{As}/N_{Ge} < 2 \times 10^{-2}$. Pode-se concluir que o valor do gap não foi afetado, na faixa de N_{As}/N_{Ge} indicada, pela presença de átomos de arsênio no material. Podemos inferir que

as mudanças observadas nas propriedades de transporte da série de filmes dopados não são originadas por mudanças da hidrogenação nem mudanças do gap.

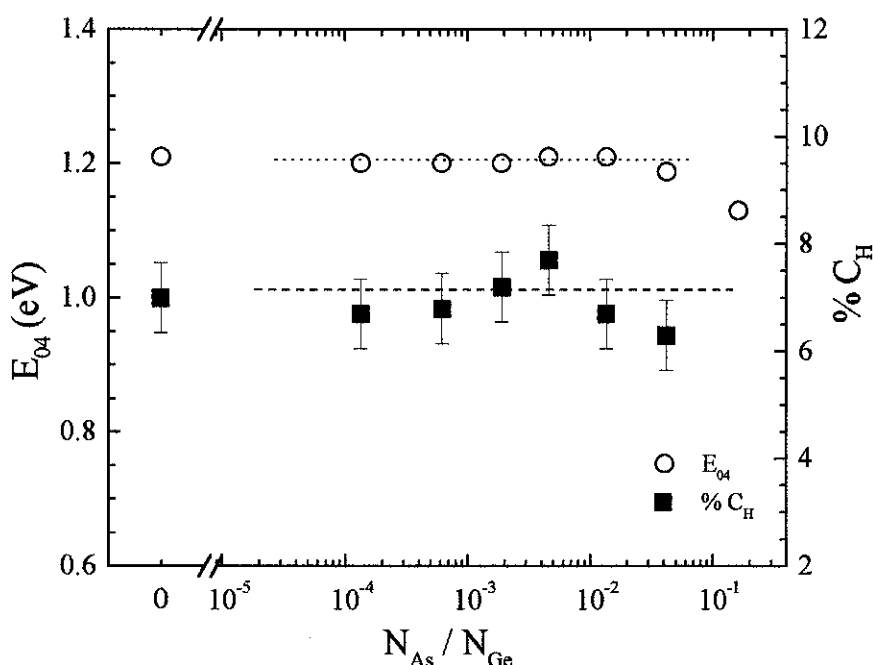


Figura 3.12: E_{04} e C_H em função da concentração de arsênio nos filmes dopados de a-Ge:H. Observe-se a constância destes valores para $N_{As}/N_{Ge} < 2 \times 10^{-2}$.

Entretanto, para os filmes com maiores concentrações de arsênio, $N_{As}/N_{Ge} > 2 \times 10^{-2}$, observa-se um pequeno decréscimo de E_{04} além de uma notória diminuição de $B^{1/2}$ (inclinação da curva $(\alpha n E)^{1/2} - vs - h\nu$ na região linear, não mostrado). Similarmente ao apontado na série dopada com P, os comportamentos indicados por E_g e $B^{1/2}$ nestes filmes mais dopados podem ser associados a modificações nos estados eletrônicos na região de absorção intrínseca do material e são uma consequência direta da substituição dos estados do topo da banda de valência. Estas variações de E_g e $B^{1/2}$ podem ser um indicativo do início da mudança na estrutura do material. A pequena diminuição da hidrogenação nessa região pode contribuir também, fracamente, no decréscimo da largura do gap. Isto foi observado nos filmes de a-Ge:H crescidos a diferente temperatura ($T_D = 220^\circ C$), onde se obtém uma menor hidrogenação, $C_H \approx 5\%$, que resultou numa pequena diminuição de $E_{04} = 1.18$ eV. O índice de refração em

$\lambda \approx 2200$ nm e o parâmetro de microestrutura não apresentaram variações na faixa de N_{As}/N_{Ge} considerada.

A influência da incorporação do arsênio sobre propriedades optoeletrônicas dos estados de cauda e de defeitos está resumida na Tabela 3.2, onde estão indicadas as energias de Urbach E_0 e a densidade de defeito N_D . Os comportamentos destes valores em função da concentração de arsênio são similares à série dopada com fósforo (mostrada na Figura 3.6). A discussão será apresentada na seção de comparações dos diferentes dopantes (*item* 3.6).

3.4.2 Propriedades de Transporte

Igualmente ao realizado para os filmes de a-Ge:H dopado com fósforo, as informações relativas aos mecanismos de condução e de energia de ativação foram extraídas a partir das medidas de condutividade σ no escuro. A Figura 3.13 apresenta curvas de condutividade no escuro em função da temperatura para alguns filmes de a-Ge:H dopados com arsênio.

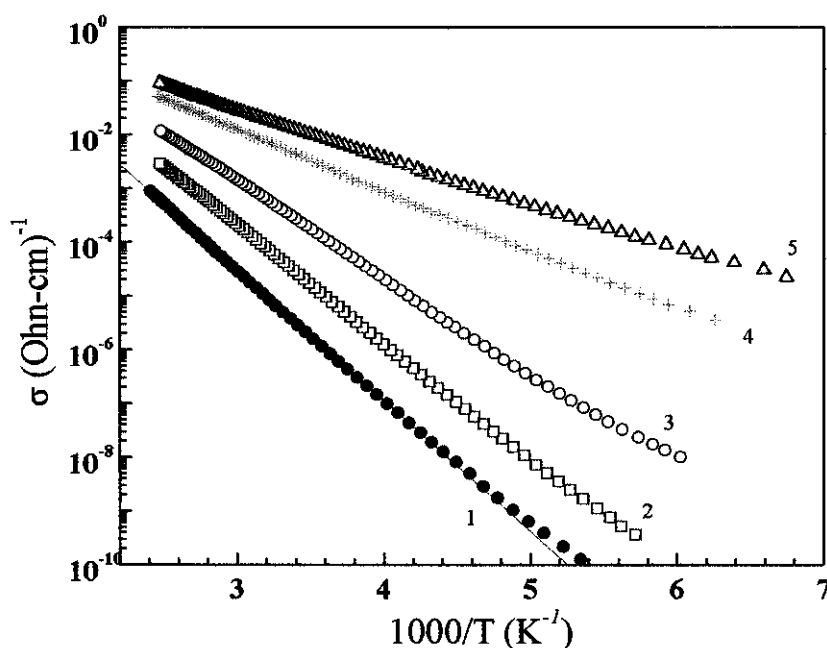


Figura 3.13: Condutividade no escuro em função da temperatura (segundo a representação $1000/T$) para os filmes de a-Ge:H dopados com As. A curva n^o 1 refere-se ao filme intrínseco, as outras curvas referem-se aos filmes dopados de concentrações N_p/N_{Ge} : 2- 1.36×10^{-4} , 3- 6.21×10^{-4} , 4- 1.47×10^{-3} e 5- 3.75×10^{-3} .

Pode-se observar que com o aumento do conteúdo de arsênio, a curva de condutividade se desloca para valores maiores com uma diminuição da inclinação. Tanto para o filme intrínseco quanto para os filmes dopados com $N_{As}/N_{Ge} < 4 \times 10^{-3}$, na faixa de temperaturas estudada, o comportamento da condutividade é termicamente ativado, que corresponde a transporte nos estados estendidos.

Para maiores concentrações de arsênio, a condutividade apresenta dois tipos de comportamento, um termicamente ativado predominante à altas temperaturas (acima de ~ 250 K) e o outro termicamente ativado assistido por fônons predominante à baixas temperaturas como mostra-se na Figura 3.14.

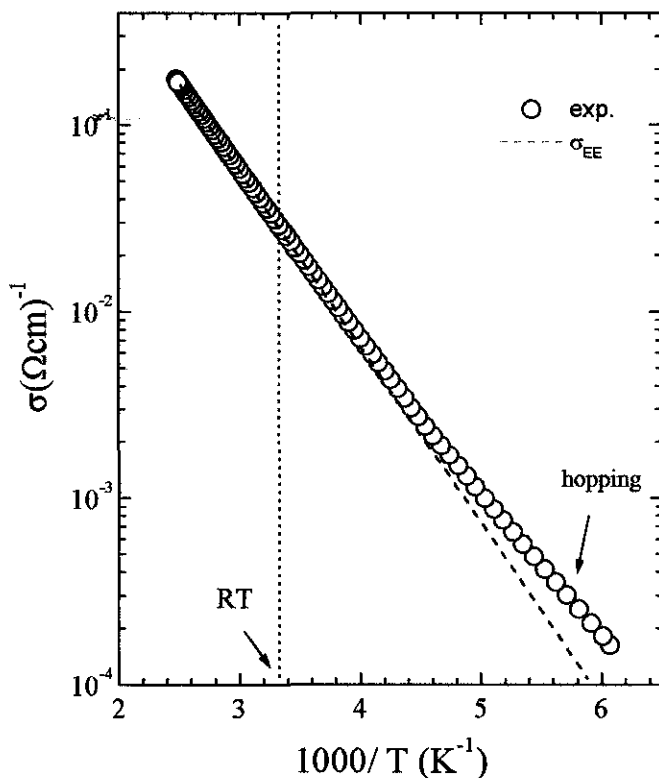


Figura 3.14: Curva de condutividade no escuro em função do inverso da temperatura para o filme ($n^0: 7$, $N_{As}/N_{Ge} = 4.2 \times 10^{-2}$) de a-Ge:H dopado com As. Pode-se observar desvios do comportamento termicamente ativado da condutividade (σ_{EE}), na região de baixas temperaturas, devido à contribuição por hopping.

A visão geral do efeito da dopagem do a-Ge:H com arsênio pode ser observada na Figura 3.15, onde estão representadas a energia de ativação e a condutividade à

temperatura ambiente σ_{RT} . Observa-se desta figura que, nesta faixa de concentrações, E_a diminui aproximadamente um fator 3 e σ_{RT} aumenta exponencialmente. Esta diminuição de E_a e aumento de σ_{RT} “que correspondem ao deslocamento do nível de Fermi para a borda da banda de condução” são a principal evidência de que ocorreu dopagem ativa do a-Ge:H usando como dopante uma fonte sólida de arsênio.

O comportamento exponencial de σ_{RT} é explicado mediante a equação 1 ($\sigma_{RT} = \sigma_0 \exp(E_a/300K_B)$), onde os valores de σ_{RT} são devidos à condução nos estados estendidos. Para maiores concentrações de As ($A_{As} > 2 \times 10^{-2} \text{ at. } \%$), a condutividade satura, em $E_a \approx 0.18 \text{ eV}$, e logo começa a diminuir com o aumento de E_a . A diminuição da condutividade, pode ser devida à mudança composicional (estrutural) do material, como observado pelo estreitamento do gap, para a fase liga.

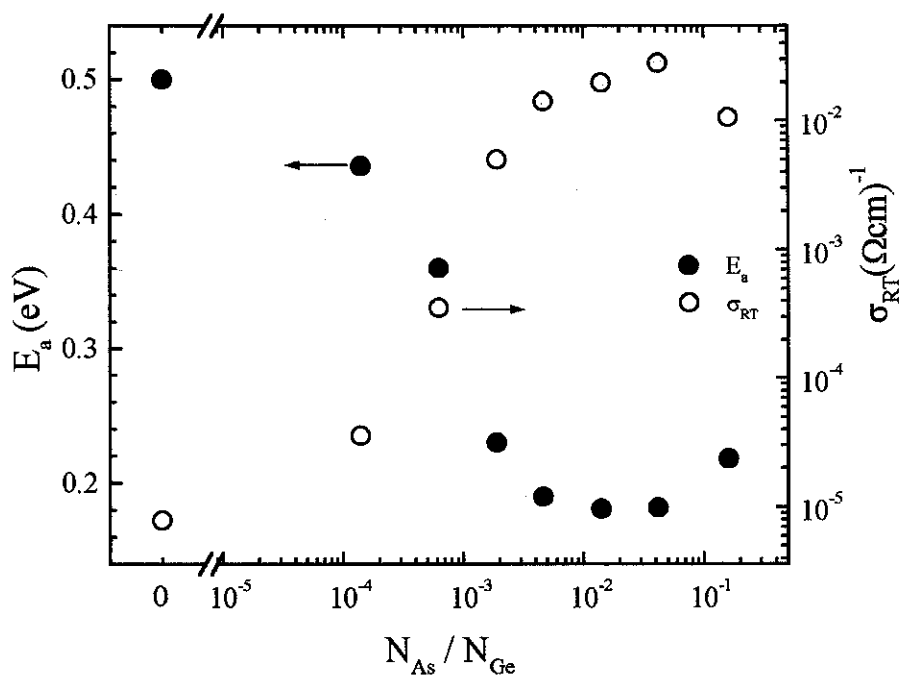


Figura 3.15: E_a e σ_{RT} em função da concentração de arsênio, dos filmes de a-Ge:H intrínseco e dopados. Observe-se, que as variações tanto de E_a quanto de σ_{RT} diminuem com o aumento de N_{As}/N_{Ge} , o qual é um indicativo que a eficiência da dopagem está diminuindo.

3.5 Dopagem dos filmes de a-Ge:H com nitrogênio (N) usando NH₃ como fonte dopante

A maioria das pesquisas de dopagem com nitrogênio do a-Si:H³⁷ e a-Ge:H³⁸ foram realizadas usando fontes gasosas, principalmente o N₂. Nesta seção, usando a amônia (NH₃) como fonte gasosa^{12,39}, estudaremos a influência da incorporação de nitrogênio nas propriedades optoeletrônicas dos filmes de a-Ge:H. O uso de N₂ e NH₃ apresenta as seguintes vantagens em relação aos outros gases na dopagem com impurezas do Grupo V: são gases baratos e não tóxicos. Os resultados deste estudo são comparados com aqueles obtidos na dopagem do a-Ge:H com N usando N₂ como fonte gasosa^{25,38}. A importância desta comparação é o entendimento do papel do hidrogênio no processo da dopagem.

O nitrogênio como impureza nos semicondutores cristalinos tetraedricamente coordenados (c-Si e c-Ge) toma um papel importante uma vez que N introduz estados profundos na rede de c-Si⁴⁰. A situação do N na rede do c-Ge ainda é um assunto em aberto⁴¹. Os problemas associados com a inclusão do N nestes materiais cristalinos são parcialmente superados em redes de semicondutores amorfos. A atividade elétrica do N no a-Si:H e o a-Ge:H tem sido matéria de debate durante muitos anos. No a-Si:H, foi observado que o N é um dopante *tipo-n* mas, geralmente, os resultados indicam que este é um dopante pouco eficiente. Isto pode ser devido a uma baixa eficiência do processo de dopagem, ou a um nível de energia relativamente profundo do centro doador. No entanto, o N é conhecido como um bom dopante na rede de a-Ge:H, provavelmente devido a uma considerável relaxação atômica em torno desta impureza o que permitiria a configuração ativa N₄⁺. Por outro lado, Drusedau *et al.* atribuíram o estado doador relacionado ao N a complexos de nitrogênio-hidrogênio como por exemplo: → Ge-NH₂-Ge ←⁴². Essa proposta baseia-se na observação da ligação preferencial do hidrogênio ao nitrogênio. Nesse sentido, é esperado que a comparação dos estudos da dopagem do a-Ge:H com N, usando N₂ e NH₃ permita um melhor entendimento do papel do hidrogênio no processo da dopagem.

