

Fotocondutividade dependente da temperatura em filmes finos de germânio amorfo hidrogenado dopados com gálio e arsênio

**Françoise Toledo Reis**

Orientador: Prof. Dr. Ivan Emilio 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, Fevereiro de 2001

*Ao Fernando, e aos meus  
pais, Margarida e Francisco*

## Agradecimentos

Ao Prof. Ivan Chambouleyron, que nestes quatro anos me orientou com dedicação, paciência e interesse.

Aos professores Francisco Chagas Marques e David Comedi pelo apoio e discussões no desenvolvimento deste trabalho. Aos professores Antônio Ricardo Zanatta, do Instituto de Física da USP – São Carlos e Carlos Frederico de O. Graeff, da FFCLRP – USP (Ribeirão Preto) pela colaboração e discussões. Aos demais professores do Grupo de Pesquisas Fotovoltáicas, Fernando Alvarez e Leandro Tessler, pelas variadas discussões e pela amizade.

Aos amigos e colegas de trabalho Marcelo Mulato, Carla Bittencourt Montes, Johnny Vilcarromero Lopez, Ricardo R. Campomanes Santana, Maurício M. de Lima Jr., Rodrigo G. Lacerda, Fábio D. Origo, Peter Hammer, Nelson Victoria Bariani, Ana Carola Iniguez Calero, Cínthia Piamonteze, Roosevelt Droppa Jr., Ana Melva Champi Farfan, Daniel Biggeman Tejero, Carlos Alejandro Figueroa e Cristina Zanatta pela amizade, apoio de discussões ao longo destes quatro anos.

Aos técnicos Maria Izabel e Carlos Piacenti e às secretárias Cláudia, Flávia e Lúcia, do DFA/IFGW, e à secretaria da CPG/IFGW pelo suporte técnico e trabalhos de secretaria.

Às amigas Lorena Pozzo, Mara Senghi Soares, Adriana Triques, Maria Luísa Sartorelli, Alessandra Abdala Ribeiro, Monica Pickholz, Maria Priscila Pessanha de Castro, Marta Elisa Dotto e Laura Ramos de Freitas pelo constante apoio, estímulo, paciência e companheirismo.

Aos meus pais, Margarida e Francisco, e irmão Daniel, pelo amor, estímulo e suporte de toda uma vida; eles são grandes responsáveis por esta conquista. Ao meu namorado e companheiro Fernando, que me deu apoio, compreensão e amor, fundamentais para chegar até aqui.

À Fapesp e à CAPES pelo auxílio financeiro, sem o qual este trabalho não teria sido possível.

A todos que de alguma maneira colaboraram com a realização deste trabalho,

***Muito Obrigada!***

## Resumo

Nesta tese apresentamos um estudo da dependência da fotocondutividade,  $I_{PC}$ , com a temperatura,  $T$ , em filmes finos de a-Ge:H intrínsecos e dopados tipo p, com gálio e tipo n, com arsênio, crescidas por *rf-sputtering* no Laboratório de Pesquisas Fotovoltáicas do IFGW/Unicamp. Foram realizados quatro tipos de medidas nas amostras: (i)  $I_{PC}$  em função da frequência de iluminação, para diferentes temperaturas, (ii)  $I_{PC}$  em função da energia do fóton, para diferentes  $T$ , (iii)  $I_{PC}$  em função de  $T$ , para energia de fóton fixa, e (iv)  $I_{PC}$  em função da intensidade de iluminação, para diferentes  $T$ . A partir das medidas de fotocondutividade espectral observamos a diminuição da energia de Urbach,  $E_0$ , com a diminuição de  $T$  em uma amostra de a-Ge:H intrínseca, consistentemente com resultados de medidas de EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), evidenciando a presença de duas contribuições para  $E_0$ , a primeira da desordem estática, ou topológica do material e a segunda da desordem térmica, que se acentua com o aumento de  $T$ . Em medidas de  $I_{PC}$  em função de  $T$ , observamos a presença de 3 regiões distintas: (I) para  $T < 40K$ , em todas as séries de amostras analisadas  $I_{PC}$  é muito pouco ativada com  $T$ , com energias de ativação menores do que 1.5 meV, o que é compatível com um mecanismo de transporte por *hopping* entre estados localizados das caudas de banda próximos em distância (NNH, *nearest-neighbour hopping*); (II) para  $150K < T < 260K$ , todas as amostras analisadas apresentam um comportamento ativado de  $I_{PC}$  com  $T$ , com energias de ativação entre 102 - 167 meV, compatíveis tanto com um mecanismo de transporte do tipo *hopping* entre estados localizados das caudas de banda menos profundos dentro do pseudo-gap do material, como com transporte por estados estendidos próximos das bordas das bandas; e (III) para  $T > 260K$ , observamos a presença de *thermal quenching*, TQ, da fotocondutividade na amostra intrínseca, em todas as amostras da série dopada com As e nas amostras mais levemente dopadas com Ga. Nas demais amostras da série de Ga, o TQ é bem menos evidente, com a presença de ombros, ou platôs, em lugar de uma queda da fotocondutividade com o aumento de  $T$ . Tanto a posição da temperatura de início de TQ, como sua intensidade variam com a dopagem. Em medidas de  $I_{PC}$  em função do fluxo de fótons, para diferentes  $T$ , observamos um comportamento do tipo  $I_{PC} \propto F^\gamma$ . Em todas as amostras observamos a presença de um  $\gamma_{\min}$  correspondente a um  $T_{\min}$ , cujos valores variam com a dopagem. De modo geral,  $\gamma_{\min}$  e  $T_{\min}$  são máximos em amostras compensadas e decrescem à medida em que a energia de Fermi se desloca desde o meio do pseudo-gap em direção às bordas das bandas de valência (dopagem tipo p) e de condução (dopagem tipo n). Em nossa explicação fenomenológica, consideramos que  $\gamma_{\min}$  e  $T_{\min}$  são a consequência de uma competição entre uma mobilidade de deriva (*drift*) de portadores ativada termicamente, e as variações na densidade de centros de recombinação resultantes da dopagem e da mudança de temperatura.

## Abstract

In this thesis we present a study of the dependence of the photoconductivity,  $I_{PC}$ , with temperature,  $T$ , in intrinsic and Ga- (p-type) and As- (n-type) doped a-Ge:H thin films, deposited by the rf-sputtering technique in the Photovoltaics Research Laboratory of the IFGW/Unicamp. Four types of measurements were realized on samples: (i)  $I_{PC}$  as a function of the illumination frequency, for different temperatures, (ii)  $I_{PC}$  as a function of the photon energy, for different  $T$ , (iii)  $I_{PC}$  as a function of  $T$ , for fixed photon energy, and (iv)  $I_{PC}$  as a function of the illumination intensity, for different  $T$ . From the spectral response of the intrinsic a-Ge:H sample, we observed a decrease of the Urbach energy,  $E_0$ , with the decrease of  $T$ , consistently with results on EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) measurements, which emphasize the presence of two major contributions to  $E_0$ , one from the static, or topological disorder, and the other from the thermal disorder, which is enhanced with increasing  $T$ . From the measurements of  $I_{PC}$  as a function of  $T$ , we noticed the presence of 3 distinct regions: (I) for  $T < 40K$ , in all the analyzed samples  $I_{PC}$  is poorly activated with  $T$ , with activation energies less than 1.5 meV, which is compatible with a transport mechanism by hopping between nearest neighbours band tail localized states (NNH, nearest-neighbour hopping); (II) for  $150K < T < 260K$ , all the samples present an activated behavior of  $I_{PC}$  with  $T$ , with activation energies between 102 - 167 meV, consistently with either a transport mechanism by hopping between shallow band tail localized states, or a transport by extended states close to the band edges; and (III) for  $T > 260K$ , we observed the presence of thermal quenching, TQ, of the photoconductivity in the intrinsic sample, in all the As-doped a-Ge:H samples and in the most lightly Ga-doped a-Ge:H samples. In the remaining Ga-doped samples, TQ is less evident, instead we noticed the presence of a shoulder, or plateau. Both the TQ onset temperature and its intensity vary with doping. In measurements of  $I_{PC}$  as a function of the photon flux, for different  $T$ , we observed an  $I_{PC} \propto F^\gamma$  behavior. In all samples a  $\gamma_{min}$  corresponding to a  $T_{min}$  was measured. Both  $\gamma_{min}$  and  $T_{min}$  values vary with doping. Generally,  $\gamma_{min}$  and  $T_{min}$  are maxima in compensated samples and decrease as the Fermi energy is shifted from midgap either to the valence (p-type doping) or conduction (n-type doping) band edges. In our phenomenological explanation, we consider  $\gamma_{min}$  and  $T_{min}$  as a consequence of the competition between the carriers thermally activated drift mobility, and the variations in the density of recombination centers, due to doping and temperature changes.

## Sumário

### Capítulo 1.

Introdução.	1
Referências Bibliográficas	4

### Capítulo 2.

Conceitos Fundamentais.	
2.1. Semicondutores amorfos	6
2.1.1. Topologia dos semicondutores amorfos	6
2.1.2. Estrutura eletrônica	9
2.1.3. Absorção Óptica	12
2.1.4. Propriedades de transporte	14
2.1.5. Dopagem	18
2.2. Fotocondutividade	21
2.2.1. Definição	21
2.2.2. Recombinação de portadores em excesso	23
Referências Bibliográficas	27

### Capítulo 3.

Preparação e caracterização de filmes finos de a-Ge:H dopados com As e Ga.	
3.1. Preparação das amostras	28
3.2. Caracterização das amostras	29
3.3. Montagem experimental	32
Referências Bibliográficas	34

### Capítulo 4.

Fotocondutividade dependente da temperatura em a-Ge:H dopado com As e Ga – Resultados e Discussões.	
4.1. Amostra de a-Ge:H intrínseca	35
4.1.1. Fotocondutividade em função da frequência de iluminação	35

---

4.1.2. Fotocondutividade em função da energia do fóton	38
4.1.3. Fotocondutividade em função da temperatura	44
4.1.4. Fotocondutividade em função da intensidade da luz	50
4.1.5. Coeficiente de absorção e gap óptico em função da temperatura	53
4.2. Amostras de a-Ge:H dopadas com Ga	55
4.2.1. Fotocondutividade em função da frequência de iluminação	58
4.2.2. Fotocondutividade em função da energia do fóton	60
4.2.3. Fotocondutividade em função da temperatura	61
4.2.4. Fotocondutividade em função da intensidade da luz	64
4.3. Amostras de a-Ge:H dopadas com As	67
4.3.1. Fotocondutividade em função da frequência de iluminação	69
4.3.2. Fotocondutividade em função da temperatura	72
4.3.4. Fotocondutividade em função da intensidade da luz	76
Referências Bibliográficas	80

## Capítulo 5

Conclusões e considerações finais	82
-----------------------------------	----

# CAPÍTULO 1

## *Introdução*

Os materiais e dispositivos semicondutores constituem um dos campos mais importantes e intensamente estudados atualmente dentro da física do estado sólido. Estes materiais apresentam propriedades interessantes tanto do ponto de vista acadêmico, como tecnológico [1]. Nos últimos vinte anos tem sido realizada uma pesquisa intensiva sobre a utilização de semicondutores amorfos, em particular de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), em células solares, como uma alternativa à utilização de silício cristalino. Dentre as vantagens da utilização de silício amorfo (a-Si) ao invés de sua forma cristalina (c-Si) estão: i) a temperatura de deposição dos filmes amorfos, em torno de 200 - 300° C, é bem mais baixa do que a temperatura utilizada na deposição de silício cristalino, em torno de 1800° C; ii) o a-Si possui um coeficiente de absorção bem mais alto do que o silício cristalino, de tal modo que a espessura dos filmes de a-Si necessários para a fabricação de células solares (~1  $\mu\text{m}$ ), é cerca de 50 vezes menor do que a espessura de c-Si necessária. A razão para esta diferença no coeficiente de absorção está na ausência de ordem de longo alcance nos semicondutores amorfos, de modo que há uma quebra das regras de seleção que regem as transições ópticas em semicondutores cristalinos; e iii) as células solares de a-Si podem ser depositadas em placas de grande área. Por estas razões espera-se obter uma considerável redução de custo na fabricação de células solares a partir de semicondutores amorfos. A principal desvantagem das células solares fabricadas com a-Si:H é o menor rendimento na conversão de energia solar em energia elétrica, em torno de 12%, frente à célula solar de silício cristalino, em torno de 24%. Há portanto, uma relação custo-benefício a ser analisada quanto ao material mais pertinente para a utilização em tecnologia de células solares como recurso energético alternativo [2]