3.5.1 Propriedades optoeletrônicas

A série de filmes dopados com N usando amônia como fonte dopante foi crescida no sistema *rf-sputtering* nas mesmas condições de deposição que as séries de filmes dopados com P e As. Houve apenas uma alteração na temperatura de deposição T_d = 220 °C (maiores informações encontram-se na ref. 36). Com a finalidade de se

obter filmes com diferentes concentrações, o único parâmetro variado foi a pressão parcial de amônia (P_{NH_3}) ao longo de toda esta série de filmes. Com relação à determinação do conteúdo de nitrogênio (C_N - mostradas na Tabela 3.3) foram realizadas medidas de reação nuclear $^{14}\text{N}-(d,p)-^{15}\text{N}$ (NRA-*Nuclear Reaction Analysis*). Esta reação foi obtida usando um feixe de dêutrons de 610 KeV incidindo sobre a amostra (usou-se filmes crescidos sobre substratos de p-Si) num acelerador Van de Graff. Estas medidas foram feitas pelo Prof. Fernando L. Freire da PUC-RJ.

Na tabela 3.3, resume-se as principais propriedades optoeletrônicas desta série de filmes dopados. Note-se que: *i)* o gap óptico E_{04} não varia na série de filmes, como é de se esperar em amostras na qual o conteúdo de nitrogênio permanece dentro dos

Tabela 3.3: Composição e propriedades optoeletrônicas dos filmes de a-Ge:H dopados com nitrogênio.

Filme	P_{NH_3} (mbar)	$C_N (\pm 10^{19})$ (cm ⁻³)	C_H ($\pm 0.6\%$)	σ_{RT} (Ωcm) ⁻¹	E_a (eV)	E_{04} (eV)	E_0 (meV)
1	0	-	5.8	5.3×10^{-5}	0.44	1.21	65
2	$< 10^{-6}$	n.d	5.3	2.6×10^{-4}	0.34	1.22	80
3	1.4×10^{-6}	$1.4 \times 10^{19(a)}$	5.3	3.4×10^{-3}	0.23	1.23	90
4	3.3×10^{-6}	$2.8 \times 10^{19(a)}$	5.7	1.1×10^{-2}	0.18	1.21	113
5	7.7×10^{-6}	$5.5 \times 10^{19(a)}$	6.0	2.4×10^{-2}	0.15	1.22	117
6	1.8×10^{-5}	1.4×10^{20}	6.2	2.4×10^{-2}	0.18	1.21	126
7	3.3×10^{-5}	2.7×10^{20}	6.0	2.6×10^{-2}	0.19	1.21	137
8	4.7×10^{-5}	3.7×10^{20}	6.5	2.8×10^{-2}	0.19	1.20	155

P_{NH_3} : Pressão parcial de NH_3 , medido através de um medidor do tipo Bayard-Alpert da Balzers. Nestes valores previamente se subtraem a pressão base e logo são corrigidos por um fator correspondente ao gás NH_3 .

(a): Extrapolados dos dados de NRA medidos a altas concentrações.

n.d.: Dado não disponível

E_a : Energia de ativação da condutividade no escuro.

σ_{RT} : condutividade à temperatura ambiente.

E_{04} : Energia do fóton correspondente a um coeficiente de absorção de 10^4 cm^{-1} .

E_0 : Energia de Urbach.

níveis de dopagem ($C_N \leq 1\%$); *ii)* a concentração de hidrogênio é aproximadamente constante em todas as amostras ($\sim 6\text{at.}\%$). A constância tanto da hidrogenação quanto da energia E_{04} indica que as mudanças observadas em E_a e σ_{RT} não são originadas por

mudanças da hidrogenação e do gap; *iii*) a energia de Urbach aumenta com o acréscimo de C_N . Este comportamento é diferente da série de filmes dopadas com N usando como fonte gasosa o N_2 .

A comparação dos resultados da dopagem do a-Ge:H com nitrogênio usando N_2 ^{25,38} e NH_3 pode ser feita porque em ambos os casos foi utilizado o mesmo sistema *rf-sputtering* sob as mesmas condições de deposição. A Figura 3.16 compara a energia de ativação de ambas as séries em função da concentração de nitrogênio. Pode-se notar desta figura que, embora os efeitos da dopagem sejam similares usando um ou outro gás, o mesmo conteúdo de nitrogênio não induz a mesma mudança na energia de ativação.

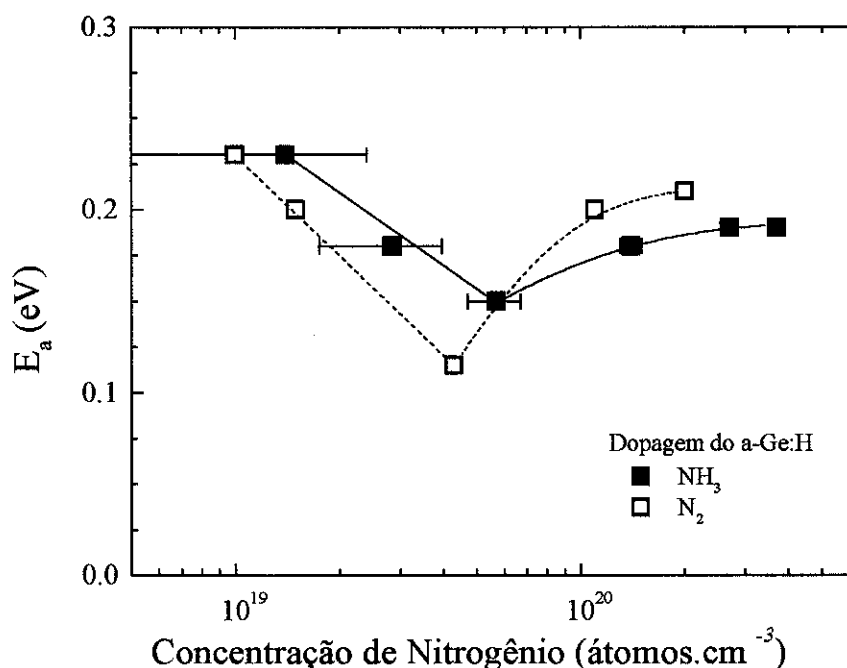


Figura 3.16: Energia de ativação versus a concentração de nitrogênio dos filmes de a-Ge:H dopados com N usando: N_2 (quadrados vazios) e NH_3 (quadrados preenchidos) como fontes dopantes. Ambas fontes dopantes induzem similares mudanças de E_a . Observa-se, não obstante, um achatamento da curva e deslocamento para maiores concentrações para as amostras crescidas usando NH_3 .

Para a série da NH_3 , a curva de E_a versus C_N é um pouco ‘achatada’ e deslocada para maiores concentrações. Isto é uma indicação de que o processo da dopagem é

menos eficiente. Adicionalmente, o uso de NH_3 para C_N similares induz uma maior energia de Urbach – como pode-se observar da Figura 3.17 – e uma maior densidade de defeitos. Foi proposto que a maior desordem observada na série de NH_3 é principalmente devida à incorporação de radicais (NH e NH_2) agindo como aniquiladores das ligações pendentes³⁹. Tsu *et al.*⁴³ prepararam por *glow discharge* filmes de nitreto de silício usando atmosferas de $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$ e $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$. No último, eles observaram evidências de incorporação nos filmes dos grupos NH e NH_2 . Amostras usando ND_3 em lugar de NH_3 indicam que a fonte de H nos grupos NH_x ($x=1, 2$) é NH_3 e não SiH_4 ⁴³. Devido ao baixo teor de nitrogênio em nossos filmes (níveis de dopagem) não foi possível observar através das medidas de infravermelho as bandas de absorção correspondentes aos modos de vibração dos grupos NH e NH_2 .

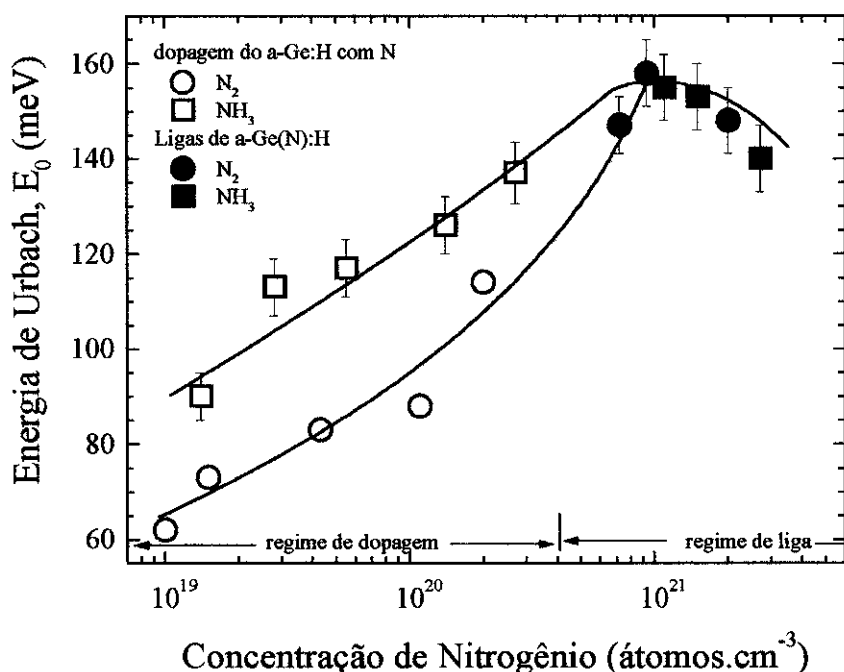


Figura 3.17: Energia de Urbach (E_0) em função da concentração de nitrogênio para os filmes dopados de a-Ge:H com nitrogênio (símbolos vazios) e as ligas de a-Ge(N):H (símbolos preenchidos), usando como fontes de nitrogênio: N_2 (círculos) e NH_3 (quadrados).

Para verificar esta suposição, posteriormente foram crescidas por *rf-sputtering* duas séries de filmes de nitreto de germânio amorfo hidrogenado (a-Ge(N):H), numa

faixa de $2 \text{ at.}\% \leq C_N \leq 6 \text{ at.}\%$, uma usando N_2 e a outra, NH_3 (maiores detalhes sobre estes filmes encontram-se no Capítulo 4)⁴⁴. Uma importante pergunta é se a densidade das configurações NH e NH_2 , inferida a partir das medidas IR, depende do tipo do gás precursor do N utilizado. Figura 3.18 mostra a área integrada da banda de absorção relativa à vibração $N-H$ *stretching* em função da concentração de nitrogênio. Note-se da figura que a densidade de dipolos $N-H$ independe da natureza do gás precursor utilizado. Este resultado é consistente com os dados de IR da banda de $Ge-H$ *stretching* que também independe do tipo de precursor do N usado (vide Capítulo 4).

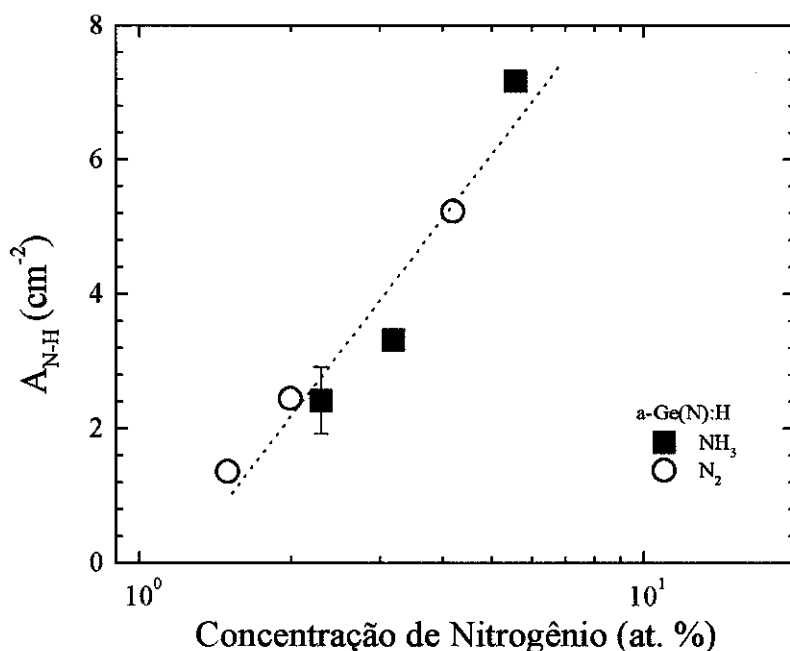


Figura 3.18: Área integrada da banda de absorção do modo de vibração $N-H$ *stretching* (A_{N-H}) em função da concentração de nitrogênio. Note-se que A_{N-H} independe da fonte gasosa utilizada.

O comportamento similar observado para os diferentes materiais nitrogenados presentes (preparados por *sputtering*) parece indicar que as configurações detectadas através dos dados IR se originam a partir da ligação do H a átomos individuais de N na superfície do filme em crescimento, em vez de ser produto direto do gás precursor. Esta conclusão foi testada substituindo H_2 por D_2 (deutério) durante a deposição de

um dos filmes de a-Ge(N):H, na qual foi usada a NH₃ como fonte de N. O espectro de absorção IR deste filme revela que as bandas de absorção correspondentes aos grupos N-H e N-H₂ (as respectivas frequências de vibração são indicadas na tabela 4.1 e na Figura 4.1) são fortemente suprimidas, enquanto os picos correspondentes aos modos N-D e N-D₂ *stretching* aparecem em torno de 2380 e 2500 cm⁻¹, respectivamente. Este fato mostra que a maior parte das espécies detectadas de N-H e N-H₂ (correspondentes à série da NH₃) não são simplesmente subprodutos da molécula da NH₃, mas que resultam da ligação de átomos de H a átomos isolados de N na superfície do filme em crescimento. A forte atração do H para o N pode ter sua origem no fato de que a energia da ligação N-H é maior que a energia da ligação Ge-H.