Atualmente, o a-Si:H é um material eletrônico de qualidade controlável. Baseado no conhecimento adquirido sobre a física e a química de filmes de a-Si:H, uma série de aplicações têm sido desenvolvidas, tais como células solares PIN (camada tipo p – camada intrínseca – camada tipo n), transistores de filmes finos, dispositivos de imagem, entre outras [3]. Recentemente cresceu o interesse em ligas de semicondutores amorfos, especialmente porque estes materiais apresentam um potencial importante em aplicações tais como células solares de multicamadas [4] (células TANDEM). Particularmente, as ligas de a-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>:H têm sido objeto de um esforço científico considerável nos últimos vinte anos [5]. O que motiva estes estudos é a possibilidade de se obter ligas com bandas de energia proibida que podem variar de 1.1eV a 1.7eV (*gap* do a-Ge:H e do a-Si:H, respectivamente), através do ajuste da com-

posição da liga. No entanto, observou-se que a obtenção de filmes de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  de boas qualidades optoeletrônicas apresenta dificuldades consideráveis. Assim, o Grupo de Pesquisas Fotovoltáicas do IFGW/Unicamp iniciou um estudo sistemático sobre a deposição e as propriedades do  $a\text{-Ge:H}$ , e recentemente têm sido reportadas a obtenção de filmes de  $a\text{-Ge:H}$  de propriedades eletrônicas aperfeiçoadas [5-8].

Além de um material de partida de boa qualidade, é fundamental que se tenha um controle sobre a dopagem destes materiais para viabilizar a fabricação de dispositivos optoeletrônicos. Neste sentido, tem-se pesquisado a dopagem tipo n e p em semicondutores amorfos, principalmente em filmes de  $a\text{-Si:H}$  utilizando fósforo e boro como dopantes tipo n e p, respectivamente. O Grupo de Pesquisas Fotovoltáicas do IFGW/Unicamp tem realizado estudos sistemáticos pioneiros em dopagem tipos n e p em  $a\text{-Ge:H}$ , visando obter uma maior compreensão sobre o papel das especificidades de cada elemento químico no processo de dopagem. Nestes estudos foram utilizados como elementos dopantes: boro, alumínio, gálio e índio, átomos da colunas III da tabela periódica; nitrogênio, fósforo, arsênio, antimônio e bismuto, átomos da coluna V da tabela periódica [10-21].

Nesta tese de doutorado realizamos medidas de fotocondutividade dependente da temperatura sobre as amostras de  $a\text{-Ge:H}$  dopadas com arsênio e gálio mencionadas acima. O estudo da fotocondutividade possibilita obter uma compreensão melhor sobre os processos de transporte de portadores em excesso, recombinação e a distribuição dos defeitos profundos dentro do *gap* dos semicondutores amorfos. Atualmente as aplicações conhecidas da fotocondutividade em materiais amorfos incluem detectores de radiação, processos de eletrofotografia, amplificadores de luz, interruptores elétricos, entre outras [22]. Mais especificamente, a fotocondutividade é a base do funcionamento de células solares e outros conversores fotovoltáicos, à base de semicondutores amorfos. Nos últimos vinte anos, vários dados experimentais em  $a\text{-Si:H}$  têm demonstrado a complexidade da fotocondutividade no estado estacionário neste material, em particular no que se refere à sua dependência com a taxa de geração de portadores em excesso e com a temperatura [23-33]. Em geral, observa-se um forte decréscimo da fotocondutividade para temperaturas acima de 100 K, em amostras de  $a\text{-Si:H}$  tanto intrínsecas, quanto levemente dopadas. Este decaimento da fotocondutividade é chamado de *thermal quenching*, TQ (supressão térmica), e foi observado em semicondutores cristalinos por Rose, em 1963 [34]. Vários modelos têm sido propostos para explicar o comportamento da fotocondutividade em diferentes temperaturas em  $a\text{-Si:H}$  [23-33, 35-38]. A sua interpretação é ainda bastante controversa. De nosso conhecimento, este trabalho é o primeiro a reportar a existência de TQ em  $a\text{-Ge:H}$ . Scholz et al. [39] reportaram medidas de espectroscopia de fotocorrente constante (CPM) em  $a\text{-Ge:H}$ , realizadas na faixa de temperaturas entre 130K e 300K. No entanto, neste trabalho não se focalizou a dependência da fotocondutividade com a tempe-

ratura, não tendo sido feita qualquer menção à observação de TQ. Enfocou-se, ao invés, a dependência da energia de Urbach (inclinação da cauda de absorção exponencial em semicondutores amorfos, associada ao grau de desordem do material) com a temperatura e a possibilidade de se utilizar esta técnica em baixas temperaturas para determinar a densidade de defeitos em a-Ge:H.

É importante ressaltar a importância do estudo da dependência da fotocondutividade com a posição do nível de Fermi em materiais dopados, pois ele fornece informações importantes sobre os processos de recombinação dos elétrons e buracos, à medida em que o nível de Fermi se desloca em direção às bordas das bandas de valência ou de condução. Neste sentido, estudos à temperatura ambiente da variação da fotocondutividade com a dopagem em a-Si:H têm sido reportados na literatura, especialmente em materiais dopados com fósforo e boro [40-42]. No entanto, muito menos trabalho tem sido feito em amostras de a-Ge:H dopado. Kusian et al. [43], em 1989, mediram o comportamento da fotocondutividade em filmes de a-Ge:H dopados com boro, depositados pelo método de *glow-discharge*, utilizando gás diborano ( $B_2H_6$ ) como fonte dopante. Marcano et al. [16], em 1994, reportaram estudos semelhantes em filmes de a-Ge:H dopados com nitrogênio, depositados por *rf-sputtering*. Em meu programa de mestrado realizamos estudos sobre medidas de fotocondutividade à temperatura ambiente, em filmes finos de a-Ge:H dopados com gálio e índio, depositados por *rf-sputtering*, intencionando obter uma compreensão melhor destes materiais, como parte do estudo em dopagem tipo p de a-Ge:H [11-14] do Grupo de Pesquisas Fotovoltáicas, mencionado anteriormente. Foi estudado o comportamento da fotocondutividade com a variação de parâmetros tais como a intensidade da luz incidente, energia do fóton incidente e posição do nível de Fermi em amostras intrínsecas e dopadas com gálio e índio [19].

Dentro deste contexto insere-se esta tese de doutorado, que teve por objetivo principal o estudo da dependência da fotocondutividade com a temperatura em amostras de a-Ge:H intrínsecas e dopadas com As e Ga, dando continuidade ao estudo realizado sobre os efeitos da dopagem tipo p na fotocondutividade à temperatura ambiente neste mesmo tipo de material.

Esta dissertação contém 5 capítulos. No presente capítulo foi apresentado o tema desta tese, juntamente com as motivações que levaram à escolha do tema, bem como uma breve revisão bibliográfica.

No Capítulo 2 serão apresentados em um primeiro momento os conceitos básicos dos materiais semicondutores amorfos e suas propriedades fundamentais. Em seguida serão abordados os conceitos fundamentais em fotocondutividade, mais relevantes para a compreensão deste trabalho.

No Capítulo 3 serão apresentados os materiais estudados nesta tese, como foram obtidos e caracterizados. Em seguida será descrita a abordagem experimental utilizada nas medições de fotocondutividade.

No Capítulo 4 serão apresentadas as medidas de fotocondutividade espectral, da fotocorrente em função da frequência do chopper, da temperatura, para energia de fóton fixa, e em função da intensidade da luz. Os resultados obtidos serão discutidos e interpretados em seguida e as conclusões do trabalho serão apresentadas no Capítulo 5.

### **Referências Bibliográficas**

- [1] S. M. Sze, em *Semiconductors Devices - Physics and Technology* (Wiley&Sons, NY, 1991)
- [2] R. A. Zallen, em *The Physics of Amorphous Solids* (Wiley & Sons, New York, 1983)
- [3] R. A. Street, em *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, NY, 1991)
- [4] W. Paul, R. A. Street and S. Wagner, *J. Electron. Mater.* **22**, 39 (1993)
- [5] F. C. Marques and I. Chambouleyron, in *Proceedings of the 9th E. C. Photovoltaic Solar Energy Conference*, p.1042, ed. by W. Paltz, G. T. Wrisson and P. Helms (Kluwer, Dordrecht, 1989)
- [6] P. Wickbold, S. J. Jones, F. C. Marques, D. Pang, W. A. Turner, A. E. Wetsel, W. Paul and J. H. Chen, *Phil. Mag. B* **64**, 655 (1991)
- [7] F. H. Karg, H. Bohm and K. Pierz, *J. Non-Cryst. Solids* **114**, 477 (1989)
- [8] D. Martin, B. Schroeder, M. Leidner and H. Oechsner, *J. Non-Cryst. Solids* **114**, 537 (1989)
- [9] P. G. LeComber and W. E. Spear, *Phil. Mag. B* **53**, L1 (1986)
- [10] A. R. Zanatta and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* **46**, 2119 (1992)
- [11] D. Comedi, F.Fajardo, I. Chambouleyron and M. Tabacnics, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 3149 (1994)
- [12] D. Comedi, F.Fajardo and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* **52**, 4974 (1995)
- [13] F. Fajardo and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* **52**, 4965 (1995)
- [14] D. Comedi and I. Chambouleyron, *J. Non-Cryst. Solids* **198-200**, 399 (1996)
- [15] I. Chambouleyron and R. Campomanes, *Phys. Rev. B* **53**, 12566 (1996)
- [16] G. Marcano, A. R. Zanatta and I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.* **75** (9), 4662 (1994)
- [17] F. Burmeister, tese de mestrado defendida na Uppsala University School of Engineering, Uppsala, Suécia (1998)
- [18] R. Campomanes, tese de doutorado defendida no IFGW/UNICAMP, Campinas, Brasil (1998)
- [19] F.T. Reis, D. Comedi and I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.* **83**, 353 (1998)
- [20] I. Chambouleyron e D. Comedi, *J. Non-Cryst. Solids* **230**, 411 (1998)
- [21] R. R. Campomanes, D. Comedi e I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.* **85** (6), 3108 (1999)

- [22] A. Rose, em *Some observations on the history of amorphous materials*, Proc. of the Inter. Workshop on Amorphous Semiconductors, ed. por H. Fritzsche, D. Han e C. C. Tsai (World Scientific, 1987)
- [23] W. E. Spear, R. J. Loveland e A. Al-Shabarty, *J. Non-Cryst. Solids* **15**, 410 (1974)
- [24] W. E. Spear e P. G. LeComber, em *Photoconductivity and Related Fenomena*, ed. por J. Mort e D. M. Pai, p.285 (Elsevier, Amsterdam, 1976)
- [25] C. R. Wronski e R. E. Daniel, *Phys. Rev. B* **23**, 794 (1981)
- [26] P.E. Vanier, A. E. Delahoy e R. W. Griffith, *J. Appl. Phys.* **52**, 5235 (1981)
- [27] P. D. Persans , *Phil. Mag.* **46**, 435 (1982)
- [28] H. Dersch, L. Schweitzer e J. Stuke, *Phys. Rev. B* **28**, 4678 (1983)
- [29] D. Han e H. Fritzsche, *J. Non-Cryst. Solids* **59-60**, 397 (1983)
- [30] A. Arene e J. Baixeras, *Phys. Rev. B* **30**, 2016 (1984)
- [31] T. J. McMahon e J.P. Xi, *Phys. Rev. B* **34**, 2475 (1986)
- [32] M. Zhu e H. Fritzsche, *Phil. Mag.* **53**, 41 (1986)
- [33] J. K. Yoon, J. Jaug e C. Lee, *J. Appl. Phys.* **64**, 6591 (1988)
- [34] A. Rose, em *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems* (Wiley-Interscience, NY,1963)
- [35] H. Okamoto, H. Kida e Y. Hamakawa, *Phil. Mag. B* **49**, 231 (1984)
- [36] F. Vaillant, D. Jousse e J.-C. Bruyère, *Phil. Mag. B* **57**, 649 (1988)
- [37] T. Smaïl e T. Mohammed-Brahim, *Phil. Mag. B* **64**, 675 (1991)
- [38] M. Q. Tran, *Phil. Mag. B* **72**, 35 (1995)
- [39] A. Scholz, B. Müller, B. Schröder, H. Oechsner e H. Freistedt, *J. Non-Cryst. Solids* **164&166**, 375 (1993)
- [40] D. A. Anderson and W. E. Spear, *Phil. Mag.* **36**, 695 (1977)
- [41] R. A. Street, J. Zesch and M. J. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 672 (1983)
- [42]- L. Yang, A. Catalano, R. R. Arya, M. S. Bennet and I. Balberg, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **149**, 563 (1989)
- [43] W. Kusian, H. Pfeleiderer and E. Gunzel, *J. Non-Cryst. Solids* **137&138**, 813 (1991)

## CAPÍTULO 2

### *Conceitos fundamentais*

## 2.1. Semicondutores amorfos

### 2.1.1. Topologia dos semicondutores amorfos

A característica principal dos materiais semicondutores cristalinos é a presença de simetria translacional, ou seja, a periodicidade do seu arranjo atômico. Esta periodicidade manifesta-se na constância do número e da distância entre os primeiros vizinhos, bem como dos ângulos de ligação. A simetria translacional da rede cristalina ideal permite prever muitas das suas propriedades de forma quantitativa a partir do conhecimento da célula unitária do cristal e da natureza química dos átomos compo-

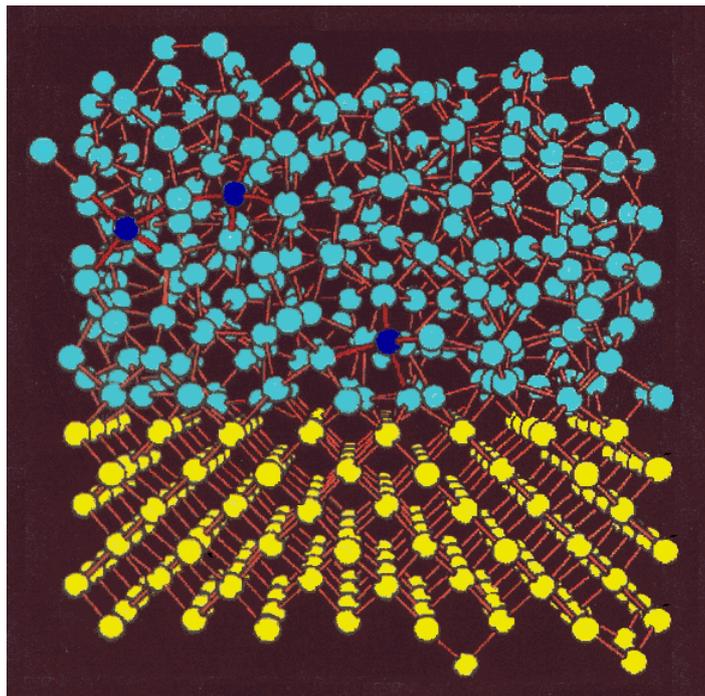


Figura 2.1 - Representação em 3 dimensões de uma rede tetraedricamente coordenada cristalina (parte inferior da figura), em comparação com a rede amorfa (parte superior da figura).

nentes, em combinação com técnicas computacionais modernas. Em oposição, a rede amorfa apresenta pequenas variações nos ângulos e comprimentos de ligação (ver Figura 2.1). A distância entre os primeiros vizinhos é mantida e o número de primeiros vizinhos é semelhante ao da rede cristalina, e por

isto diz-se que os semicondutores amorfos apresentam uma ordem de curto alcance. No entanto, a periodicidade é perdida a partir dos segundos vizinhos e há ausência de ordem de longo alcance, o que dificulta grandemente uma descrição teórica [1].

Outro aspecto relevante é o número de coordenação dos átomos na rede amorfa em comparação ao caso cristalino. Enquanto no último a coordenação dos átomos é fixa, pois a rede impõe sua coordenação aos átomos introduzidos nela, de modo que a periodicidade do cristal seja mantida, a rede amorfa pode acomodar átomos de coordenação diferente. O modelo mais frequentemente utilizado para explicar o comportamento da rede amorfa é o denominado rede aleatória contínua (*continuous random network*), proposto por Zachariasen em 1932 [2] para descrever fundamentalmente a estrutura dos vidros. Neste modelo, a estrutura periódica cristalina é substituída por uma rede aleatória, onde cada átomo apresenta um número específico de ligações com os átomos vizinhos, de acordo com sua coordenação. A rede aleatória tem a característica de incorporar átomos de diferentes coordenações, mesmo em pequenas concentrações, em oposição ao caso cristalino, onde as impurezas são geralmente obrigadas a assumirem a coordenação da rede hospedeira.

Nos semicondutores amorfos há uma definição diferente para defeitos. Na rede cristalina qualquer átomo posicionado fora dos sítios da rede é considerado um defeito, sendo os mais simples: os átomos que entram em posição intersticial, vacâncias nos sítios da rede ou deslocamentos de átomos. Já na rede amorfa, devido à ausência de ordem de longo alcance, não se pode prever a posição de cada átomo na rede. Logo, não há sentido em falar em vacâncias ou posicionamento intersticial dos átomos neste tipo de material. Entretanto, as variações nos ângulos e comprimentos das ligações dos átomos da

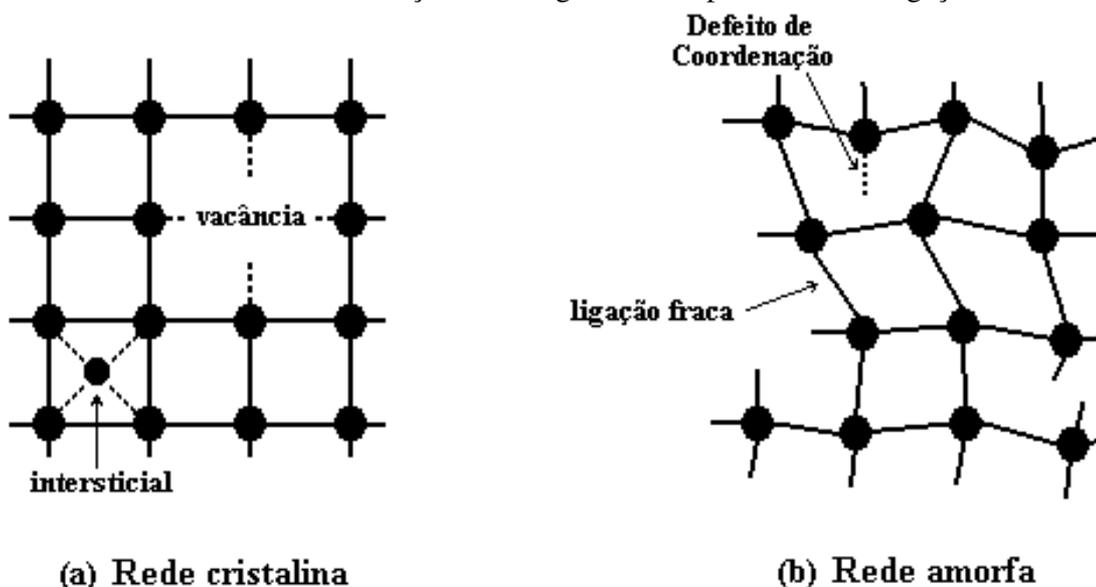


Figura 2.2 – Representação dos tipos de defeitos em uma rede cristalina (a) e em uma rede amorfa (b), ambas de coordenação tetraédrica.

rede amorfa fazem com que a rede fique mais tensionada, enfraquecendo algumas das ligações com maior distorção topológica (ligações fracas). Eventualmente há quebra de algumas destas ligações fracas para o relaxamento da rede, e surgem as ligações pendentes (ver Figura 2.2). Nas redes amorfas, estas ligações não satisfeitas são os defeitos mais elementares, os chamados defeitos de coordenação [1].

Os estados de defeitos correspondentes às ligações pendentes, ou *dangling bonds*, podem apresentar diferentes estados de carga (ver Figura 2.3). Caso o estado de defeito permaneça ocupado com somente um elétron, tem-se um defeito neutro ( $D^0$ ); se está ocupado com dois elétrons, passa a ser um defeito negativo ( $D^-$ ); e no caso do estado de defeito desocupado (sem elétrons) tem-se um defeito positivo ( $D^+$ ).

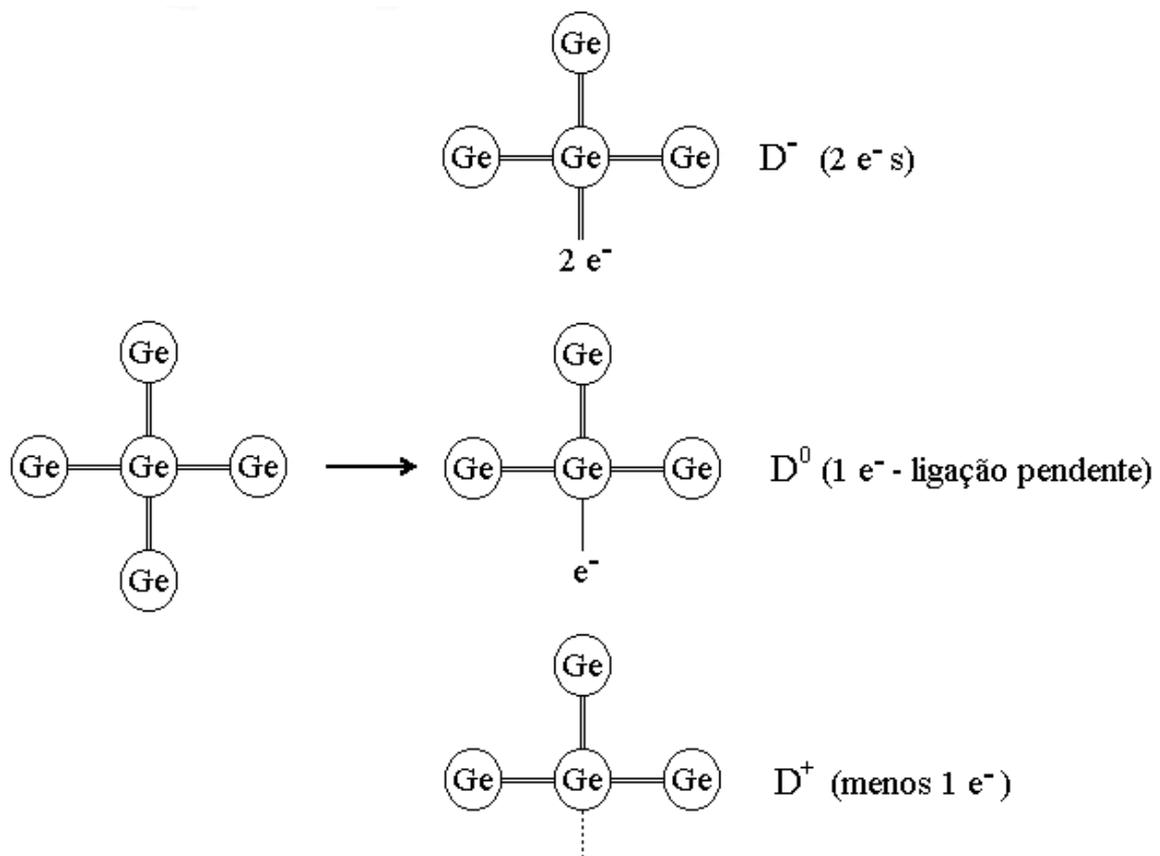


Figura 2.3 – Os estados de carga dos defeitos de coordenação,  $D^0$ ,  $D^-$  e  $D^+$ , para uma rede de germânio amorfo.