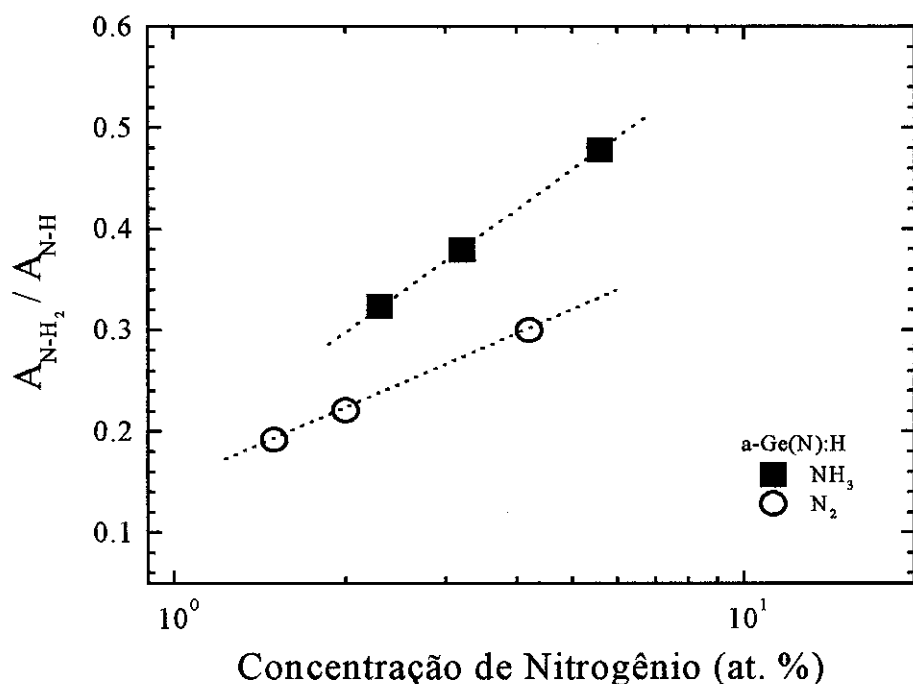


Figura 3.19: Razão das áreas integradas das bandas de absorção das vibrações *stretching* do grupo N-H₂ e N-H (A_{N-H_2}/A_{N-H}) em função da concentração de nitrogênio. Observa-se, que a razão A_{N-H_2}/A_{N-H} é maior quando NH₃ é utilizada.

Parte da fração das espécies detectadas N-H₂, não obstante, parece ser incorporada diretamente do plasma. A Figura 3.19 mostra a razão das áreas integradas das bandas de absorção associadas aos modos de vibração N-H₂ e N-H *stretching* em

função da porcentagem da concentração de N. Pode-se observar que esta razão é significativamente maior quando NH_3 é usada, indicando que uma parte das configurações N-H₂ nos filmes deve originar-se da molécula da NH_3 que perderia um átomo de H no plasma e se incorporaria como tal no filme.

É importante mencionar que para estas amostras de a-Ge(N):H a desordem (E_0) induzida pela presença do nitrogênio em suas diferentes configurações, independem do gás precursor utilizado (*Vide* Figura 3.17). Em consequência destes resultados, podemos dizer que ainda não está claro o motivo da maior desordem apresentada nos filmes dopados usando NH_3 . Uma explicação possível pode estar relacionada à configuração inativa N-H₂, sendo que o momento dipolar resultante desta configuração é diferente de zero gerando-se um campo elétrico que afetaria as flutuações do potencial atômico local influenciando na cauda de Urbach⁴⁵. Dado que as séries de filmes foram depositadas em regimes diferentes (dopagem, ligas), é importante assinalar que a química do plasma e as reações que acontecem na superfície do filme em crescimento podem ser diferentes a baixas e altas pressões parciais dos gases precursores do N.

Um estudo teórico recente da dopagem do a-Ge com N, P e As, feito por P.P.M. Venezuela⁴⁶, analisa as propriedades eletrônicas e estruturais, a partir das configurações amorfas iniciais determinadas pelo método de Monte Carlo. Estas propriedades são determinadas usando a teoria do funcional da densidade. Os resultados indicam uma maior relaxação para a impureza de nitrogênio. Venezuela encontra que a impureza de N é estável em sítios trigonais e metaestável em sítios tetracoordenados. Sendo N_4^+ a configuração de carga mais estável do sítio tetraédrico de acordo às predições dos resultados experimentais^{25,38}. Resumindo, a partir da comparação dos estudos de dopagem com N e o estudo de Venezuela, embora seja possível a presença de radicais NH e NH_2 nos filmes dopados – cujas configurações seriam eletricamente inativas – a configuração N_4^+ seria a responsável pelas mudanças da energia de ativação e condutividade a temperatura ambiente como os outros dopantes da coluna V da tabela periódica tanto no a-Si:H como no a-Ge:H.

3.6 Características Gerais da Dopagem com N, P e As nos Filmes de a-Ge:H

3.6.1 Incorporação das impurezas de N, P e As na rede de a-Ge:H

Como já foi mencionado anteriormente, variações nas propriedades optoeletrônicas podem ser provocadas por mudanças estruturais, por isso análises estruturais são de grande importância. Foram verificados, nas três séries de a-Ge:H dopadas com N, P e As, que a hidrogenação, o gap e o índice de refração não são afetados para concentrações menores que 1 at.%. No que se refere à incorporação das impurezas na rede de a-Ge:H foram observadas algumas características importantes quando são utilizadas fontes sólidas como precursoras dos átomos de P e As.

Foi observada uma incorporação de impurezas no a-Ge:H tanto do fósforo (seção 3.3.1) quanto do arsênio (seção 3.4.1) maior que a estimada usando o conceito de *sputter yield* (*physical sputtering*). O excesso da concentração de impurezas em relação ao valor estimado pode ter sua origem na remoção química (*chemical sputtering*). É conhecido que o plasma de hidrogênio provoca remoção química no silício cristalino⁴⁷, onde este plasma reage com a superfície do alvo de Si formando compostos voláteis de SiH_x . Moustakas sugeriu que a presença de SiH_4 no plasma pode ser explicada devido à remoção química do plasma de hidrogênio no alvo de Si⁴⁸. A taxa de remoção química vai depender da temperatura do alvo e da concentração atômica de hidrogênio⁴⁸. Portanto, sugere-se que a incorporação do P e As nos filmes de a-Ge:H é dada pela combinação dos processos de *sputtering* físico e químico do alvo de P e As. Esta sugestão poderia ser verificada, elaborando uma série de filmes de a-Ge:H dopadas com P ou As, onde o único parâmetro de deposição a ser variado seria a pressão parcial de hidrogênio.

No que se refere à incorporação de nitrogênio nos filmes de a-Ge:H foram observadas algumas interessantes características. Na Figura 3.20 estão representadas a concentração de nitrogênio em função da pressão parcial de N_2 (ou NH_3), para diversas séries de filmes dopados e de ligas, crescidas no mesmo sistema *rf-sputtering* numa atmosfera de $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{N}_2$ (ou NH_3 , para os materiais hidrogenados). Pode-se observar que nas amostras de a-GeN (não hidrogenadas) a concentração de nitrogênio é maior, por um fator 4, do que nas amostras de a-GeN:H, de modo que vemos que o hidrogênio cumpre um papel importante na redução da incorporação de nitrogênio na amostra. Pode-se sugerir que esta menor concentração de nitrogênio dos filmes de a-Ge:H deva-se à formação de NH_3 , assim como acontece num sistema *glow discharge*, no interior da câmara a qual é então extraído do sistema por bombeamento.

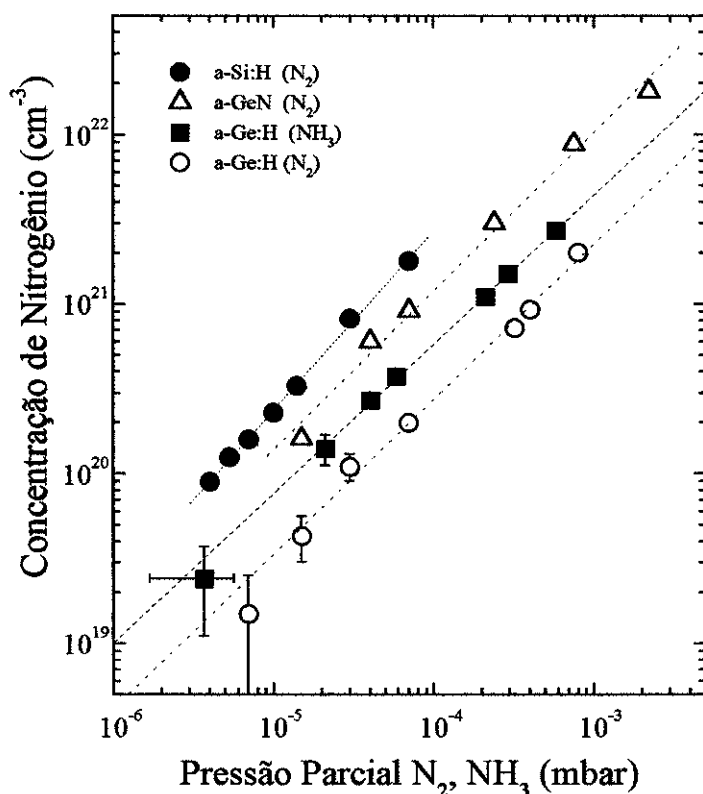


Figura 3.20: Concentração de nitrogênio em função da pressão parcial de N_2 ou NH_3 , em diferentes amostras: i) Para as dopadas, $P_{N_2}, P_{NH_3} < 10^{-4}$ mbar, a-Si:H (círculos preenchidos, ref. 49, 50) e a-Ge:H (N_2 -círculos vazios, ref.25, e NH_3 -quadrados preenchidos, ref.39) ii) Para as ligas de a-GeN (N_2 -triângulos vazios, ref.29) e de a-GeN:H (N_2 -círculos vazios e NH_3 -quadrados preenchidos, ref.44).

Por outro lado, para a série de filmes dopados e ligas de a-Ge:H, usando N_2 e NH_3 como precursores dos átomos de N, uma maior concentração de nitrogênio é obtida quando NH_3 é usada. Isto em parte é devido à menor energia de dissociação da NH_3 em relação ao N_2 . Outra interessante observação foi a maior incorporação de nitrogênio nos filmes dopados de a-Si:H em relação à incorporação do N no a-Ge:H (usando N_2 como fonte de N)^{49,50}. Temos que para pressões parciais de N_2 similares, uma maior incorporação de nitrogênio, aproximadamente de um fator nove, dá-se no a-Si:H. Este comportamento ainda não tem uma explicação definitiva, pensa-se que isto se deve ao fato de as energias de ligação serem muito diferentes: $E_{Si-X} > E_{Ge-X}$ ($X \equiv H, N$, etc.). Similarmente, esta preferência de incorporação de espécies na rede do a-Si

é observada na hidrogenação de ambos materiais intrínsecos (amostras de a-Ge:H e de a-Si:H, crescidos sob as mesmas condições de deposição). Este comportamento também foi observado em materiais crescidos por *glow discharge*, na incorporação de P e B usando como precursores os gases de PH_3 e B_2H_5 , respectivamente.

3.6.2 Propriedades Ópticas e de Transporte

Na Figura 3.21 são apresentadas a energia de ativação das séries de filmes de a-Ge:H dopadas com N, P e As, em função da concentração de impurezas ($N_{\text{imp}}/N_{\text{Ge}}$). Observa-se, para as três séries dopadas, que a energia de ativação diminui com o aumento do conteúdo de impurezas, fato que mostra a dopagem do a-Ge:H com P e As (usando fontes dopantes sólidas) e N (usando NH_3 como fonte dopante). Note-se que para pequenas quantidades de impurezas, $N_{\text{imp}}/N_{\text{Ge}} < 7 \times 10^{-4}$, a energia de ativação decresce de forma similar para as amostras dopadas tanto com N como com P. No entanto, para os filmes dopados com As a diminuição de E_a é mais lenta.

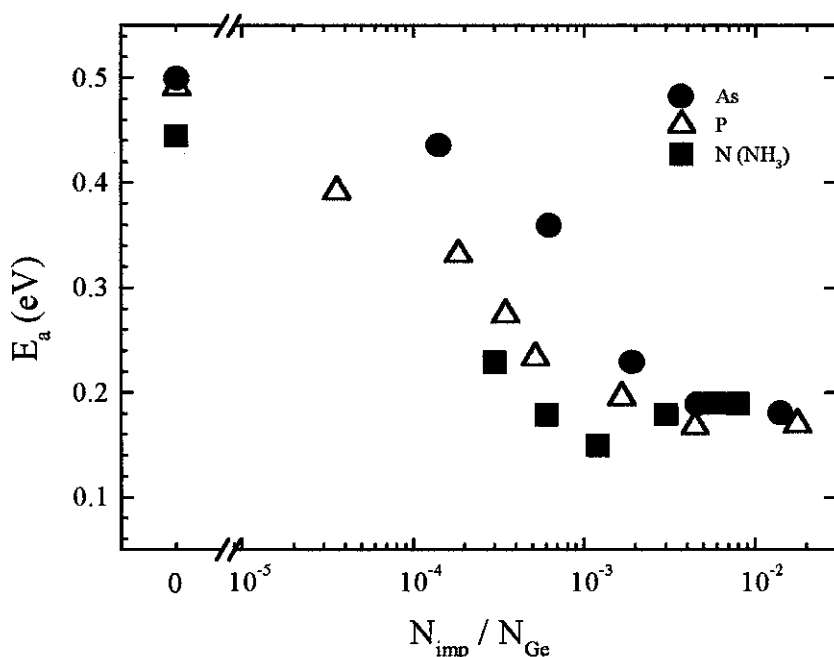


Figura 3.21: Energia de ativação da condutividade no escuro para os filmes dopados de a-Ge:H em função da concentração de impurezas ($N_{\text{imp}}/N_{\text{Ge}}$) de N, P e As. Observe-se menor variação de E_a , para as amostras dopadas com As indicando que esta impureza é a menos eficiente como dopante.

Para concentrações maiores, $N_{\text{imp}}/N_{\text{Ge}} > 7 \times 10^{-4}$, a diminuição de E_a é cada vez menor até atingir um valor limite. Nesta região, a menor E_a foi conseguida para a série dopada com N, que corresponderia à posição do E_F mais próxima da borda de mobilidade da banda de condução. Note-se, que a taxa de variação da energia de ativação, nesta faixa, é mais lenta. Esta diminuição da taxa de variação de E_a é uma indicação de uma diminuição da eficiência da dopagem conforme aumenta-se a concentração de impurezas.

A partir dos valores de E_a , pode-se destacar que para concentrações similares de impurezas de N, P e As, o E_F desloca-se mais quando é usada a impureza de N, seguida, muito próxima, pela impureza de P e finalmente pela impureza de As. Destas observações concluímos que a impureza de arsênio é a menos eficiente como dopante. Ainda não está claro porque o As é menos eficiente. Uma possível interpretação seria que o nível doador da impureza de As seja mais profundo em relação ao nível doador do nitrogênio e fósforo. De acordo com o modelo de Street, mais energia é necessária para se formar a configuração dopante do As, resultando num processo de baixa eficiência de dopagem (fração de átomos de As ligados tetraedricamente, $[As_4]/[As]$).