O hidrogênio tem um papel fundamental nas propriedades estruturais e optoeletrônicas dos semicondutores amorfos de coordenação tetraédrica. O hidrogênio presente na rede amorfa se liga ao átomo da rede hospedeira, no caso o Ge, e desta maneira remove algumas das ligações fracas e passiva algumas das ligações pendentes. A ligação Ge-H é mais forte do que a ligação Ge-Ge, e do que a energia do estado não-ligante do sólido, deslocando os antigos estados de defeito profundo para regiões abaixo

da borda da banda de valência. Graças à diminuição de estados de defeitos dentro do pseudo-*gap*, possibilita-se a dopagem do material, o que permite a manipulação de suas propriedades de transporte e torna possível sua aplicação em dispositivos.

### 2.1.2. Estrutura eletrônica

No material cristalino, a periodicidade da rede permite utilizar o Teorema de Bloch e descrever os elétrons e os buracos por meio de funções de onda estendidas no espaço, com estados quânticos definidos pelo momento  $\mathbf{k}$  do cristal. Nos semicondutores amorfos, a desordem topológica da rede leva a uma forte diminuição do livre caminho médio dos portadores em comparação ao caso cristalino, passando de cerca de 1000 Å, no caso do silício cristalino, para comprimentos da ordem do espaçamento interatômico, no primeiro caso. Devido ao forte espalhamento dos portadores com a desordem, a incerteza  $\Delta\mathbf{k} \approx \mathbf{k}$  e não se verifica mais a conservação do momento  $\mathbf{k}$  [1].

Na rede amorfa não há periodicidade e não há sentido falar em momento  $\mathbf{k}$ . Não sendo  $\mathbf{k}$  um bom número quântico, a estrutura eletrônica dos amorfos não é mais descrita por uma relação de dispersão  $E(\mathbf{k})$ , mas pela distribuição da densidade de estados em função da energia,  $N(E)$ . Apesar da ausência de ordem de longo alcance, observa-se ainda a presença de uma banda de energia de valência e de condução e de uma banda com uma pequena densidade de estados (pseudo-*gap*) nos semicondutores amorfos. Ou seja, a perda da validade do Teorema de Bloch não implica na perda da estrutura de bandas do material. Esta última pode ser explicada a partir das ligações químicas entre os primeiros vizinhos, isto é, pela ordem de curto alcance. Os *gaps* originam-se do desdobramento dos estados ligantes e anti-ligantes do sólido quando os orbitais hibridizados dos átomos se ligam covalentemente [3].

No caso dos semicondutores cristalinos, existe uma região de energia proibida, que separa as bandas de valência e de condução. Nos semicondutores amorfos, as distorções topológicas alargam a distribuição de estados eletrônicos para dentro do *gap*, criando as regiões de caudas nas bandas (ver Figura 2.4). Estes estados de cauda são muito importantes, pois o transporte eletrônico acontece principalmente nas bordas das bandas, conforme se verá mais adiante neste capítulo. Os defeitos de coordenação, isto é, as ligações pendentes, introduzem estados eletrônicos dentro do pseudo-*gap*. Estes defeitos, por sua vez, também determinam muitas das propriedades eletrônicas do material, através de seu papel nos processos de recombinação.

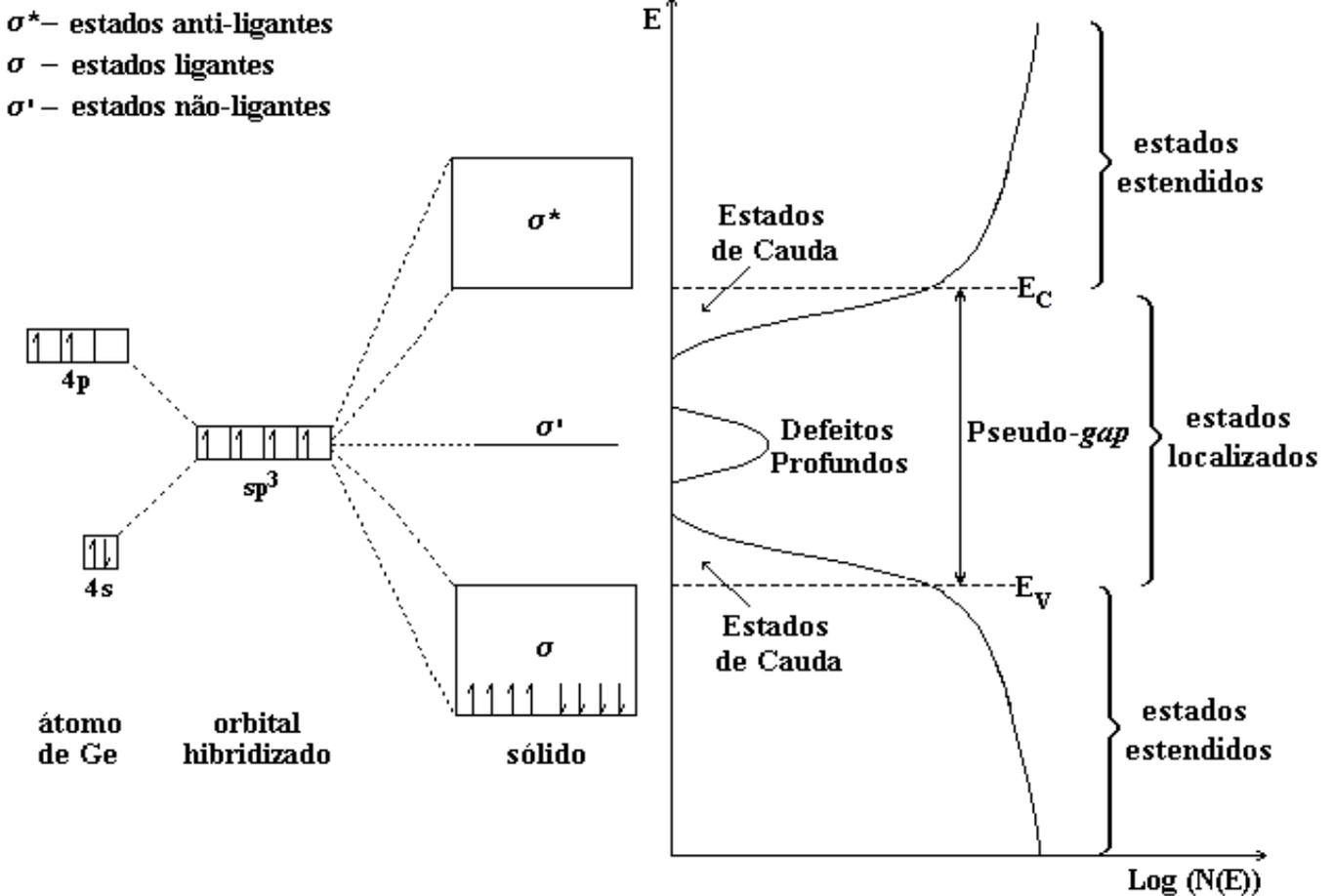


Figura 2.4 - Representação esquemática de  $N(E)$  no a-Ge. À esquerda está representada a configuração de ligação dos átomos de Ge, a partir de orbitais moleculares atômicos hibridizados tipo  $sp^3$ . À direita está representada  $N(E)$  em função da energia de um semiconductor amorfo, que inclui a presença das bandas de valência e de condução, das caudas alargadas das bandas e dos defeitos profundos dentro do pseudo-gap. As linhas tracejadas  $E_C$  e  $E_V$  são as energias correspondentes à borda de mobilidade das bandas de condução e valência, respectivamente, que separam os estados estendidos dos estados localizados (*gap* de mobilidade).

A desordem nos semicondutores amorfos reduz a mobilidade dos portadores, devido aos já citados efeitos de espalhamento, e é responsável pelo caráter localizado das funções de onda de estados dentro do pseudo-gap (cauda e estados de defeitos profundos). De acordo com o modelo mais aceito atualmente, proposto por Anderson, os estados localizados são aqueles que podem ser descritos por uma função do tipo “envelope” exponencial, com um comprimento de localização espacial menor do que as dimensões de um sólido (ver Figura 2.5). Em oposição, os estados estendidos apresentam um comprimento de localização maior do que as dimensões do sólido.

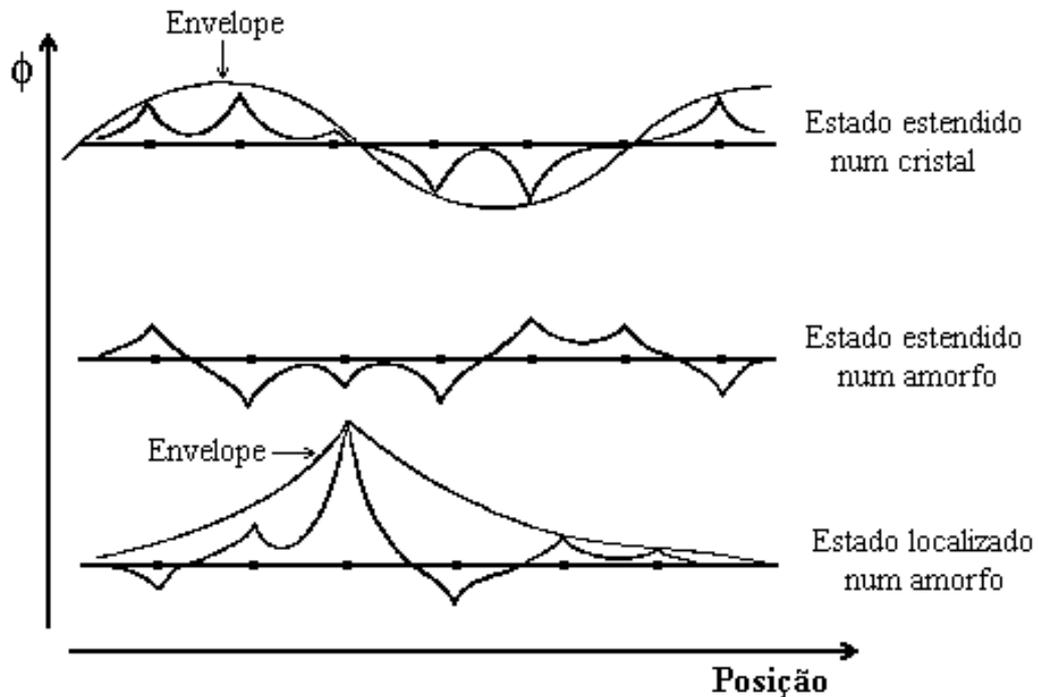


Figura 2.5 - Representação esquemática das funções de onda ( $\phi$ ) em função da posição, nos estados estendidos e localizados de um material amorfo, em comparação aos estados estendidos num material cristalino.

Os estados estendidos e localizados estão separados por uma “borda de mobilidade” às energias  $E_C$  e  $E_V$  (correspondentes às bordas de mobilidade das bandas de condução e de valência, respectivamente). Estas são as energias a partir das quais a mobilidade dos portadores é desprezível à  $T = 0$  K [4]. Na região entre  $E_C$  e  $E_V$ , correspondentes a estados dentro do pseudo-gap, os estados são localizados e

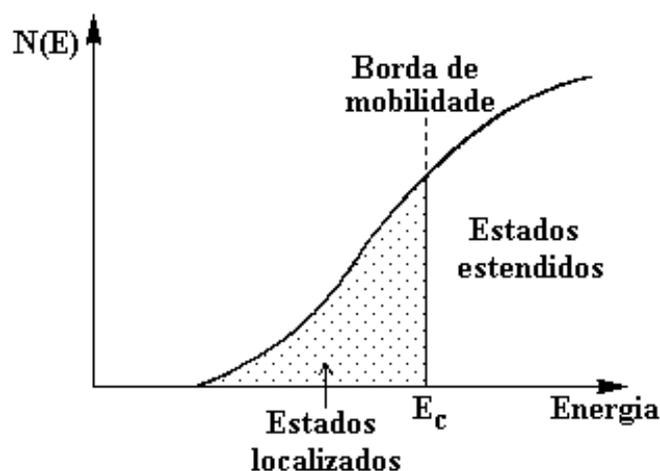


Figura 2.6 - Representação esquemática da densidade de estados perto da borda da banda de condução de um semiconductor amorfo. Estão representados os estados localizados e estendidos e a borda de mobilidade da banda de condução.

na região restante, ou seja, as bandas de condução e de valência, os estados são estendidos (ver Figura 2.6).

### 2.1.3. Absorção Óptica

Quando se excita opticamente um semicondutor, os elétrons sofrem transições ópticas, absorvendo a energia do fóton  $h\nu$ . A absorção óptica nos semicondutores amorfos difere dos semicondutores cristalinos em vários aspectos. Nos semicondutores amorfos, conforme mencionado na seção anterior,  $\mathbf{k}$  não é um bom número quântico. Nas transições ópticas não há conservação do momento  $\mathbf{k}$ . Isto implica a quebra de regras de seleção para a conservação do momento a serem aplicadas quando ocorre uma transição óptica. Conseqüentemente, não há mais distinção entre *gap* direto e indireto, como no caso de semicondutores cristalinos. Ao invés disto, as transições ópticas ocorrem entre estados cujas funções de onda se sobrepõem no espaço real [1]. Em outras palavras, a absorção é uma convolução de estados inicial e final relativas às transições ópticas que os portadores sofrem dentro do material.

Em geral, a absorção óptica nos semicondutores amorfos caracteriza-se pela presença de três regiões distintas (ver Figura 2.7):

**1. Região de altas energias-** Envolve transições ópticas entre os estados estendidos das bandas de condução e de valência (transições banda-banda). Esta região também é chamada de absorção intrínseca e o coeficiente de absorção  $\alpha$  é tipicamente  $\approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . O valor da energia correspondente a  $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$  é chamado  $E_{04}$ , utilizado comumente para designar o *gap* óptico em semicondutores amorfos.

**2. Região de energias intermediárias -** Envolve transições entre estados localizados das caudas de banda e estados estendidos das bandas (e vice-versa). Aqui  $\alpha$  apresenta uma dependência exponencial com a energia do fóton, do tipo  $\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/ E_0)$ . Numa escala logarítmica, tem-se uma reta, cujo coeficiente angular é inversamente proporcional ao parâmetro  $E_0$ , que é denominado de energia de Urbach.  $E_0$  está associado ao grau de desordem do material. Quanto maior a desordem, maior o alargamento da distribuição de estados eletrônicos dentro do *gap*. Conseqüentemente, o coeficiente angular é menor, e a energia de Urbach é maior .

**3. Região de baixas energias-** Também chamada de absorção sub-*gap*, esta região está associada às transições entre estados localizados dos defeitos profundos e os estados estendidos das bandas de con-

dução ou de valência. A partir dela pode-se obter informações sobre a densidade de estados de defeitos profundos do material.

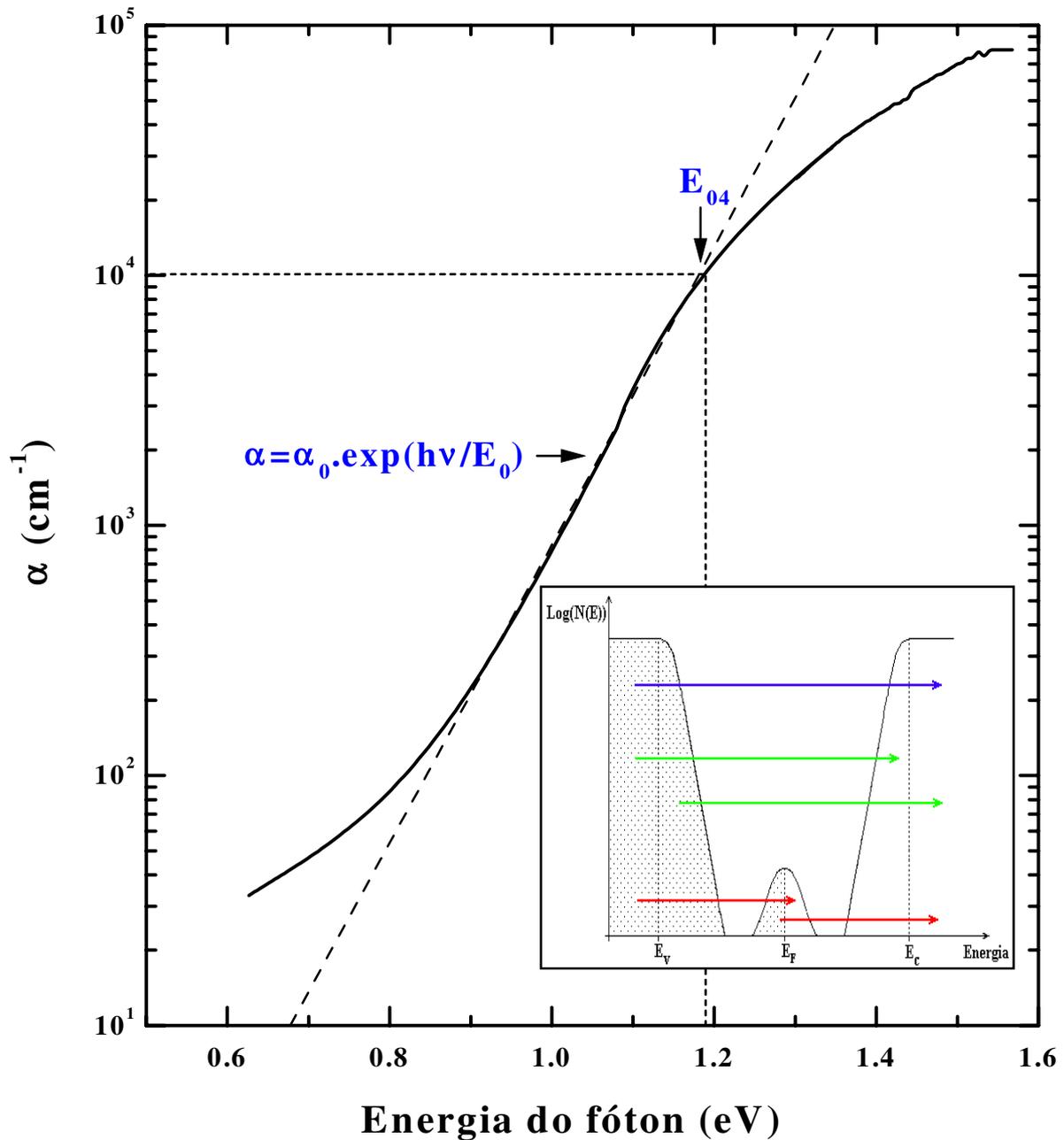


Figura 2.7 - Coeficiente de absorção  $\alpha$  de uma amostra de a-Ge:H em função da energia do fóton incidente, à temperatura ambiente. Em destaque temos uma visão esquemática das transições ópticas correspondentes. A seta azul indica as transições banda-banda, as setas verdes indicam as transições banda-cauda ou cauda-banda e as setas vermelhas indicam as transições banda-defeito ou defeito-banda.

Existe uma certa dificuldade em se definir o valor do *gap* óptico de um semicondutor amorfo, pois nestes materiais existem estados dentro do que seria a banda de energia proibida de um semicondutor cristalino, conforme mencionado na seção 2.1.2. Além disso, as bordas abruptas das bandas de valência e de condução do caso cristalino são substituídas aqui pelas caudas de bandas, dificultando a definição de uma energia a partir da qual tem-se o “*gap*” do material. Portanto, a adoção da energia  $E_{04}$ , para a qual  $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , como sendo o “*gap*” é na verdade uma aproximação.

A absorção óptica apresenta uma dependência com a temperatura. Para a maioria dos semicondutores cristalinos (tais como Si, Ge, InP e GaAs, entre outros), o *gap* óptico diminui à medida em que se aumenta a temperatura [5]. O mesmo tipo de comportamento foi observado no a-Si:H [6]. Portanto, mantendo-se a energia de fóton fixa e aumentando-se a temperatura, a densidade de estados envolvida nas transições ópticas será maior, bem como a absorção, já que esta é proporcional à quantidade de estados iniciais e finais disponíveis para a transição em questão, conforme mencionado anteriormente.

#### 2.1.4. Propriedades de transporte

Um dos conceitos fundamentais no estudo de semicondutores amorfos é a distinção entre estados eletrônicos estendidos e localizados. Grande parte das medidas experimentais relativas à distribuição dos estados localizados baseia-se no fato de que à temperatura zero os portadores em estados estendidos participam do fenômeno de condução, ao contrário dos portadores em estados localizados [1]. O processo de condução elétrica é, na verdade, bastante complexo. A condutividade é a quantidade macroscópica que representa um comportamento médio dos portadores, à medida em que estes se movimentam dentro do material. O cálculo da condutividade envolve, portanto, a taxa de transferência dos portadores, o espalhamento e armadilhamento dos mesmos, além da distribuição de estados característica do material. Este comportamento médio é de difícil cálculo nos semicondutores amorfos.

A condutividade de um semicondutor amorfo é o produto das densidades  $n$  e  $p$  de elétrons e buracos com carga  $e$  em equilíbrio nas bandas de condução e valência, respectivamente, e das mobilidades  $\mu_{n(p)}$  de elétrons (buracos) na banda de condução (valência):

$$\sigma = e (n\mu_n + p\mu_p) \quad (2.1)$$

Considerando um material tipo  $n$ , onde os elétrons são os portadores majoritários, podemos reescrever (2.1):

$$\sigma = e n\mu_n \quad (2.2)$$

Devido à presença de estados estendidos e localizados no material amorfo, as contribuições a  $\sigma$  devem ser consideradas na densidade de estados:

$$\sigma(E, T) = \int e \mu_n(E) N(E) f(E, T) dE \quad (2.3)$$

onde  $f(E, T)$  é a distribuição de Fermi. A integral acima contém contribuições do transporte de elétrons acima do nível de Fermi  $E_F$  e do transporte de buracos abaixo de  $E_F$  [1].

Existem três mecanismos principais de excitação que possibilitam o transporte de portadores (ver figura 2.8):

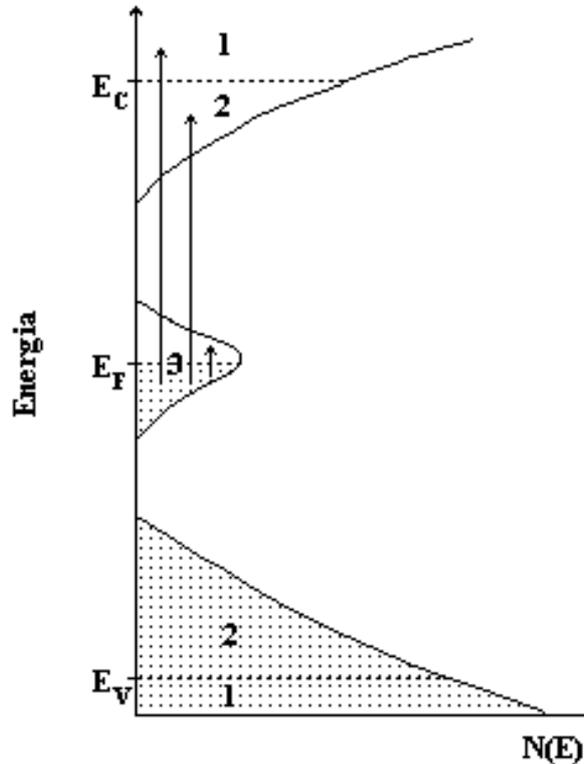


Figura 2.8 - Visão esquemática dos mecanismos de excitação e transporte em semicondutores amorfos. O mecanismo 1 corresponde à condução nos estados estendidos, 2 corresponde à condução por *hopping* nos estados de cauda e 3 corresponde à condução por *hopping* em estados em torno do nível de Fermi.

### 1. Condução por estados estendidos

Este tipo de condução acontece por ativação térmica de portadores, do nível de Fermi  $E_F$  para a região além das bordas de mobilidade (bandas de valência e de condução). Uma vez na região de estados estendidos, os portadores conduzem, quando sob a ação de um campo elétrico.