Robertson²⁶ estudou os níveis doadores de impurezas das colunas III e V no a-Si:H usando um modelo *tight-binding*. Os resultados indicam que o nível doador depende do tamanho das impurezas ocupando sítios do Si, ou seja, impurezas dopantes pequenas resultam em níveis rasos, o que também é encontrado no modelo da impureza-molecular⁵¹ (átomo da impureza dopante, quebrando levemente a simetria de sua vizinhança, ligado a quatro híbridos sp^3 dos átomos ao seu redor). Outra propriedade de interesse no estudo molecular é que largas diferenças de eletronegatividade entre o átomo de impureza central e os átomos vizinhos resultam em níveis profundos^{26,52}. Em analogia às idéias de Robertson e aos estudos de impureza-molecular, podemos, muito qualitativamente, aplicá-los ao caso do a-Ge:H. Para isto, é importante considerar os tamanhos das impurezas ocupando sítios do Ge. A distância de equilíbrio (d) de impurezas substitucionais de N, P e As no a-Ge foram calculadas teoricamente por Sansores *et al.*⁵³ após uma relaxação da distância entre a impureza dopante e os vizinhos próximos, estes valores e a eletronegatividades (χ) destas impurezas são mostrados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Distância de equilíbrio e eletronegatividades do N, P e As

	Ge	N	P	As
d (Å)	2.4967	2.2050	2.5172	2.5937
χ	2.62	3.19	2.52	2.82

Segundo a Tabela 3.6, e pelo já exposto acima, o maior volume ocupado pela impureza de As e a diferença de χ em relação ao Ge sugerem que o As apresentaria um nível mais profundo em relação ao P. No que se refere à impureza de N, existiria uma competição entre o pequeno tamanho desta impureza substitucional e a larga diferença de eletronegatividades. Tanto Sansores *et al.*⁵³ como Venezuela *et al.*⁵⁴ encontraram níveis profundos para o N em sítios substitucionais. Não obstante, a partir dos resultados experimentais, Zanatta *et al.* sugerem um nível doador ~ 50 meV³⁸. Além disto, os presentes resultados mostrados na Figura 3.20 e na Figura 3.16 indicariam que o N é o mais eficiente dopante da coluna V no a-Ge:H (Recentes estudos da dopagem do grupo de Pesquisas Fotovóltaicas mostram que tanto o antimônio como bismuto são, nesta seqüência, os menos eficientes como dopantes no a-Ge:H).

A Figura 3.22 mostra o parâmetro de Urbach para os filmes de a-Ge:H dopados com N, P e As, em função da concentração destes átomos. Para concentrações de $N_{\text{imp}}/N_{\text{Ge}} < 10^{-3}$ o parâmetro de Urbach permanece constante e de igual valor ao correspondente filme intrínseco para as séries dopadas com P e As. Isto significa que pequenas quantidades de impurezas de P e As não modificam a desordem inicial apresentada na amostra não dopada. Para maiores concentrações das impurezas de P e As, E_0 aumenta de forma similar para ambas as séries dopadas dentro da margem do erro experimental. Quando é usado o N como impureza dopante, E_0 aumenta consideravelmente em toda a faixa de $N_{\text{imp}}/N_{\text{Ge}}$ estudada. Estes aumentos de E_0 (maior desordem) nas três séries dopadas são induzidos pela presença das impurezas dopantes. O aumento da desordem poderia ser atribuído não apenas às diferenças físicas entre os átomos de Ge e da impureza (raio covalente, por exemplo), como também ao caráter químico das espécies consideradas tais como a coordenação eletrônica, eletronegatividade dos átomos das impurezas. Este aumento de E_0 freqüentemente é relacionado a um aumento da desordem topológica da rede, ou seja, uma maior distorção dos comprimentos e ângulos de ligação. É importante destacar da Figura 3.22 que para similares concentrações de impurezas, maiores valores de E_0 são observados para o caso da dopagem com N.

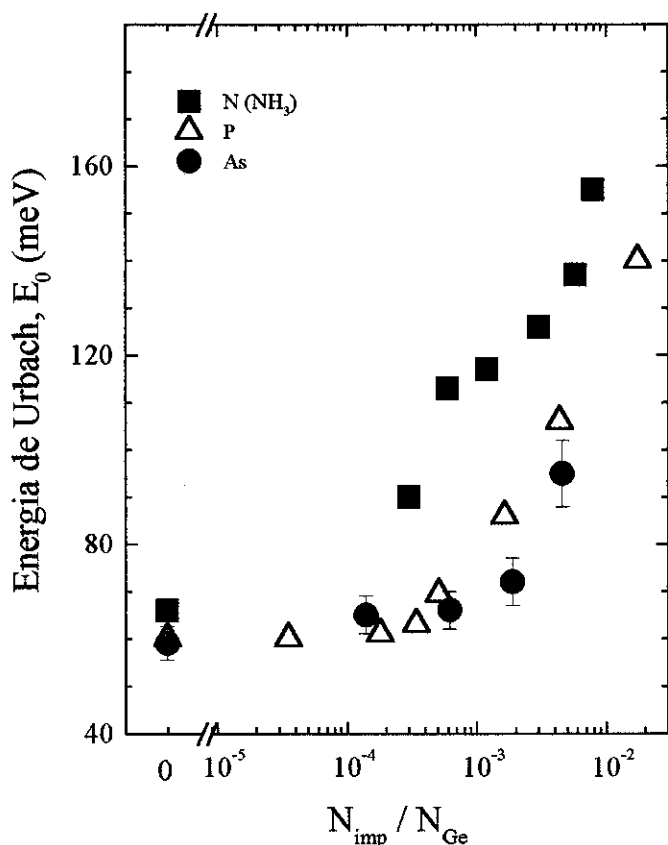


Figura 3.21: Energia de Urbach (E_0) em função da concentração de impurezas (N_{imp}/N_{Ge}) para os filmes dopados com N, P e As.

Recentemente a provável origem do aumento da desordem tanto para materiais dopados, aqui apresentados quanto para as ligas dos semicondutores tetraedricamente coordenados foi estudada por Zanatta *et al.*⁴⁵. Eles sugerem para os presentes dados de E_0 que a desordem poderia ter duas origens, uma estrutural e outra eletrônica. Sendo estes tipos de desordem provenientes de mudanças tanto da ‘densidade conjunta de estados’ JDOS (desordem estrutural – altas concentrações de impureza), como do elemento de matriz de transição dipolar $\mathbf{R}$ (desordem eletrônica – baixas concentrações de impurezas) da parte imaginária da constante dielétrica dada por :

$$\varepsilon_2 \propto R^2(\hbar\omega)(JDOS) \quad \text{e} \quad \alpha(\hbar\omega) \propto \varepsilon_2(\hbar\omega)/n \quad (3.8)$$

onde:

$$JDOS(\hbar\omega) = \int N_v(E)N_c(E + \hbar\omega)dE \quad (3.9)$$

onde as transições eletrônicas são: banda-a-banda e cauda-a-banda (banda-a-cauda), N_v e N_c são a densidade de estados iniciais e finais. As flutuações de potencial produzidas pela impureza de N, que apresentam uma maior diferença de eletronegatividades em relação ao átomo da Ge, podem induzir uma forte absorção via consideráveis mudanças no R^2 dos estados de cauda⁴⁵.

A Figura 3.23 mostra a densidade de defeitos para os filmes de a-Ge:H dopados com N, P e As, em função da concentração destes átomos. Para concentrações de $N_{imp}/N_{Ge} < 3 \times 10^{-4}$, N_D permanece constante e de igual valor ao correspondente filme intrínseco, apesar de se ter observado mudanças na energia de ativação e σ_{RT} . Isto pode significar que o elétron entregue pela impureza ligada tetraedricamente é capturado por um defeito de estado de carga neutro D^0 . Isto pode ser dado pela seguinte reação química da conversão de defeitos neutros em defeitos carregados D^- :



Para $N_{imp}/N_{Ge} > 3 \times 10^{-4}$, a densidade de defeitos aumenta rapidamente com o acréscimo das impurezas. Nesta região, é observado, para todas as séries dopadas, que N_D varia com a raiz quadrada da concentração das impurezas. Estes resultados são consistentes com o modelo da criação de ligações pendentes induzidas por impurezas carregadas proposto por Street. A concentração destas espécies carregadas é governada pelo equilíbrio termodinâmico da taxa de criação e de aniquilação, as quais são determinadas pela posição do nível de Fermi. Os resultados da dopagem por *glow discharge* com P e B no a-Si:H⁴ e P no a-Ge:H³³ estão em concordância com as previsões deste modelo. É interessante observar que a densidade de defeitos correspondente à série dopada com As, mesmo levando-se em conta a margem de erro experimental, é ligeiramente menor que as densidades de defeitos correspondentes das séries dopadas com P e N. Este fato pode ser explicado, devido à fração de impurezas de As ligadas tetraedricamente ser menor que seus similares das impurezas de P e N; em consequência, a densidade de defeitos formados D^- é menor. Este resultado está em relativa concordância com o lento deslocamento do nível de Fermi⁵⁵.

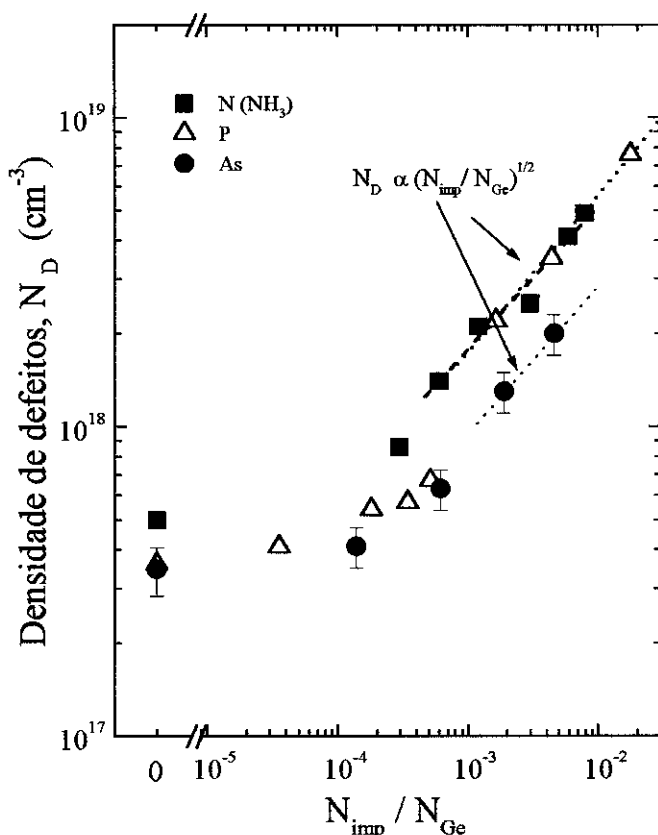


Figura 3.23: Densidade de defeitos (N_D) em função da concentração de impurezas (N_{imp}/N_{Ge}) para os filmes dopados com N, P e As.

É interessante assinalar que os resultados das propriedades da dopagem do a-Ge:H com B, Al, Ga e In usando fontes sólidas⁸⁻¹¹ (trabalhos realizados pelo grupo de Pesquisas Fotovoltáicas) mostra que somente a dopagem com B está em concordância com o modelo de Street da criação de ligações pendentes induzidas por impurezas carregadas. Os outros estudos (usando Al, Ga e In) o mecanismo de criação de defeitos parecem estar associados com a incorporação de espécies na sua configuração eletricamente inativa o qual induziria a formação de defeitos na sua vizinhança¹¹. Maiores detalhes sobre a dopagem tipo-p e tipo-n do a-Ge:H, encontram-se resumidos na recente publicação⁵⁶.

3.7 Considerações Finais

Neste capítulo foram apresentadas e discutidas diversas informações relativas às propriedades estruturais e optoeletrônicas dos filmes de a-Ge:H dopados, crescidos no mesmo sistema de deposição e sob as mesmas condições de preparo, usando impurezas de P, As (fontes sólidas) e N (NH₃-fonte gasosa). Entre os principais assuntos explorados pode-se destacar:

- i) Maior incorporação de P e As foi observado em relação ao estimado teoricamente usando os valores de *sputter yied*. Relativo à impureza de N, sua incorporação depende do tipo de precursor utilizado (N₂ ou NH₃).
- ii) Em nenhuma das séries dopadas foram observadas mudanças no gap e na concentração de hidrogênio para concentrações de impureza menores de 1%.
- iii) A dopagem do a-Ge:H com N é mais eficiente quando o N₂ é usado. Mais estudos são necessários para determinar a origem da maior desordem dos filmes dopados usando NH₃.
- iv) Das três impurezas, a menos eficiente como dopante é o As. Maiores esforços teóricos e experimentais são necessárias para compreender a origem das diferentes atividades elétricas dos dopantes utilizados.
- v) Os presentes resultados da dopagem estão em concordância qualitativa ao modelo de Street.

REFERÊNCIAS

1. W.E. Spear and P.G. LeComber, *Solid State Commun.* **17**, 1193 (1975).
2. E. Spear and P.G. LeComber, *Adv. Phys.* **26**, 811 (1977).
3. Winer and R.A. Street, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 880 (1989), R.A. Street, D.K. Biegelsen and J.C. Knights, *Phys. Rev. B* **24**, 969 (1981).
4. A. Street, in *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press (1991).
5. Stutzmann, D.K. Biegelsen and R.A. Street, *Phys. Rev. B* **35**, 5666 (1987).
6. W.E. Spear and P.G. LeComber, *Phil. Mag.* **33**, 935 (1976).
7. B. Ebersberger, W. Krühler and W. Fuhs, in *Proceeding of 11th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference*, edited by L. Guimarães et al. (Harwood Academic, Montreux, Switzerland, 1992), pag. 598.
8. F. Fajardo, D. Comedi and I. Chambouleyron, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3273 (1994).
9. F. Fajardo and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* **52**, 4965 (1995).
10. D. Comedi, F. Fajardo, D. Comedi and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* **52**, 4974 (1994).
11. D. Comedi, and I. Chambouleyron, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 58 (1996).
12. R. Campomanes em "*Dopagem do α -Ge:H com nitrogênio usando amônia como gás dopante*", Tese de Mestrado (UNICAMP, 1994).
13. M. Madelung in *Introduction to Solid State Physics*, (Springer, 1978).
14. B.I. Shklovskii and A.L. Efros in *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, (Springer, 1984)
15. G. Feher, *Phys. Rev B* **114**, 1219 (1959).
16. J.P. McKelvey in *Solid State and Semiconductors Physics* (Harper & Row Publishers, Inc, 1993)
17. M. Lannoo and J. Bourgoin, in *Point Defects in Semiconductors I*, (Springer, 1981).
18. Mott N.F., *Adv. Phys.*, **16**, 49, (1967).
19. J. Robertson, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, L349 (1984).
20. R.A. Street, *Phys. Rev. Letters*, **49**, 1187 (1982).
21. G. Müller, S. Kalbitzer and H. Mannspergher, *Appl. Phys. A* **39**, 243 (1986).