O mecanismo de condução por estados estendidos caracteriza os semicondutores amorfos com baixas densidades de defeitos, até cerca de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , estando presente na maioria dos semicondutores amorfos hidrogenados de boa qualidade eletrônica. Na situação em que a condutividade acontece longe de  $E_F$ , por um único tipo de portador, a estatística de portadores não-degenerados pode ser aplicada e pode-se usar a aproximação de Boltzmann [1]. Assim, para materiais tipo n,

$$\sigma(E, T) = \int N(E) e \mu(E) \exp[-(E - E_F)/k_B T] dE \quad (2.4)$$

Chamando de  $\sigma(E) = N(E) e \mu(E) k_B T$ , pode-se reescrever (2.4) como:

$$\sigma(E, T) = 1/k_B T \int \sigma(E) \exp[-(E - E_F)/k_B T] dE \quad (2.5)$$

onde  $\sigma(E)$  é a condutividade correspondente à energia de Fermi. Em geral, quando se tem uma densidade de defeitos pequena dentro do pseudo-*gap* (a-Si:H, por exemplo), a condução se dá essencialmente através de portadores nas bordas das bandas, onde tanto a densidade de estados  $N(E)$  quanto a mobilidade  $\mu$  dos portadores livres aumentam com a energia, e  $\sigma(E)$  também aumenta monotonicamente com a energia. Considerando o caso em que  $\sigma(E)$  aumenta abruptamente de zero até um valor finito  $\sigma_{\min}$  quando atinge a energia da borda de mobilidade  $E_C$  [4], a resolução da integral em (2.5) leva a:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(E_C - E_F)/k_B T] \quad (2.6)$$

onde  $\sigma_0 = e k_B T N(E) \mu(E)$  é chamado de fator pré-exponencial [1] e  $E_C - E_F = E_A$  representa a energia de ativação, que caracteriza o mecanismo de transporte de portadores termicamente ativados. A aproximação acima é razoável mesmo para casos em que  $\sigma(E)$  não aumenta abruptamente, porém cresce rapidamente dentro de uma faixa estreita de energia.

Ocasionalmente os portadores são armadilhados por algum tempo em estados localizados das caudas de bandas (*traps*), quando então estão impedidos de participar do transporte. Depois de reemitidos termicamente para estados estendidos, os portadores voltam a participar da condução até que sejam novamente armadilhados, reemitidos e assim por diante, num fenômeno chamado armadilhamento múltiplo (*multiple trapping*). O tempo durante o qual o portador fica armadilhado depende da distância em energia entre os níveis de *trap* e as bandas, além da temperatura na qual o material se encontra. Ao se aumentar a temperatura, a reemissão térmica aumenta estimulando o transporte por estados estendidos.

Devido ao processo de armadilhamento múltiplo, a mobilidade efetiva dos portadores, chamada de mobilidade de deriva (*drift mobility*) é mais baixa do que a mobilidade dos portadores livres que encontram-se em estados estendidos da bandas de condução ou valência. Além disso, como a reemissão de portadores capturados pelas armadilhas para estados estendidos é termicamente ativada, a mobilidade de deriva é dependente da temperatura [1], portanto, com o aumento da temperatura ela também aumenta e maior é a probabilidade de que os portadores encontrem um defeito e se recombinem, dando fim ao processo de condução. Outro aspecto importante é que a mobilidade de deriva apresenta uma dependência com o tempo, pois há uma distribuição dos tempos de liberação dos portadores armadilhados em estados localizados das caudas de banda. Portanto, a mobilidade de deriva,  $\mu_D$ , pode ser definida como a mobilidade do portador livre,  $\mu_0$ , reduzida pela fração de tempo que o portador gasta nas armadilhas [1]:

$$\mu_D = \mu_0 \frac{\tau_{livre}}{\tau_{livre} + \tau_t} \tag{2.7}$$

onde  $\tau_{livre}$  é o tempo de vida do portador livre e  $\tau_t$  é o tempo em que o portador fica armadilhado. Este tipo de transporte é denominado dispersivo e é característico de materiais amorfos [7].

## 2. Condução nos estados de cauda

Apesar dos portadores não conduzirem em estados localizados à temperatura zero, existe condução por *hopping*, que é o tunelamento entre estados localizados assistido por fônons, de sítio para sítio, para temperaturas diferentes de zero. A probabilidade de transição por tunelamento é proporcional à sobreposição espacial das funções de onda e à diferença em energia entre os dois estados localizados [7] (ver Figura 2.9). Este tipo de mecanismo ocorre quando as caudas das bandas de valência ou de condu-

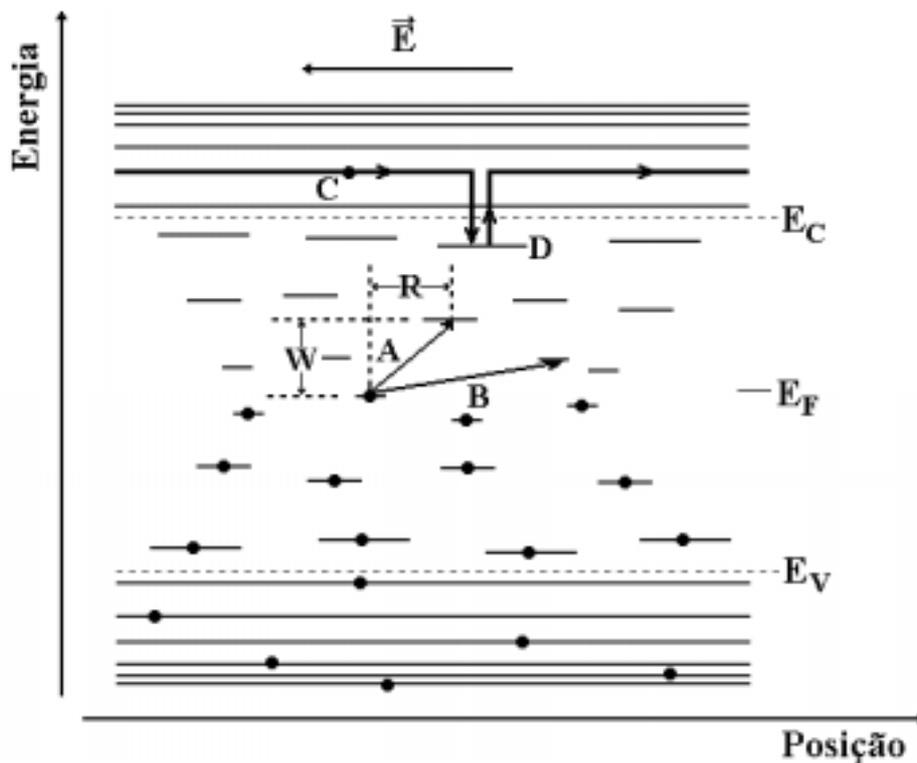


Figura 2.9 – Esquema da distribuição dos níveis de energia de estados estendidos das bandas de valência e condução (em azul) e dos estados localizados dentro do pseudogap de um semiconductor amorfo (em vinho). O caminho C-D representa o transporte dispersivo por estados estendidos, com presença de armadilhamento e posterior reemissão de portadores para estados estendidos. As setas A e B indicam transporte por *hopping* entre os estados localizados. A probabilidade de tunelamento depende da sobreposição espacial (R) das funções de ondas dos estados inicial e final, bem como da diferença em energia (W) entre os mesmos.

ção apresentam uma densidade de estados considerável e pode ser escrito como:

$$\sigma_{\text{cauda}} = \sigma_{0c} \exp[-(E_{CT} - E_F)/k_B T] \quad (2.8)$$

onde  $E_{CT}$  é a energia média do caminho de condução predominante na cauda de banda. O pré-fator  $\sigma_{0c}$  depende da densidade de estados e da sobreposição das funções de onda.

### 3. Condução por *hopping* em torno do nível de Fermi

A condução no nível de Fermi ocorre quando a densidade de estados dentro do pseudo-*gap* é grande o suficiente para que haja tunelamento significativo dos elétrons. A condutividade, neste caso, é pequena, porém fracamente dependente da temperatura. De acordo com o modelo proposto por Mott [8] (*Variable Range Hopping*), neste caso a condutividade é proporcional a  $(1/T)^{1/4}$ . Em semicondutores amorfos com alta densidade de defeitos, este mecanismo tende a dominar a condução em baixas temperaturas. Este tipo de transporte varia fortemente com a densidade de defeitos. Um exemplo disto é o fato de que quando se adiciona hidrogênio ao silício amorfo, a densidade de defeitos é reduzida e a condução por *hopping* em torno de  $E_F$  é quase que totalmente suprimida.

#### 2.1.5. Dopagem

Em um semicondutor cristalino de coordenação tetraédrica a dopagem substitucional acontece quando um átomo (ou impureza) é introduzido substitucionalmente na rede, de modo a ocupar o sítio de um átomo da rede. Há, então, excesso ou falta de um elétron quando os primeiros vizinhos da rede formam as quatro ligações covalentes, permitindo o transporte de portadores no novo arranjo eletrônico, atingido devido à dopagem. No entanto, em materiais semicondutores amorfos, a dopagem substitucional é aparentemente pouco provável. Isto porque, de acordo com a regra 8-N de Mott [9], cada átomo da rede amorfa liga-se de acordo com a sua coordenação natural  $Z$ , determinada exclusivamente por parâmetros químicos, onde  $Z = \text{mín} \{8-N, N\}$ , sendo  $N$  o número de elétrons de valência. De acordo com esta regra não seria possível dopar os semicondutores amorfos, pois um átomo de coordenação diferente é incorporado na rede amorfa com sua própria coordenação. Assim, os átomos das colunas III e V da Tabela Periódica, por exemplo, obedeceriam unicamente às suas características químicas para coordenarem-se, impossibilitando a dopagem substitucional, encontrada nos cristalinos.

Surpreendentemente, em 1975, Spear e LeComber obtiveram pela primeira vez um filme fino de silício amorfo hidrogenado, depositado pela técnica de *glow-discharge*, dopado eletronicamente com fósforo e boro [10]. Em estudos posteriores observou-se que a inclusão do hidrogênio na rede semicondutora amorfa foi um fator fundamental para que a dopagem pudesse ser medida experimental-

mente, dado que o hidrogênio, conforme mencionado na seção 2.1, passiva parte das ligações pendentes, melhorando as qualidades eletrônicas do material. Nos anos que se seguiram um grande número de estudos em dopagem em a-Si:H foi reportado, o que contribuiu para o desenvolvimento do primeiro dispositivo baseado neste material, a célula solar de a-Si:H.

Street, em 1982 [11], explicou o fato de que o a-Si:H pode ser dopado substitucionalmente, as baixas eficiências de dopagem e o aumento na densidade de defeitos com o aumento da concentração de dopantes, introduzindo um modelo baseado em uma versão modificada da regra 8-N proposta por Mott. A proposição de Street foi considerar uma modificação da regra 8-N, de modo que a dopagem substitucional passa a ser explicada através da consideração da incorporação de íons durante a deposição do filme. Considere-se, por exemplo, a dopagem com fósforo (P). Um íon de P carregado positivamente apresenta 4 elétrons na camada de valência. De acordo com a regra modificada de Street, ele teria uma configuração de ligação de coordenação 4 ( $P_4^+$ ), similar ao caso de uma impureza substitucional em uma rede cristalina de coordenação tetraédrica. Assim sendo, os átomos ionizados obedeceriam a regra 8-N, ao contrário dos átomos neutros. Experimentalmente, é a posição do nível de Fermi que indica quando um átomo aceitador está ionizado ou não. Quando o nível de Fermi está próximo da metade do pseudo-*gap*, os estados ionizados  $P_4^+$  são favorecidos e quando  $E_F$  está na borda da banda de valência, os estados doadores são reduzidos, pois para que o material apresente neutralidade de carga, não é possível a existência de íons doadores sem que haja uma densidade equivalente de outros estados para contrabalançar o excesso de carga. Assim, um estado dopante de baixa energia consistiria na presença de íons doadores compensados por defeitos profundos. Experimentalmente observou-se que as ligações pendentes seriam estes defeitos compensadores.