22. P.W. Atkins in *Physical Chemistry*, (Oxford University Press, 1990).
23. R.A. Street, D.K. Biegelsen, W.B. Jackson, N.M. Johnson and M. Stutzmann, *Philos. Mag. B* **52**, 235 (1985).
24. M. Stutzmann, *Philos. Mag. B* **53**, L15 (1986).
25. I. Chambouleyron and A.R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 58 (1993).
26. J. Robertson, *Phys. Rev B* **28**, 4647 (1983).
27. M.P. Seah, *Thin Solid Films* **81**, 279 (1981).
28. R. Swanepoel, *J. Phys. E* **16**, 1214 (1983).
29. A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B*, **48**, 4560 (1993).
30. C. F. O. Graeff and M. Stutzmann, *Philos. Mag. B*, Vol. **69**, 2, 387 (1994).
31. P. Nagels, in *Amorphous Semiconductors*, Ed. M. Brodsky, Topics in Applied Physics, vol. 36, (Springer, 1979).
32. H. Overhof, in *"Hopping Conductivity in Disordered Solids"*, Festkörperprobleme (Advance in Solid State Physics), Vol. XVI, ed. by J. Treusch (Vieweg, Braunschweig 1976).
33. B. Ebersberger, W. Krühler and W. Fuhs and H. Mell, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1683 (1994).
34. W. Kohn, in *Solid State Physics*, ed. by F. Seitz and D. Turnbull, Vol. 5, p. 257 (Academic, New York, 1957).
35. J. Robertson, *Phys. Rev B* **28**, 4647 (1983).
36. F. Fajardo, *Dopagem tipo-p de filmes de germânio amorfo hidrogenado*, Tese de Doutorado, UNICAMP (1994). D. Comedi, F. Fajardo, I. Chambouleyron and M. Tabacniks, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** (6), 3149 (1994).
37. J. Zhou, K. Yamaguchi, Y. Yamamoto and T. Shimizu, *J. Appl. Phys.* **74**, 5086 (1993).
38. A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* **46**, 2119 (1992).
39. I. Chambouleyron and R. Campomanes, *Phys. Rev B* **53**, 12566 (1996).
40. K.L. Brower, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1627 (1980).
41. A. Campbell, J.B. Mitchell, J. Schewchun and D.A. Thompson, *Can. J. Phys.* **53**, 303 (1975).
42. T. Drüsedau, B. Schröder, H. Oeshsner, *Sol. Stat. Commum.*, Vol. 79, 10, 799 (1991).
43. D.V. Tsu, G. Lucovsky and M.J. Mantini, *Phys. Rev. B* **33**, 7069 (1986).

44. R.R. Campomanes, D. Comedi and I. Chambouleyron, J. Appl. Phys., a ser publicado (1998).
45. A.R. Zanatta, M. Mulato and I. Chambouleyron, J. Appl. Phys. **84**, 5184 (1998)
46. P.P.M. Venezuela, Tese de Doutorado (USP, 1996).
47. S. Veprek, Chimia **34**, 489 (1980).
48. T.D. Moustakas in *Sputtering, Semiconductors and Semimetals*, Vol. 21, Part A, (Academic Press Inc. ,1984), Chap. 4.
49. I. Chambouleyron and A. R. Zanatta, J. Appl. Phys. **84**, 1 (1998).
50. A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, Braz. Journ. Phys., Vol. **24**, 434 (1994).
51. M. Lanoo and J. Bourgoin in *Point Defects in Semiconductors* (Springer, Berlin, 1981), Vol. 1.
52. J. Robertson, Colloq. **42**, C4-745 (1981).
53. L.E. Sansores, R.M. Valladares and A.A. Valladares, J. Non-Cryst. Solids **144**, 115 (1992).
54. P.P.M. Venezuela and A. Fazzio, Phys. Rev. Lett. **77**, 546 (1996).
55. . R.R. Campomanes, D. Comedi and I. Chambouleyron, a ser submetido.
56. I. Chambouleyron and D. Comedi, J. Non-Cryst. Solids **227-230**, 411 (1998).

MUDANÇAS ESTRUTURAIS INDUZIDAS PELO NITROGÊNIO NOS FILMES DE a-Ge:H

Neste capítulo estudaremos a influência do nitrogênio nas propriedades estruturais do a-Ge:H. Basicamente este estudo refere-se à análise das medidas de espectroscopia por transmissão no infravermelho (IR) dos filmes de a-Ge(N):H com concentrações de nitrogênio na faixa de 2 - 6 at. %.

4.1 Preparação dos Filmes de a-Ge(N):H

Foram depositadas duas séries de filmes de a-Ge(N):H crescidas num sistema *rf-sputtering* usando um alvo cristalino de Ge em duas atmosferas diferentes: *i)* Ar (99,997 %) + H₂ (99,999 %) + N₂ (99,9995 %) e *ii)* Ar (99,997 %) + H₂ (99,999 %) + NH₃ (99,999 %), respectivamente. Ambas as séries de filmes foram crescidas sob as mesmas condições de deposição. Antes de cada deposição a câmara foi bombeada até atingir uma pressão base de $\sim 1,5 \times 10^{-6}$ mbar (não foi utilizada nitrogênio líquido para evitar a condensação da NH₃ no dedo frio do interior da câmara). Os componentes do gás residual que mais influenciaram na pressão de base foram H₂O, seguido do N₂ e do Ar. A presença dos dois primeiros poderia modificar as propriedades elétricas do filme, uma vez que esses gases podem se dissociar no plasma na forma atômica de N e O e se ligar ao filme na configuração eletricamente ativa¹.

Os parâmetros de deposição que mantiveram-se constantes foram:

fluxo de Ar : 200 sccm

fluxo de H₂ : 14 sccm (correspondendo a uma P_{H2} aproximada de $1,5 \times 10^{-3}$ mbar)

Temperatura de deposição : 220 °C

Taxa de deposição: 1,1 - 1,3 Å/s.

Pressão total : $1,5 \times 10^{-2}$ mbar.

Os únicos parâmetros variados foram as pressões parciais de amônia (P_{NH3}) e nitrogênio (P_{N2}). Essas pressões parciais foram ajustadas antes de cada deposição e

mantidas constantes durante o processo de crescimento do filme. Esses gases, NH_3 e N_2 , desempenham o papel de fornecedores de átomos de N para os filmes. Filmes de $1\mu\text{m}$ de espessura foram depositados simultaneamente sobre diversos substratos de silício cristalino e vidro *Corning 7059*.

4.2 Análise dos Dados IR

Para caracterizar os filmes de a-Ge:H e de a-Ge(N):H depositados sobre substratos de silício cristalino, utilizou-se a espectroscopia por transmissão no infravermelho. O espectrofotômetro utilizado foi do tipo *Fourier Transform Infra-Red* (FTIR) da Nicolet, que opera na faixa de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ e cuja resolução é de 0.5 cm^{-1} . Após a conversão dos dados de transmitância para coeficiente de absorção α , foram determinadas a área integrada, a posição e a largura a meia altura das bandas de absorção correspondentes aos modos vibracionais das ligações Ge-H, N-H e N-H₂.

Na Figura 4.1 são mostrados três espectros de absorção do IR: o espectro **a** refere-se ao filme intrínseco a-Ge:H e os espectros **b** e **c** referem-se aos filmes de a-Ge(N)H preparados usando N_2 e NH_3 , respectivamente. O espectro **a** apresenta uma banda de absorção em torno de 570 cm^{-1} , correspondente ao modo de vibração Ge-H *wagging*, e duas bandas parcialmente sobrepostas, centradas em $\sim 1870\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1970\text{ cm}^{-1}$. A banda centrada em 1870 cm^{-1} é geralmente atribuída ao modo de vibração *stretching* do dipolo Ge-H que se encontra no interior de uma cavidade de tamanho de uma vacância de Ge. Essa frequência de vibração do dipolo Ge-H é chamada de modo Ge-H *stretching* do tipo volume (*bulk-like*).

A outra banda de absorção centrada em $\sim 1970\text{ cm}^{-1}$, pode ser devida : *i*) ao modo de vibração *stretching* dos radicais Ge-H₂ (dihidretos) ou, *ii*) à presença de dipolos Ge-H (monohidretos ou *clusters* de monohidretos) nas superfícies internas de cavidades maiores que uma vacância de Ge. Esse tipo de frequência de vibração é chamada de modo *stretching* do tipo superfície (*surface-like*). No caso (*i*), a presença de ligações Ge-H₂ implicaria a existência de outros modos de vibração como o modo Ge-H₂ *bending*, geralmente observado nos espectros IR em $\sim 825\text{ cm}^{-1}$ ². Contudo, não foi observada a presença desse modo de vibração em nenhum dos espectros aqui estudados, de modo que podemos sugerir que não há a presença significativa do radical Ge-H₂ no nosso material ou que esse existe em quantidades abaixo do limite de detecção do equipamento de medida. É importante ressaltar que em um trabalho anterior do grupo de Pesquisas Fotovoltáicas, foi observado a presença do modo Ge-H₂ *bending* em amostras crescidas a partir de temperaturas menores que 120°C ³. Por

isso, no presente estudo foi adotada a segunda interpretação, ou seja, atribui-se que a banda de absorção centrada em 1970 cm^{-1} seja correspondente ao modo de vibração Ge-H *stretching surface-like*, desprezando-se a possível contribuição de radicais Ge-H₂ à banda de absorção.

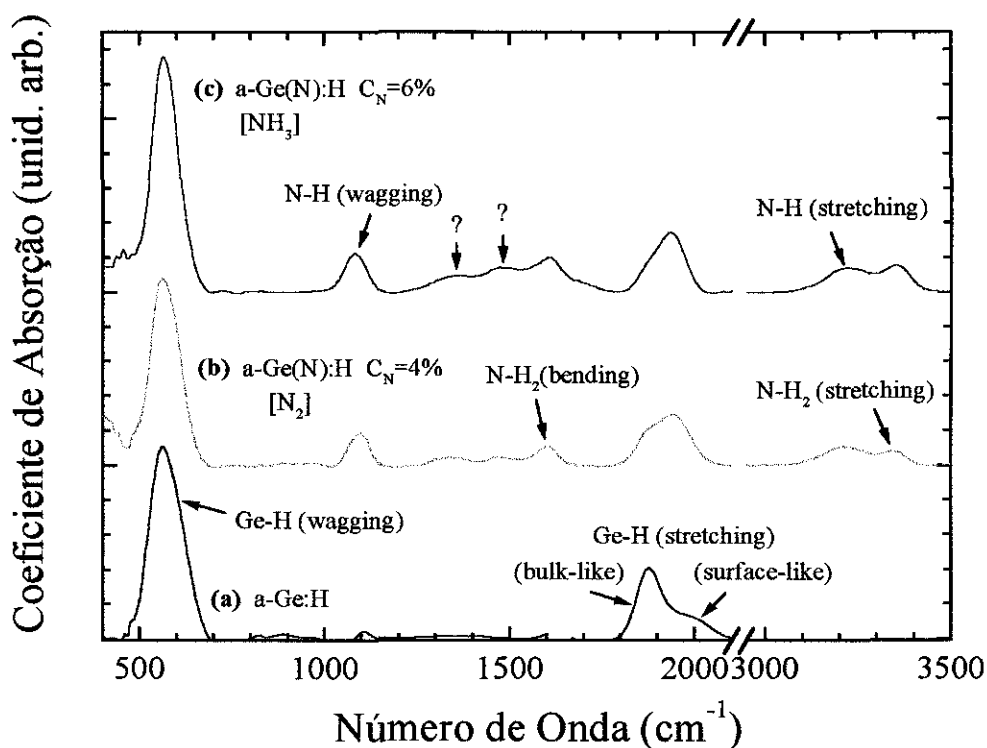


Figura 4.1: Coeficiente de absorção óptica versus número de onda (ou frequência de vibração) de filmes de a-Ge:H (a) e de a-Ge(N):H preparados usando N₂ (b) e NH₃ (c) como fontes precursoras de nitrogênio, respectivamente.

No caso dos filmes a-Ge(N):H da figura 4.1 (espectro b e c) também são observadas as bandas de absorção dos modos de vibração *wagging* e *stretching* (*bulk-like* e *surface-like*) relativas à ligação Ge-H. Devido à presença do nitrogênio no material, aparecem outras quatro bandas de absorção nos espectros de IR, como pode-se observar nas curvas b e c da Figura 4.1. Duas delas estão relacionadas aos modos de vibração *wagging* ($\sim 1100\text{ cm}^{-1}$) e *stretching* (3215 cm^{-1}) da ligação N-H ⁴⁻⁶. As outras duas bandas aparecem centradas em torno de 1600 cm^{-1} e 3350 cm^{-1} , a primeira está associada ao modo de vibração *bending* da ligação N-H₂ ⁶ e a segunda ainda não

está claramente definida, a possível origem desta banda será analisada no próximo parágrafo. Além das bandas já indicadas, são observadas outras duas na faixa de 1250-1520 cm^{-1} , indicadas por setas e sinal de interrogação na figura 4.1. Para se descobrir a origem dessas duas bandas, fizeram-se novas medidas usando um espectrofotômetro de feixe duplo da Jasco que permite eliminar eficientemente a contribuição da atmosfera (especialmente vapor de água) do espectro IR. A Figura 4.2 mostra dois espectros de transmissão correspondentes *i)* ao substrato e *ii)* ao substrato + filme. Três bandas de absorção aparecem no espectro (*ii*) do substrato + filme, das quais as duas primeiras, centradas em 1300 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} , são relativas ao substrato, como pode ser observado no espectro do substrato (*i*). Conseqüentemente, somente a terceira banda em torno de 1600 cm^{-1} – do espectro (*ii*) – é relativa à amostra de a-Ge(N):H.

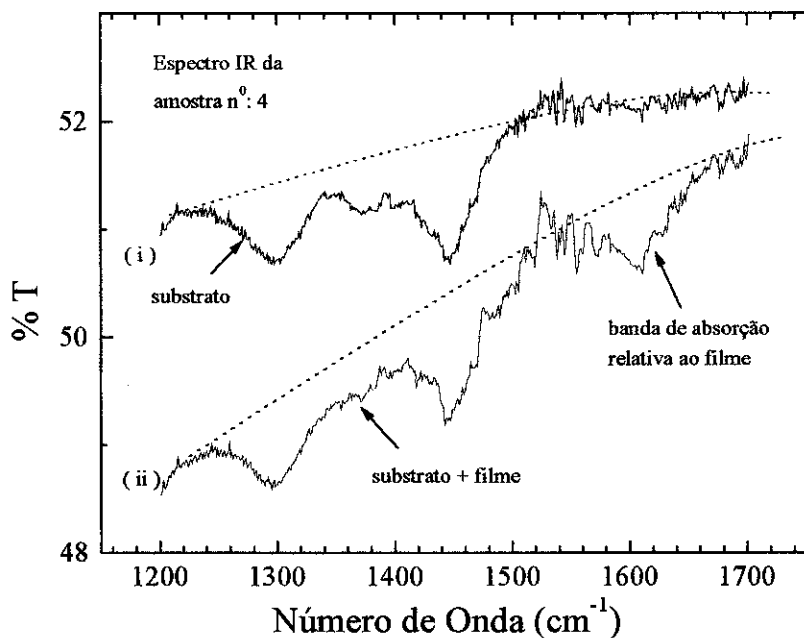


Figura 4.2: Espectros de transmissão no IR obtidos por um espectrofotômetro de feixe duplo (Jasco) da amostra n° 4 de a-Ge(N):H : *i)* substrato + atmosfera, e *ii)* substrato + atmosfera + filme. Como pode-se observar, somente a banda em torno de 1600 cm^{-1} corresponde ao filme.

No caso da banda de absorção em 3350 cm^{-1} , ainda não existe uma atribuição definitiva. Outros estudos do a-Ge(N):H, realizados usando espectroscopia de IR (para filmes com $C_N > 10\%$), mostram uma banda de absorção mais larga em torno de $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ ou um ombro perto da banda mais intensa centrada em 3200 cm^{-1} ⁵. É importante assinalar que, no caso de filmes de a-Si(N):H, a banda de absorção em 3450 cm^{-1} foi identificada como sendo o modo *stretching* da ligação N-H₂ ⁷. No presente trabalho encontrou-se uma correlação linear entre as áreas integradas das bandas de absorção em 1600 cm^{-1} (NH₂ *bending*) e em 3350 cm^{-1} . Por isso, a banda de absorção em 3350 cm^{-1} corresponderá ao modo de vibração N-H₂ *stretching*. Na tabela 4.1 resumem-se algumas propriedades das principais bandas de absorção de interesse para o presente estudo.

Retornando à Figura 4.1, observamos que a presença do nitrogênio na rede de a-Ge:H induz modificações na forma da banda de Ge-H *stretching*, ou seja, existe uma maior sobreposição das bandas *bulk-like* e *surface-like*. Esse fenômeno será estudado nos parágrafos seguintes. É importante ressaltar que não foi observada a banda de absorção em 700 cm^{-1} correspondente ao modo de vibração Ge-N *stretching* assimétrico⁸ em nenhum dos filmes estudados aqui. A seguir, analisaremos essa situação.

TABELA 4.1

Modo de vibração	Posição do pico (cm^{-1})	Modo de vibração	Posição do pico (cm^{-1})
Ge-H wagging	570	N-H wagging	1100
Ge-H ₂ bending (tesoura)	825	N-H ₂ bending	1600
Ge-H stretching (tipo volume)	1870	N-H stretching	3250
Ge-H stretching (tipo superfície)	1970	N-H ₂ stretching	3350
Ge-N stretching assimétrico	700		

Tabela 4.1: Bandas de absorção observadas em filmes finos de a-Ge(N):H

4.3 Incorporação do nitrogênio na rede de a-Ge:H

As duas séries de filmes de a-Ge(N):H crescidas usando NH_3 e N_2 podem ser comparadas, uma vez que ambas as séries foram preparadas sob idênticas condições de deposição, sendo que a única diferença foi o uso de diferentes fontes (gases) de átomos de nitrogênio. A concentração de nitrogênio incorporado nas ligas de a-Ge(N)H foi determinada por *Nuclear Reaction Analysis* (NRA)⁹. Na Figura 3.20, têm-se representadas a concentração de nitrogênio em função das pressões parciais de nitrogênio (P_{N_2}) e de amônia (P_{NH_3}) para as duas séries de filmes depositados em um sistema *rf-sputtering*. Como era de se esperar, um incremento das pressões parciais na câmara de deposição implica em um aumento do conteúdo de nitrogênio nos filmes. A relação linear entre P_{N_2} , como também P_{NH_3} , indica que a concentração de nitrogênio no filme é limitada pela disponibilidade do gás molecular. Para pressões muito maiores que as utilizadas no presente trabalho, no caso de filmes de a-GeN¹⁰, essa relação deixa de ser linear. É importante assinalar que, para valores idênticos de P_{N_2} e de P_{NH_3} , a concentração de nitrogênio é aproximadamente duas vezes maior quando é utilizado NH_3 . Isso em parte devido a uma maior dissociação do NH_3 com relação ao N_2 , dado que, para dissociar os radicais NH e NH_2 da molécula de NH_3 , precisa-se de menor energia (em torno de 3,8 - 4 eV)¹¹⁻¹³ que para dissociar a molécula de N_2 (9,8 eV)¹⁴.

Um aspecto importante da presença de nitrogênio na rede de a-Ge:H é o da coordenação do nitrogênio. Existem diversas configurações através da qual o N poderia incorporar-se na rede de a-Ge:H, como por exemplo: *i)* nitrogênio trigonalmente coordenado ligado a três átomos de Ge separados angularmente em 120° (grupo Ge_3N), *ii)* nitrogênio trigonalmente coordenado ligado a um ou dois átomos de hidrogênio (grupos NH e NH_2) e *iii)* nitrogênio coordenado tetraedricamente (N^{4+} - configuração dopante). Desta última configuração, a fração de nitrogênio ligado tetraedricamente é sabido ser extremamente pequena ($<0.01C_{\text{N}}$)¹⁵. Conseqüentemente, somente serão considerados os efeitos produzidos pelo nitrogênio trigonalmente coordenado tanto ligado quanto não ligado ao hidrogênio.

Num trabalho anterior do grupo de Pesquisas Fotovoltáicas foi observada e quantificada a banda de absorção correspondendo ao modo vibracional *stretching* assimétrico do grupo Ge_3N (ou esqueleto Ge_3N) nas ligas não hydrogenadas de a-GeN crescidas sob condições de deposição similares às relativas ao presente trabalho¹⁰. Essa banda é facilmente observada nos espectros infravermelho em torno de 700 cm^{-1} a partir de concentrações de nitrogênio de $\sim 1,1\text{ at. \%}$ ¹⁰. No presente estudo do a-

Ge(N):H¹⁶, no entanto, não foram observados sinais de absorção em torno dessa frequência de vibração nos espectros de infravermelho para conteúdos de nitrogênio de até ~ 6 at. %. A ausência de sinais de absorção em torno de 700 cm⁻¹ nos leva a concluir que o nitrogênio trigonalmente coordenado presente nas amostras se incorpora preferencialmente na forma de radicais NH e NH₂.

4.4 Mudanças estruturais do a-Ge-H induzidas pelo nitrogênio: frequências de vibração do dipolo Ge-H.

As mudanças estruturais na rede do a-Ge-H induzidas por pequenas quantidades de nitrogênio (2 at.% < C_N < 6 at.%) são estudadas nesta seção. Na Tabela 4.2 se resume algumas propriedades ópticas. Note-se que: *i*) o *gap* óptico E₀₄ não varia na série de filmes, o que indica que as ligações Ge-Ge ainda dominam o topo da banda de valência, em concordância com a previsão teórica¹⁷, *ii*) a energia de Urbach E₀ (vide Figura 3.17) e a densidade de defeitos N_D independem do tipo de gás precursor do átomo de N.

TABELA 4.2

filme n ^o	fonte de N	Pressão (mbar)	[N] (cm ⁻³)	C _N (at.%)	C _H (at.%)	E ₀₄ (eV)	E ₀ (meV)	N _D (cm ⁻³)
1	intrínseco	-	-	-	5.2	1.19	65	6x10 ¹⁷
2	NH ₃	2.1x10 ⁻⁴	1.1x10 ²¹	2.3	5.2	1.18	155	4.5x10 ¹⁸
3	NH ₃	2.6x10 ⁻⁴	1.5x10 ²¹	3.2	5.4	1.19	153	5x10 ¹⁸
4	NH ₃	5.4x10 ⁻⁴	2.7x10 ²¹	5.6	5.5	1.22	137	2.3x10 ¹⁸
5	N ₂	3.2x10 ⁻⁴	7.2x10 ²⁰	1.5	5.7	1.16	147	5.7x10 ¹⁸
6	N ₂	4x10 ⁻⁴	9.3x10 ²⁰	2.0	5.1	1.18	158	6.6x10 ¹⁸
7	N ₂	8x10 ⁻⁴	2x10 ²¹	4.2	4.9	1.19	148	4x10 ¹⁸

Tabela 4.2: Características ópticas dos filmes de a-Ge(N):H. Os símbolos correspondem a: [N]-concentração de N obtido através da reação nuclear, ¹⁴N(d, p)¹⁵N; C_N-porcentagem de N na rede; E₀₄-energia do fóton incidente no filme correspondendo a um coeficiente de absorção de 10⁴ cm⁻¹; E₀-energia ou parâmetro de Urbach e N_D- densidade de defeitos.

Através da análise dos espectros IR, observam-se mudanças no formato da banda de absorção do Ge-H *stretching* com o aumento da concentração de nitrogênio

(ver Figura 4.1). A Figura 4.3 mostra uma vista ampliada das três curvas da banda Ge-H *stretching* correspondentes aos espectros da Figura 4.1. Uma análise mais refinada dos efeitos desta banda induzidos pelo nitrogênio consiste em deconvoluir a banda *stretching* em suas componentes: *bulk-like* e *surface-like*. Para isto a banda *stretching* é ajustada com duas gaussianas. O resultado do ajuste para diversas amostras intrínsecas, crescidas sob as mesmas condições de deposição, mostra que a componente *stretching bulk-like* (ω_{SB}) é centrada em torno de 1870 cm^{-1} com uma largura a meia altura (FWHM) de aproximadamente 64 cm^{-1} ($\Delta\omega_{SB}$), sendo o valor do pico e do FWHM da componente *stretching surface-like* $\omega_{SS} \approx 1970\text{ cm}^{-1}$ e $\Delta\omega_{SS} \approx 116\text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

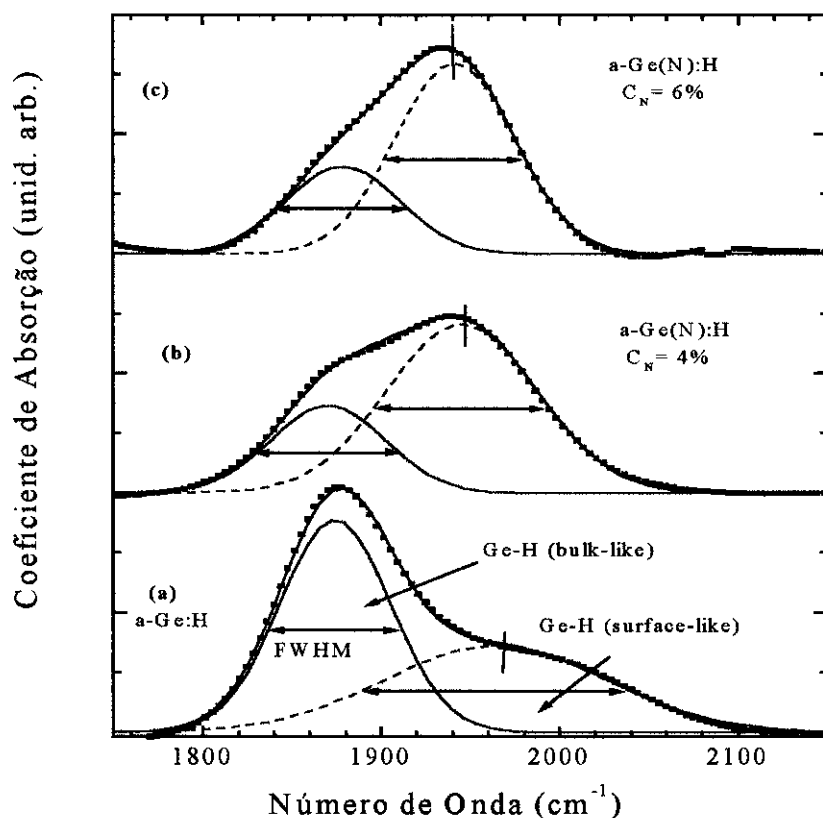


Figure 4.3: Bandas *stretching* correspondentes ao filme intrínseco de a-Ge:H (a) e da liga de a-Ge(N):H crescidas usando N_2 (b) e NH_3 (c).

Aplicou-se o mesmo procedimento para a deconvolução da banda *stretching* dos filmes de a-Ge(N):H, onde foi assumida fixa a largura da banda *stretching bulk-like* ($\Delta\omega_{SB} \approx 64 \text{ cm}^{-1}$). Esse critério foi adotado considerando-se que os dipolos Ge-H encontram-se em ambientes similares do *bulk* e que estão suficientemente dispersados na rede devido ao baixo teor de hidrogênio das amostras ($\sim 6 \text{ at.}\%$). Podemos destacar da Figura 4.3, como resultado da deconvolução, as seguintes características: i) no que se refere ao filme intrínseco de a-Ge:H, a intensidade (ou área integrada) da componente *bulk-like* é maior que a intensidade da componente *surface-like*, o contrário ocorrendo para os filmes de a-Ge(N):H, ii) o FWHM da componente *stretching surface-like* diminui com o aumento da concentração de nitrogênio e iii) o pico da componente *surface-like* sofre deslocamentos para menores energias com o incremento da concentração do nitrogênio.

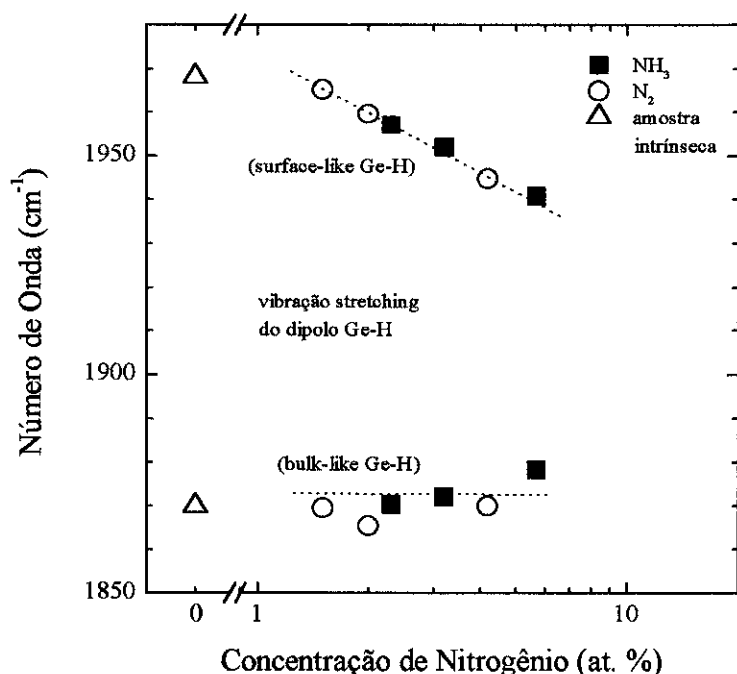


Figura 4.4: Frequências de vibração do modo Ge-H *stretching*, *bulk-like* e *surface-like*, versus concentração de nitrogênio. Pode-se observar deslocamentos para menores energias da frequência do modo Ge-H *stretching surface-like* com o acréscimo de nitrogênio.