Para que a energia seja minimizada em torno de um elemento atômico da coluna III ou V dentro da rede do semicondutor amorfo, a impureza deve coordenar-se seja com sua própria valência (configuração não-ativa), seja com a simetria tetraédrica da rede em um sítio substitucional (configuração ativa). Os dois tipos de sítios coexistem, sendo que sua estabilidade relativa resulta da combinação das contribuições químicas de curto alcance para a energia total e do termo de tensão (*strain*) da rede. As principais estruturas da densidade de estados eletrônicos dentro do pseudo-*gap* em amostras intrínsecas e dopadas de a-Si:H foram explicadas por Street [11] utilizando um modelo de criação de *dangling bonds* (DBs) induzida pela carga (*charge-induced dangling bond creation*, CI-DB), envolvendo reações químicas mediadas pelo hidrogênio, entre estados de defeitos carregados, estados de cauda e estados dopantes em equilíbrio, e também por Stutzmann [12] utilizando um modelo baseado no processo de quebra de ligações fracas fora da situação de equilíbrio (*non-equilibrium weak bond breaking process*, WB-DB). O primeiro modelo, CI-DB, prevê de maneira geral, para qualquer nível de dopagem,

uma densidade de DBs induzidos pela dopagem, proporcional  $(N_{\text{imp}})^{1/2}$ , onde  $N_{\text{imp}}$  é a densidade de impurezas. A concentração das diversas espécies carregadas são governadas por taxas de criação e aniquilamento em equilíbrio térmico, que são determinadas pela posição do nível de Fermi  $E_F$ . Verificou-se que os filmes de a-Si:H dopados com boro e fósforo, preparados pela técnica de *glow-discharge* estão em acordo com as previsões do modelo CI-DB [1]. Por outro lado, o modelo WB-DB de conversão espontânea, sugere duas origens para a criação de defeitos. Para baixos níveis de dopagem, o aumento da densidade de defeitos  $N_D$  deve-se ao armadilhamento de portadores carregados pelas ligações fracas, que então se dissociam para formar DBs. Neste regime de dopagem, a energia de Urbach  $E_0$  não é alterada significativamente e  $N_D$  aumenta devido à injeção de carga através da dopagem. Para níveis de dopagem altos, defeitos profundos devem ser criados pela quebra espontânea de ligações fracas, que são enfraquecidas ainda mais devido ao aumento da desordem induzida por impurezas ativas ou não-ativas. Neste caso, a cauda de Urbach alarga-se consideravelmente. O último mecanismo é sustentado pela forte correlação encontrada entre  $E_0$  e  $N_D$  para filmes de a-Si:H depositados em diferentes condições experimentais [12].

No entanto, a dopagem dos filmes de a-Ge:H não pode ser satisfatoriamente explicada com os modelos acima. Chambouleyron et al. [13] realizaram, conforme mencionado no capítulo 1, um estudo sistemático em amostras de a-Ge:H dopadas com B, Al, Ga, In (tipo p) e N, P, As, Sb e Bi (tipo n). Observou-se que as amostras dopadas com B, P e As apresentam  $N_D \propto (N_{\text{imp}})^{1/2}$ , além de uma forte correlação entre a posição de  $E_F$  e  $N_D$ , ou seja, características consistentes com as previsões do modelo CI-DB. No entanto, as amostras de a-Ge:H dopadas com altas concentrações de elementos metálicos da coluna III da tabela periódica, Al, Ga e In, apresentaram uma dependência linear da densidade de defeitos com  $N_{\text{imp}}$  [14] e não se encontrou uma correlação geral entre  $E_F$  e  $N_D$ . Diante destes resultados, os autores sugerem mecanismos diretos para a produção de defeitos, que têm uma origem química comum, e não elétrica. O modelo sugerido para a interpretação destes resultados [14] considera uma impureza com coordenação 3 ( $sp^2$ ) dentro da rede de a-Ge:H coordenada tetraedricamente. A impureza liga-se a três átomos de Ge vizinhos, deixando o quarto átomos de Ge vizinho com uma ligação pendente. Como a probabilidade de que esta última situação ocorra depende principalmente da flexibilidade da rede de Ge hospedeira e não das propriedades específicas da impureza, este modelo prevê um comportamento de  $N_D \propto N_{\text{imp}}$  comum para Al, Ga e In, conforme efetivamente verificado experimentalmente.

Desta maneira, verificou-se que a dopagem em a-Ge:H pode ser dividida em dois grupos: um grupo que inclui impurezas da coluna V da tabela periódica, além do B, no qual os resultados experimentais são consistentes com o modelo CI-DB proposto por Street [11]; e outro grupo que inclui os três elementos metálicos da coluna III da tabela periódica, Al, Ga e In, cujos resultados não são con-

sistentes com o modelo CI-DB, mas sim com um novo modelo que considera um mecanismo direto de produção de defeitos através de impurezas com coordenação tripla [14].

## 2.2. Fotocondutividade

A fotocondutividade pode ser definida como a mudança da condutividade elétrica de um material, devido à absorção de radiação [15]. Quando o material encontra-se sob iluminação constante, uma fotocorrente estacionária é atingida, na qual a taxa de geração de pares elétrons-buracos está balanceada pelos diversos processos de recombinação, através dos quais os portadores em excesso tendem a relaxar para sua distribuição normal de equilíbrio. O fenômeno de fotocondutividade envolve, portanto, a absorção, geração de portadores em excesso, processos de transporte e recombinação, num processo complexo e que envolve o conhecimento do material em seus diversos aspectos.

No caso dos semicondutores amorfos, a desordem introduz alguns efeitos importantes nas propriedades fotoelétricas do material. Conforme mencionado anteriormente, a mobilidade dos portadores em materiais amorfos é bem menor do que em cristalinos, devido à desordem topológica da rede. Além disso, nestes materiais existem estados eletrônicos dentro do pseudo-*gap*, o que leva a uma redução drástica do tempo de vida dos portadores e, conseqüentemente, da fotosensitividade, em comparação ao caso cristalino.

Existem diferenças quanto ao tipo de fotocondutividade que se pode medir. Estas diferenças estão relacionadas às condições experimentais. Quando se aplica um campo elétrico no material através de contatos elétricos, os elétrons e buracos excitados pela iluminação deslocam-se em direção aos eletrodos. Os contatos elétricos podem ser ôhmicos ou retificantes (bloqueantes). Por contato ôhmico entende-se aquele que pode sempre suprir a corrente requerida pelo fotocondutor para manter a conservação da carga no material. Quando estes contatos são bloqueantes a fotocondutividade é do tipo primária [16]. No caso, os contatos permitem a passagem de corrente elétrica somente em um sentido e a única contribuição para a corrente procede dos portadores opticamente excitados. O aumento do campo elétrico próximo aos contatos não implica em uma corrente maior entre eles. Já a fotocondutividade secundária ocorre quando estes contatos são ôhmicos. Neste caso, os elétrons e buracos em excesso são absorvidos em um contato e são simultaneamente substituídos por portadores injetados no outro contato [17].

### 2.2.1. Definição

Partindo da definição de fotocondutividade como a mudança observada na condutividade elétri-

ca do material devido à iluminação, e supondo um material homogêneo, no qual as densidades  $n$  e  $p$  de elétrons e buracos estão distribuídas homogeneamente no material, tem-se que :

$$\sigma_{pc} = \Delta\sigma = e (\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p) \quad (2.9)$$

onde  $\mu$  é a mobilidade dos portadores livres em excesso e  $e$  é a carga do elétron. Em um material isolante, os valores de  $\Delta n$  e  $\Delta p$  são muito maiores que as correspondentes densidades de portadores livres no escuro. No entanto, no caso de semicondutores frequentemente ocorre o contrário, quando então o efeito da luz pode ser considerado como uma pequena perturbação em uma corrente no escuro bastante alta [18].

Levando em conta que os portadores em excesso estão em situação de quase-equilíbrio com as caudas de banda (transporte dispersivo), equação (2.9) pode ser escrita como:

$$\sigma_{pc} = e (n_{bt} \mu_{Dn} + p_{bt} \mu_{Dp}) \quad (2.10)$$

onde  $n_{bt}$  e  $p_{bt}$  são, respectivamente, os elétrons e buracos em estados das caudas de banda (*band tail*) e  $\mu_{Dn}$  e  $\mu_{Dp}$  são as mobilidades de deriva para elétrons e buracos, respectivamente.

No estado estacionário, os excessos de portadores  $\Delta n$  e  $\Delta p$  são proporcionais ao produto da eficiência quântica para formação de pares elétrons-buracos  $\eta$ , da taxa de absorção de fótons  $G$  (por sua vez produto do coeficiente de absorção  $\alpha$  pelo fluxo de fótons  $F$ , sob iluminação uniforme) e do tempo de vida dos portadores em excesso  $\tau$  ( $\Delta n, \Delta p = \eta G \tau_{n,p}$ ). Neste caso, a equação (2.10) pode ser reescrita como:

$$\sigma_{pc} = eG \eta [\mu_{Dn} \tau_n + \mu_{Dp} \tau_p] \quad (2.11)$$

No entanto, em lugar de  $G$  mencionado acima, seria mais correto utilizarmos uma taxa de absorção de fótons média,  $G_M$ , que leve em consideração que a quantidade de luz absorvida depende da espessura da amostra:

$$G_M = \frac{FA}{d_{efe}} = \frac{F(1-R)(1-e^{-\alpha d})}{d_{efe}} \quad (2.12)$$

Onde  $A = (1-R)(1-e^{-\alpha d})$  é a absorbância,  $R$  é a refletância na interface filme-ar,  $d$  é a espessura do filme e  $d_{efe}$  é a espessura efetiva na qual a luz é completamente absorvida.

A fotocorrente  $I_{PC}$  depende da geometria da amostra e pode ser escrita como:

$$I_{PC} = eF \frac{A}{d_{efe}} \left[ \eta (\mu_{Dn} \tau_n + \mu_{Dp} \tau_p) \right] \frac{V}{l} \quad (2.13)$$

onde  $V$  é a voltagem aplicada sobre os eletrodos e  $l$  é o espaçamento entre os eletrodos.

### 2.2.2. Recombinação de portadores em excesso

Dentro do *gap* dos semicondutores amorfos, existem armadilhas, que são estados localizados nas caudas de banda, bem como estados de defeitos, também localizados, porém mais profundos dentro do *gap* do que as armadilhas (ver Figura 2.11).

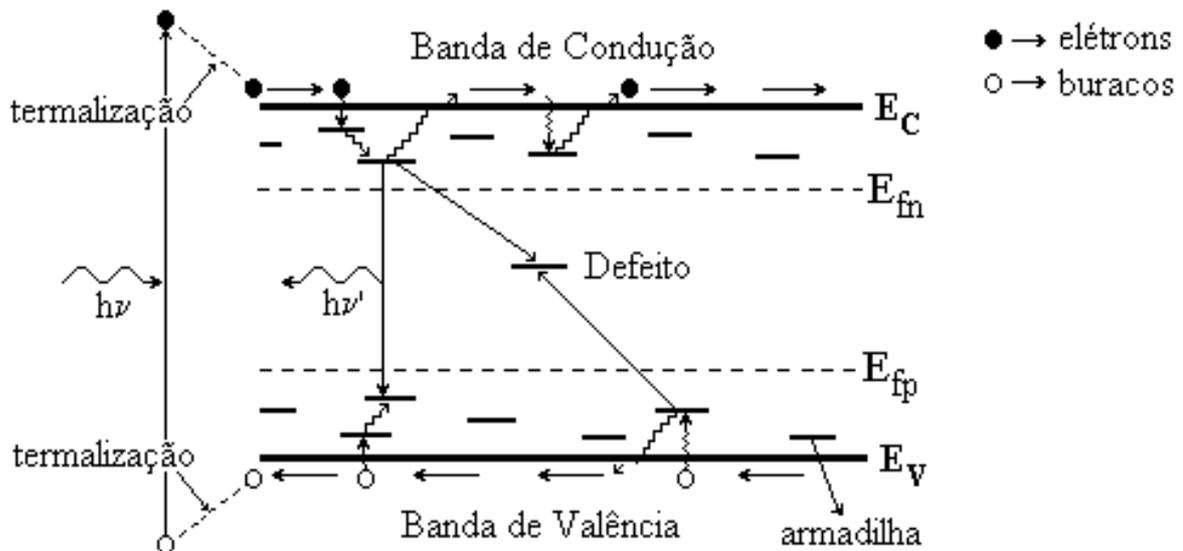


Figura 2.11 - Ilustração do processo de excitação e recombinação de pares elétrons-buracos em um semicondutor amorfo, mostrando a termalização, a reemissão térmica e a recombinação, via emissão de fótons (direta) e via centro de recombinação (defeito).  $E_{fm}$  e  $E_{fp}$  são os quase-níveis de Fermi para elétrons e para buracos, respectivamente.