A Figura 4.4 mostra as posições dos picos das componentes *bulk-like* e *surface-like* da banda de absorção Ge-H *stretching* em função da concentração de nitrogênio. Pode-se observar nessa figura que a posição do pico da banda *bulk-like* permanece inalterada na faixa considerada de quantidade de nitrogênio¹⁶ (Um ligeiro aumento da frequência é observada para o filme com maior concentração de nitrogênio). Por outro lado, a posição do pico da banda *surface-like* sofreu um deslocamento para menores frequências conforme se aumentou o teor de nitrogênio. Note-se, adicionalmente, que os efeitos na vibração Ge-H *stretching* induzidos pelo nitrogênio não dependem se N₂ ou NH₃ é utilizado como gás precursor dos átomos de nitrogênio.

A Figura 4.5 mostra o parâmetro de microestrutura M¹⁸, definido como a razão entre as áreas integradas das duas contribuições do modo *stretching* (equação 4.1), em função da concentração de nitrogênio.

$$M = \frac{A_{surface}}{(A_{bulk} + A_{surface})}, \quad (4.1)$$

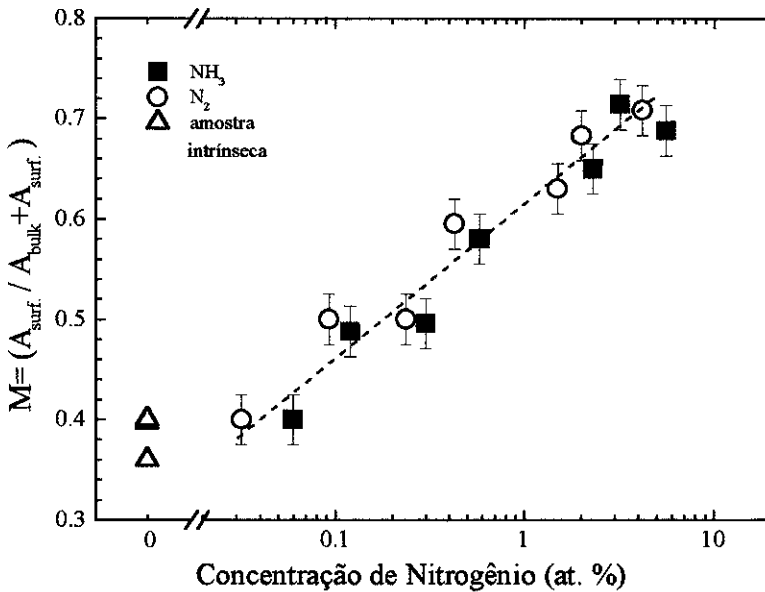


Figura 4.5: Parâmetro de Microestrutura *versus* Concentração de Nitrogênio. A linha tracejada é um guia para os olhos.

onde M indica a fração de átomos de hidrogênio que encontram-se ligados nas superfícies internas de grandes cavidades.

A Figura 4.5 mostra a evolução de M conforme se aumenta o conteúdo de nitrogênio. Pode-se observar que existe um aumento significativo de M na região de concentrações de nitrogênio maiores que 0.1 *at. %*. Esse comportamento indica mudanças na estrutura e/ou na hidrogenação dos filmes

4.4.1 Constância da frequência Ge-H *stretching bulk-like* com o acréscimo de C_N

Este fato, mostrado na Figura 4.4, indica que o dipolo Ge-H vibra num ambiente que não sofre mudanças locais com a inclusão de nitrogênio na rede de a-Ge:H. No caso da vibração Si-H *stretching*, foi encontrado que a frequência correspondente depende da electronegatividade dos átomos vizinhos em torno do dipolo¹⁹. Foi observado no a-Si(N):H, relativamente ao a-Si:H, que o nitrogênio é responsável por um deslocamento da frequência para maiores energias ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$) da vibração Si-H *stretching bulk-like*¹⁴, isto devido à maior electronegatividade do N em relação ao Si. Este deslocamento da frequência começa a ser significativa no a-Si(N):H a partir de $C_N > 2.5 \text{ at. %}$. No presente estudo¹⁶, no entanto, tais deslocamentos induzidos da frequência de vibração Ge-H *stretching bulk-like* não foram observados, mesmo para as amostras com conteúdo de nitrogênio tão grande como $\sim 6 \text{ at. %}$ (vide Figura 4.4).

Esse fato pode ser interpretado considerando a evidência experimental adicional: a banda de absorção em torno de 700 cm^{-1} , correspondendo à vibração *stretching* assimétrico do grupo NGe_3 , não foi detectada nos espectros infravermelho mesmo para amostras com $C_N \sim 6 \text{ at. %}$. Em contraste, tal banda de absorção é facilmente observada nos espectros IR de amostras não hidrogenadas de a-GeN a partir de concentrações de nitrogênio de 1 *at. %*. Isto indica claramente que, para as presentes condições de deposição, o hidrogênio impede a ligação do N a três átomos vizinhos de Ge. Em outras palavras, quase todo o nitrogênio incorporado, como detectado por IR, contém pelo menos um hidrogênio ligado. A ligação preferencial do hidrogênio ao nitrogênio¹⁷ significa que o número possível de ligações Ge-N por átomo de nitrogênio na rede é reduzida quando comparado ao caso não hidrogenado a-Ge(N). Adicionalmente, foi proposto que as espécies NH e NH_2 podem atuar como terminadoras das ligações pendentes interrompendo a conectividade da rede. A

incorporação de NH e NH₂ poderia ser responsável pela formação adicional de cavidades no material. Este assunto será discutido na próxima seção.

4.4.2 Deslocamento da frequência, aumento da área integrada e estreitamento da componente *surface-like* da vibração Ge-H *stretching*.

Nos filmes de a-Ge(N):H, os dipolos Ge-H ocorrem em vacâncias de Ge ou nas superfícies internas de cavidades maiores, a distribuição de tamanhos destas cavidades dependem das condições de deposição. Estes ambientes diferentes afetam a frequência de ressonância da vibração dipolar. O campo elétrico de um dipolo dentro de uma cavidade induz um campo de depolarização (denominada de reação, E_D) o qual enfraquece a força restauradora do dipolo²⁰. Geralmente os modelos consideram a presença do dipolo dentro de uma cavidade esférica. A Figura 4.6 mostra uma cavidade esférica de raio R dentro de um material dielétrico (para nosso caso a-Ge) de constante dielétrica $\epsilon_{\text{Ge}} \approx 16$, em cujo centro encontra-se um dipolo de momento dipolar μ . Para calcular o campo depolarizante deve-se conhecer o potencial devido ao dipolo e à interação do dipolo com o dielétrico circundante. O potencial dentro e fora da cavidade pode ser determinado a partir da equação de Laplace²¹. Devido à simetria na direção do eixo z (direção do vetor μ), as soluções de Laplace são dadas na seguinte forma:

$$\phi_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \left(A_n r^n + \frac{B_n}{r^{n+1}} \right) P_n(\cos \theta), \quad r > R \quad (4.2.a)$$

$$\phi_2 = \sum_{n=0}^{\infty} \left(C_n r^n + \frac{D_n}{r^{n+1}} \right) P_n(\cos \theta), \quad r < R \quad (4.2.b)$$

As condições de contorno para a determinação dos coeficientes A_n , B_n , C_n e D_n são:

$$i) (\phi_1)_{r \rightarrow \infty} = 0$$

$$ii) (\phi_1)_{r=R} = (\phi_2)_{r=R}$$

$$iii) \epsilon \left(\frac{\partial \phi_1}{\partial r} \right)_{r=R} = \left(\frac{\partial \phi_2}{\partial r} \right)_{r=R}$$

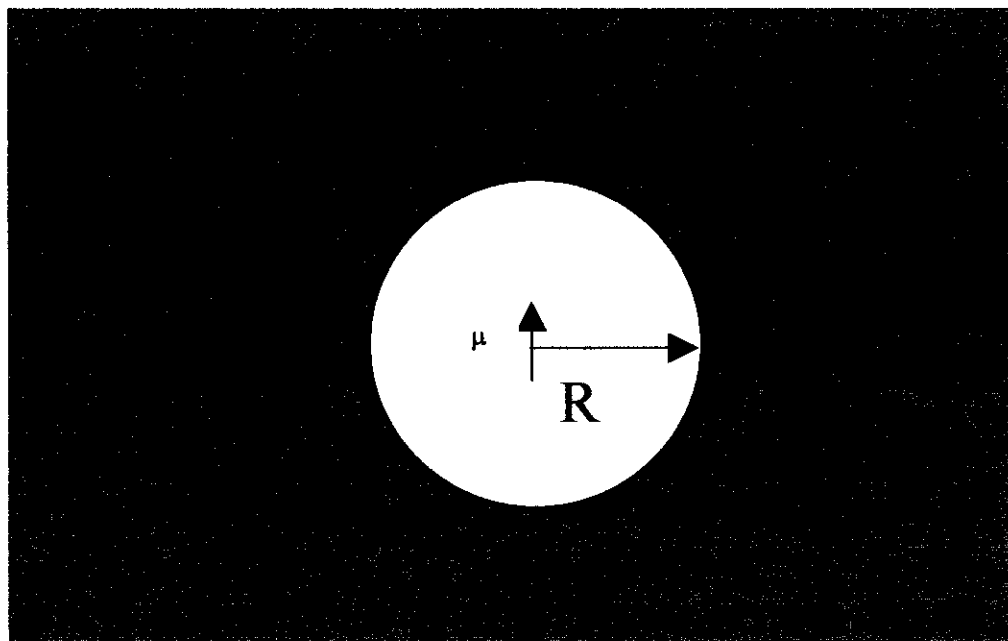


Figura 4.6: Dipolo dentro de uma cavidade esférica.

Logo, o campo elétrico do meio sobre o dipolo será dado por²¹:

$$E_R = \frac{1}{R^3} \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \quad (4.3)$$

Observa-se que o campo de reação depende da constante dielétrica do meio e do tamanho da cavidade, ou seja, o campo depolarizante diminui para cavidades maiores. Maiores informações sobre a determinação do campo de reação podem ser encontradas na ref.21.

A maior diferença da frequência ocorre entre os casos limites nos quais o dipolo Ge-H encontra-se dentro de uma vacância de Ge ($R \approx 2.44 \text{ \AA}$) e na superfície de uma grande cavidade ($R \rightarrow \infty$). Existe um modelo simples no qual o dipolo, considerado pontual, vibra no centro de uma cavidade esférica de raio R . Esse modelo prediz um

deslocamento para menores frequências considerando um dipolo dentro de uma cavidade de raio R dada por²²:

$$\omega - \omega_0 = \Delta\omega = \frac{e^{*2}}{2mc^2 R^3 \omega_0} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad (4.4)$$

Aqui e^* representa a carga dinâmica do dipolo, m é a massa do átomo de hidrogênio e ω_0 é a frequência de ressonância do dipolo não perturbado localizado na superfície de uma cavidade de $R \rightarrow \infty$. Por meio da relação (4.4) pode-se determinar o valor de e^* usando o valor conhecido de $\omega_0 \approx 1970 \text{ cm}^{-1}$ que é atribuído à frequência de vibração *stretching surface-like* do dipolo Ge-H. O deslocamento máximo $\Delta\omega \approx 100 \text{ cm}^{-1}$ a ser considerado corresponde àquele do filme intrínseco, ou seja, à separação entre os picos das bandas *surface-like* ($\omega_0 \approx 1970 \text{ cm}^{-1}$) e *bulk-like* ($\omega_{SB} \approx 1870 \text{ cm}^{-1}$). Estes valores experimentais correspondem a uma cavidade de tamanho de uma vacância de Ge (raio covalente: $R_0 \approx 2.44 \text{ Å}$)²³. O valor encontrado de e^* foi de $0.206e$, onde e é a carga do elétron. Este valor é razoavelmente próximo àquele obtido para a carga efetiva do dipolo Si-H²². Contudo, deve-se mencionar que o comprimento da ligação Ge-H ($R_{\text{Ge-H}} \approx 1.527 \text{ Å}$) é comparável ao comprimento da ligação Ge-Ge, as cavidades podem ter outras formas além da esférica, e além disso é incorreto considerar o dipolo localizado no centro da cavidade²⁴. Este modelo simples não representa corretamente a situação física real. Não obstante, as tendências são previstas corretamente^{16,24}.

O resultado experimental da Figura 4.3 mostra um incremento da intensidade da componente *surface-like* da banda de absorção Ge-H *stretching* para as amostras nitrogenadas. Adicionalmente, é importante mencionar a diminuição da largura a meia altura da banda *stretching surface-like* ($\Delta\omega_{SS}$) com o aumento da concentração de nitrogênio, como pode-se notar da Figura 4.7. Com o acréscimo do conteúdo de nitrogênio, observa-se simultaneamente um estreitamento de $\Delta\omega_{SS}$ e o deslocamento da frequência do Ge-H *stretching surface-like* para menores energias (Vide Figura 4.7). $\Delta\omega_{SS}$ decresce até o valor de aproximadamente 62 cm^{-1} , valor correspondente à largura a meia altura da banda *stretching* do tipo *bulk-like* ($\Delta\omega_{SB}$). Uma possível interpretação desses fatos inclui a diminuição do raio médio da cavidade onde se encontra o dipolo Ge-H, conforme se aumenta a quantidade de nitrogênio. O menor volume da cavidade corresponde àquele de uma vacância de Ge.

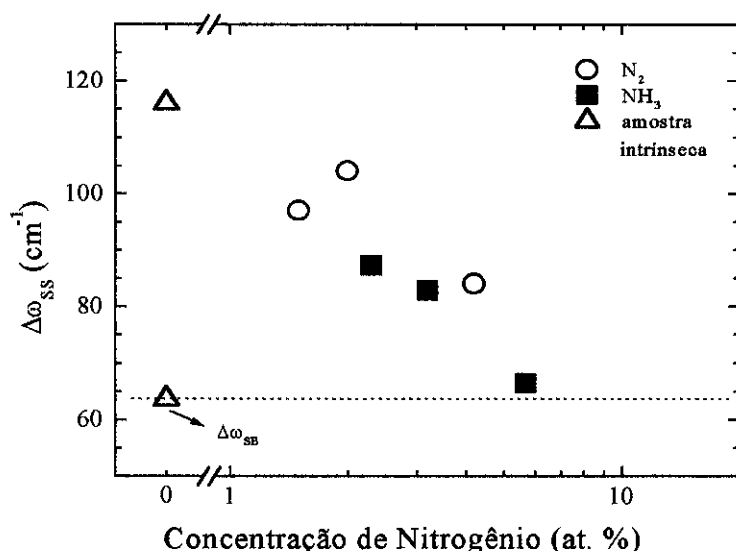


Figura 4.7: Largura a Meia Altura da banda Ge-H *stretching surface-like* ($\Delta\omega_{ss}$) versus Concentração de Nitrogênio

Uma possível explicação dos efeitos observados, tanto do deslocamento da frequência como o estreitamento do FWHM da componente *surface-like*, pode ser dada considerando os dados experimentais já mencionados na seção 4.3, na qual concluiu-se que o nitrogênio se incorpora na rede preferencialmente na forma de radicais NH e NH₂. Devido ao número de coordenação baixo, espera-se que essas espécies relaxem parte da energia elástica da rede tensionada de a-Ge. Os fragmentos N-H (NH₂) ligados à superfície em crescimento possuem somente uma (nenhuma) ligação pendente disponível para receber átomos de Ge que incide na superfície. Portanto, devido à perda de conectividade da rede em torno destes fragmentos, espera-se que esses radicais estejam em sítios favoráveis para a formação de cavidades de pequeno volume. Em consequência, um aumento da densidade de cavidades de pequeno tamanho é acompanhado pela relaxação da rede de a-Ge produzida pelas espécies NH e NH₂. Com o acréscimo do conteúdo de nitrogênio, a distribuição total do volume das cavidades se deslocaria para menores volumes, tornando-se mais estreita. Os dipolos Ge-H que estão nas superfícies dessas cavidades vibram a menores frequências devido ao incremento do campo depolarizante. Esse incremento pode ser resultado de uma redução do tamanho da cavidade^{16,24}.

É interessante destacar neste ponto que estes efeitos estruturais tem correlação com a frequência do modo de vibração Ge-H *wagging*. A Figura 4.8 compara duas curvas do IR relativas à banda de absorção do Ge-H *wagging*: uma correspondente ao filme intrínseco de a-Ge:H (triângulos vazios) e outro à liga de a-Ge(N)H (quadrados preenchidos) com uma concentração de N de ~ 6 at%. As principais características observadas nessa figura são: *i*) as áreas integradas das duas curvas experimentais são aproximadamente as mesmas, o que implica que as concentrações de hidrogênio ligado ao germânio nesses filmes são similares. *ii*) pode-se observar, no caso do filme intrínseco, que a banda tem a forma de uma gaussiana assimétrica alargada na região de maiores frequências e poderia ser representada, similarmente ao caso da banda *stretching*, como a soma de duas contribuições, *iii*) com o acréscimo do conteúdo de nitrogênio, a banda *wagging* torna-se mais simétrica.

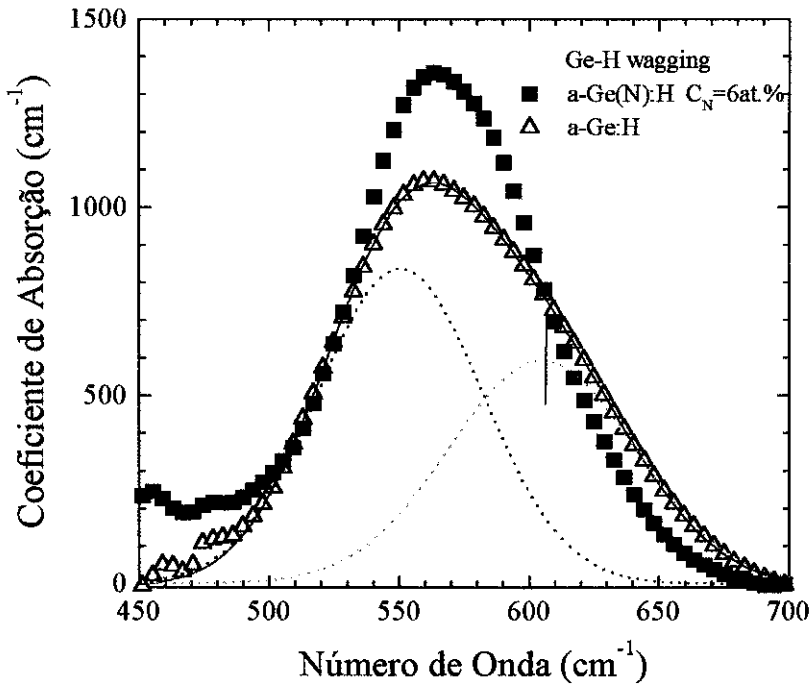


Figure 4.8: Bandas do modo *wagging* da ligação Ge-H correspondente ao filme intrínseco a-Ge:H (triângulos vazios) e da liga de a-Ge(N):H crescida usando NH_3 e com um teor de N de ~ 6 at.% (quadrados preenchidos). As linhas tracejadas são as componentes relativas à banda do filme intrínseco.

Uma análise similar ao caso da banda Ge-H *stretching* pode ser feita para a banda Ge-H *wagging*. Para isso, a banda *wagging* (relativa a vários filmes intrínsecos) foi deconvoluída em duas componentes gaussianas parcialmente superpostas. Essas componentes estão centradas em $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ e em $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ (Vide Figura 4.8). A observação mais importante da Figura 4.8 é que a assimetria da banda *wagging* (no caso dos filmes intrínsecos) diminui nos espectros IR das ligas de a-Ge(N):H à medida que se aumenta a concentração de nitrogênio, uma consequência do deslocamento da frequência para valores menores da componente gaussiana de maior energia. Tais deslocamentos foram calculados por ajuste da banda Ge-H *wagging* usando duas gaussianas, onde assumiu-se fixos o FWHM (64 cm^{-1}) e a posição do pico (550 cm^{-1}) da componente menos energética. Se a componente de maior frequência é identificada como a contribuição *surface-like* da banda Ge-H *wagging*, as mudanças detectadas na sua forma e posição qualitativamente são similares àquelas observadas na componente *surface-like* do modo de vibração Ge-H *stretching* ²⁵. O maior deslocamento observado da posição do pico da componente *surface-like* da banda *wagging* foi de 25 cm^{-1} . Este deslocamento é menor em relação ao deslocamento observado da banda *stretching*. Isto pode estar relacionado ao fato de que os efeitos do campo depolarizante são menores em forças angulares (associado à frequência do modo *wagging*) que em forças centrais (associado ao modo *stretching*) da ligação Ge-H.

4.5 Considerações Finais

No presente capítulo foram discutidas várias informações relativas às propriedades estruturais de duas séries de filmes de ligas de a-Ge(N):H crescidas num sistema rf-sputtering, usando duas fontes gasosas: N_2 e NH_3 . Entre os principais assuntos explorados pode-se destacar:

i) uma análise cuidadosa dos espectros de absorção no IR confirmou a existência da ligação NH_2 e permitiu a identificação do modo de vibração N-H₂ *stretching* em $\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$.

ii) especificamente relacionado à incorporação do nitrogênio nos filmes, este é preferencialmente incorporado na forma de radicais NH e NH_2 . Esses radicais induzem a formação de cavidades, principalmente para conteúdos de nitrogênio menores que $1,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($< 3.5 \text{ at. } \%$).

iii) um efeito interessante observado foi a perda da assimetria da banda de absorção Ge-H *wagging* com o aumento de nitrogênio. Esta banda de absorção pode

ser deconvoluída em duas componentes os quais associamos, similarmente ao caso da vibração *stretching*, aos modos de vibração: *bulk-like* e *surface-like*.

iv) um outro efeito original interessante observado é o deslocamento da frequência para menores energias da banda Ge-H *stretching surface-like*. Também é observada, simultaneamente, a diminuição da largura a meia altura da mesma banda. Estes fatos são explicados como sendo devidos à diminuição do volume médio das cavidades.

REFERÊNCIAS

1. B. Schröder, A. Annen, T. Drüsedau, H. Freistedt, P. Deak, and H. Oechsner, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1961 (1993).
2. D. Bermejo and M. Cardona, *J. Non-Cryst. Solids* **32**, 421 (1979).
3. M. Mulato, I. L. Torriani and I. Chambouleyron, *J. Non-Cryst. Solids* **164-166**, 155 (1993).
4. J. Vilcarromero and F. C. Marques, *J. Appl. Phys.* **76**, 615 (1994).
5. F. C. Marques, I. Chambouleyron and F. Evangelisti, *J. Non-Cryst. Solids*, **114**, 561 (1989).
6. I. Honma, K. Kawai, H. Komiyama, and K. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **65**, 1074 (1989).
7. S. Narikawa, Y. Kojima and S. Ehara, *Jap. J. Appl. Phys.*, **24**, 11, L861 (1985).
8. I. Chambouleyron, F.C. Marques, J.I. Cisneros, F. Alvarez, S. Moehlecke, W. Losch and I. Pereyra, *J. Non-Cryst. Solids* **77&78**, 1309 (1985).
9. The N content of the samples was determined by Professor F. L. Freire at the 4 MeV van der Graaff accelerator, Pontificia Universidade Catolica, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.
10. R. Zanatta and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* **48**, 7, 4560 (1993).
11. S.N. Foner and R.L. Hudson, *J. Chem. Phys.* **29**, 442 (1958).
12. R.N. Compton, J.A. Stockdale, and P.W. Reinhardt, *Phys. Rev.*, **180**, 1, (1969).
13. G.N. Parsons and G. Lucovsky, *Phys. Rev. B* **48**, 4560 (1993).
14. M.J. Williams, S.M. Cho, S.S. He and G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 1072 (1994).
15. I. Chambouleyron and A.R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 58 (1992).
16. R.R. Campomanes, D. Comedi and I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.* **85**, 6, (1999).
17. S. Makler, G.M. Rocha and E.V. Anda, *Phys. Rev. B* **41**, 5857 (1990).
18. Enakshi Bhattacharya and A.H. Mahan, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1587 (1988).
19. G. Lucovsky, *Sol. State Comm.* **29**, 571 (1979).
20. H. Wagner and W. Beyer, *Sol. Stat. Commum.* **48**, 485 (1983).
21. C.J.F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, (Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1973).
22. M. Cardona, *Phys. Stat. Sol. (b)* **118**, 463 (1983).

23. F. Boscherini, A. Filipponi, S. Pascarelli, F. Evangelisti, S. Mobilio, F.C. Marques, and I. Chambouleyron, Phys. Rev. B **39**, 8364 (1989).
24. R.R. Campomanes, D. Comedi and I. Chambouleyron, a ser submetido.
25. G.A.N. Connell and J.R. Pawlik, Phys. Rev. B **13**, 787 (1976).

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta tese foram apresentados e discutidos, em primeiro lugar, resultados sobre propriedades estruturais e optoeletrônicas de filmes dopados de a-Ge:H, usando impurezas de P e As (fontes sólidas) e N (NH₃- fonte gasosa). Em segundo lugar foram estudadas as mudanças estruturais no a-Ge:H induzidas pelo N. As amostras em ambos casos foram crescidas mediante a técnica *rf-sputtering*.

No que se refere à dopagem *tipo-n* do a-Ge:H, os principais assuntos a se destacar são:

- i) Através dos resultados das medidas de condutividade dc, conclui-se que, usando fontes sólidas de P e As na câmara de deposição, se dopa ativamente os filmes de a-Ge:H. Em analogia ao mecanismo de dopagem em a-Si:H com os elementos do grupo V da tabela periódica, afirma-se que o P (As) ligado na forma tetraédrica (ocupando um sítio substitucional) é responsável pelas mudanças de σ_{RT} e E_a .
- ii) Através das medidas de condutividade no escuro na faixa de temperaturas consideradas temos que, para os materiais intrínsecos e ligeiramente dopados, há essencialmente domínio da condução através de estados estendidos. Para os filmes dopados com concentração relativa $N_P/N_{Ge} > 5 \times 10^{-4}$ e $N_{As}/N_{Ge} > 4 \times 10^{-3}$ respectivamente, a condução é por estados estendidos a altas temperaturas. Há condução por *hopping* em baixas temperaturas, o efeito sendo predominante a temperaturas muito baixas.
- iii) Das três impurezas, o dopante menos eficaz é o arsênio. Isto pode ser devido a que o nível doador do arsênio seja mais profundo em relação ao nível doador do P e N. A dopagem do a-Ge:H com N é um pouco mais eficiente quando o N₂ é usado.
- iv) Os presentes resultados da dopagem estão em concordância qualitativa com o modelo de dopagem proposto por Street.
- v) A incorporação das impurezas de P e As não é atribuída somente ao *sputtering* físico dos alvos de P e As. Esta poderia ter outras origens como a remoção química.

vi) A largura do *gap* e a hidrogenação dos filmes dopados não são afetadas para concentrações de impurezas menores que 1%.

Como perspectivas para um trabalho futuro, propomos a realização de medidas de condutividade em baixas temperaturas para a determinação dos mecanismos de condução. Para determinar se a maior incorporação de P e As em relação ao esperado nos filmes tem sua origem no *sputtering* químico, seria necessária a elaboração de filmes dopados, onde a pressão parcial de hidrogênio seria o único parâmetro de deposição a ser variado.

No que se refere às ligas de a-Ge(N):H, os principais assuntos a se destacar são:

- i) A largura do *gap* e a concentração de hidrogênio ligado ao germânio não foram afetadas pela presença do nitrogênio.
- ii) O parâmetro de Urbach, a densidade de defeitos, a densidade de dipolos N-H (vide Fig. 3.17) e o deslocamento da frequência da vibração Ge-H *stretching surface-like* independem da natureza do gás precursor de N utilizado.
- iii) Através da análise dos espectros IR, a banda de absorção centrada em $\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$ foi atribuída ao modo de vibração N-H₂ *stretching*.
- iv) O nitrogênio é preferencialmente incorporado na forma de radicais NH e NH₂. É sugerido que esses radicais induzem a formação de cavidades.
- v) A banda de absorção Ge-H *wagging* pode ser decomposta em duas componentes associadas, similarmente ao caso da vibração *stretching*, aos modos de vibração: *bulk-like* e *surface-like* do dipolo Ge-H.
- vi) O deslocamento da frequência para menores energias e o estreitamento da largura a meia altura da banda Ge-H *stretching surface-like* podem ser devidos à diminuição do volume médio das cavidades.

Uma proposta para um trabalho futuro seria a realização de medidas de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) para a determinação da densidade e tamanho relativo das cavidades.