Uma vez que o material é iluminado, ele absorve esta radiação (fótons) e formam-se pares elétrons-buracos, que são os portadores em excesso. Estes portadores, excitados até estados estendidos das bandas, participam do fenômeno de fotocondutividade, uma vez que estejam sob a ação de um campo elétrico. Se estes portadores em excesso possuem energia maior do que a energia em equilíbrio dos portadores gerados termicamente, o excesso de energia é transferido para a rede através de espalhamento de fônons, num processo chamado termalização. Os portadores excitados termalizam até atingirem as bordas das bandas e são armadilhados em estados das caudas das bandas. A partir daí, há 3 possibilidades:

- 1) os portadores são reemitidos termicamente de armadilhas para estados estendidos nas bandas e voltam a participar da fotocondutividade. Em seguida serão novamente armadilhados e cada vez terão menos energia para nova reemissão térmica;
- 2) os portadores recombinaem-se diretamente com os portadores de sinal oposto, com emissão de fótons (recombinação radiativa);

3) os portadores recombinam-se não-radiativamente através de um centro de recombinação (estado localizado de defeito).

O tipo de recombinação predominante depende da temperatura, bem como das características do material, tais como a densidade de defeitos dentro do pseudo-*gap* e da carga dos defeitos, que pode ser positiva, negativa, ou neutra, conforme mencionado na seção 2.1.1. Em geral, a recombinação radiativa é mais provável em baixas temperaturas, onde a mobilidade dos portadores é pequena. Se o material tem muitos defeitos, a recombinação não-radiativa prevalece.

A geração de portadores em excesso torna necessário definir uma nova posição do nível de Fermi, que seja consistente com a nova ocupação de portadores. Para isto usam-se os quase-níveis de Fermi para elétrons e buracos,  $E_{fn}$  e  $E_{fp}$ , dados por [19]:

$$\begin{aligned} n + \Delta n &= N_c \exp\left[-\frac{(E_c - E_{fn})}{k_B T}\right] \\ &e \\ p + \Delta p &= N_v \exp\left[-\frac{(E_{fn} - E_v)}{k_B T}\right] \end{aligned} \quad (2.14)$$

onde  $N_c$  e  $N_v$  são as densidades de estado efetivas nas bandas de condução e de valência, respectivamente e  $E_c$  e  $E_v$  são as energias correspondentes às bordas de mobilidade das bandas de condução e valência, respectivamente.

Segundo o modelo de recombinação proposto por Rose [19], um estado é chamado centro de recombinação quando a probabilidade de um portador aprisionado por este centro se recombinar com um outro portador de sinal oposto for maior do que a probabilidade dele ser reemitido termicamente. No caso contrário, este estado é chamado de armadilha. A distinção entre centros de recombinação e armadilhas depende da estatística de recombinação e varia com a temperatura e com a intensidade da luz incidente. Chamam-se níveis de demarcação para elétrons e buracos, as energias para as quais os portadores têm igual probabilidade de serem termicamente excitados para as bordas de mobilidade ou de serem capturados por centros de recombinação dentro do pseudo-*gap*.

Em uma primeira aproximação os níveis de demarcação, que funcionam como uma linha divisória entre armadilhas e centros de recombinação, estão localizados aos quase-níveis de Fermi para elétrons e buracos [19]. Estados localizados entre os quase-níveis de Fermi são considerados centros de recombinação e estados localizados entre os quase-níveis de Fermi para elétrons e buracos e as bordas de mobilidade das bandas de condução e valência como armadilhas. A posição dos quase-níveis de Fermi

depende da temperatura, da intensidade da luz incidente, da dopagem e da densidade e distribuição de defeitos. Mantendo a temperatura constante, à medida em que a intensidade da luz é aumentada, os quase-níveis de Fermi se deslocam em direção às bordas das bandas e transformam estados que originalmente eram de armadilhas em novos centros de recombinação. De modo inverso, o aumento da temperatura à intensidade de luz fixa, provoca o afastamento dos quase-níveis de Fermi das bordas das bandas, transformando centros de recombinação em armadilhas.

Constatou-se experimentalmente que nos semicondutores amorfos de modo geral, há uma dependência de  $I_{PC}$  com o fluxo de fótons do tipo  $I_{PC} \propto F^\gamma$ , onde  $\gamma$  pode assumir valores entre 0.5 e 1 (ver Figura 2.12). Quando  $\gamma$  é próximo de 1, a recombinação do excesso de portadores é predominantemente

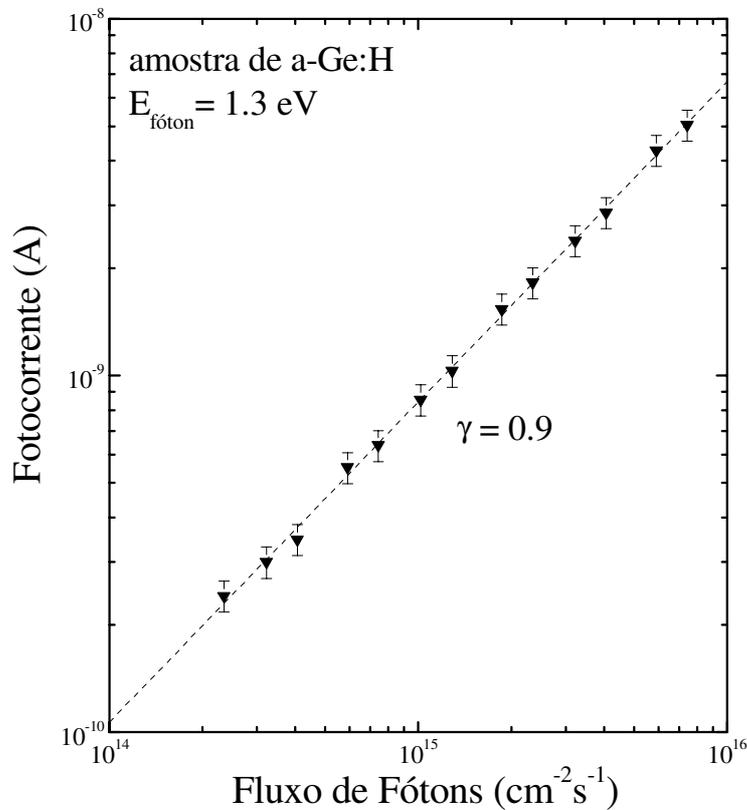


Figura 2.12 – Fotocorrente em função do fluxo de fótons para uma amostra de a-Ge:H intrínseca.

monomolecular, ou seja, depende de somente um tipo de portador (elétron ou buraco) e se dá através de centros de recombinação (*dangling bonds*, por exemplo). No outro limite, quando  $\gamma \approx 0.5$ , a recombinação é predominantemente bimolecular, e depende dos dois tipos de portadores, que se recombinam diretamente a partir das caudas das bandas.

Numa visão simplificada do problema, estes valores limites de  $\gamma$  podem ser compreendidos se considerar-se que no estado estacionário a taxa de geração de portadores em excesso é igual à taxa de recombinação, de modo que a taxa de variação do excesso de portadores é dada por:

$$\frac{d(\Delta n \text{ (ou } \Delta p))}{dt} = G - \Delta n (A \cdot \Delta p + B \cdot N_d) = 0 \quad (2.15)$$

onde A e B são constantes de proporcionalidade e  $N_d$  é a densidade de centros de recombinação. No primeiro membro da equação acima temos a taxa de geração dos portadores em excesso G e no segundo membro temos dois termos: o primeiro diz respeito à recombinação direta do excesso de portadores, enquanto o segundo termo abarca a recombinação via centros de recombinação localizados dentro do pseudo-gap.

#### (1) limite bimolecular ( $\gamma = 0.5$ )

Neste caso, os elétrons na banda de condução recombina-se diretamente com os buracos na banda de valência. Neste limite a densidade de centros de recombinação  $N_d$  é praticamente desprezível e a taxa de injeção G consideravelmente alta, de modo que  $G \approx A \cdot \Delta n \cdot \Delta p$ .

Supondo que existe a conservação de carga  $\Delta n = \Delta p$ , temos que

$$G \propto (\Delta n)^2 \Rightarrow \Delta n \propto I_{pc} \propto G^{\gamma=1/2} \quad (2.16)$$

#### (2) limite monomolecular ( $\gamma = 1$ )

No limite em que a densidade de centros de recombinação  $N_d$  é grande e tem-se uma baixa taxa de injeção de portadores, os elétrons na banda de condução recombina-se predominantemente com os buracos via centros de recombinação. Neste caso, supondo que  $N_d$  é constante com a iluminação,

$$G \propto N_d \Delta n \Rightarrow \Delta n \propto I_{pc} \propto N_d \cdot G^{\gamma=1} \quad (2.17)$$

Valores de  $\gamma$  entre 0.5 e 1.0 são frequentemente atribuídos à coexistência dos dois tipos de recombinação. No entanto, segundo Rose [20], a suposição de que valores de  $\gamma$  entre 0.5 e 1 são devidos à mistura de recombinação monomolecular e bimolecular é inválida, exceto para uma faixa estreita de intensidades da luz de um fator 2, no qual uma relação linear devido ao processo monomolecular pode estar cedendo à passagem para o processo bimolecular. O modelo proposto por Rose considera que quando há uma distribuição exponencial da densidade de estados (DOS), à medida em que a intensidade da iluminação aumenta, cada vez mais estados que atuavam como armadilhas passam a atuar como centros de recombinação, produzindo uma dependência sublinear da fotocorrente com a intensidade da

luz. Neste modelo, valores obtidos de  $\gamma$  entre 0.5 e 1 dependem da inclinação da DOS varrida pelos quase-níveis de Fermi e da temperatura.

### **Referências Bibliográficas**

- [1] R. A. Street, em *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, Cambridge, 1991)
- [2] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3841 (1932)
- [3] M. F. Thorpe e D. Weaire, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1581 (1971)
- [4] N. F. Mott e E. A. Davis, em *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Oxford University Press, Oxford, 1979)
- [5] J. S. Blakemore, em *Solid State Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1985)
- [6] G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks e Y. Goldstein, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1480 (1981)
- [7] R. A. Zallen, em *The Physics of Amorphous Solids* (Wiley & Sons, New York, 1983)
- [8] N. F. Mott, *J. Non-Cryst. Solids* **1**, 1 (1968)
- [9] N. F. Mott, *Philos. Mag.* **19**, 835 (1969)
- [10] W. E. Spear e P. G. LeComber, *Solid State Commun.* **17**, 1193 (1975)
- [11] R. A. Street, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1187 (1982)
- [12] M. Stutzmann, *Phil. Mag. B* **60**, 531 (1989)
- [13] I. Chambouleyron e D. Comedi, *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 411 (1998)
- [14] D. Comedi e I. Chambouleyron, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1737 (1996)
- [15] J. Mort e D. M. Pai, em *Photoconductivity and Related Fenomena* (Elsevier, Amsterdam, 1976)
- [16] R. S. Crandall, em *Semiconductors and Semimetals B*, vol. 21, p. 245, ed. por J. I. Pankove (Academic Press, NY, 1984)
- [17] R. A. Street, em *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, NY, 1991)
- [18] R. H. Bube, em “*Photoconductivity of solids*” (Wiley & Sons, NY, 1960)
- [19] A. Rose, em “*Concepts in Photoconductivity and Allied Problems*” (Krieger, Huntington, NY, 1963)

## CAPÍTULO 3

### *Preparação e caracterização de filmes finos de a-Ge:H dopados com As e Ga.*

#### 3.1. Preparação das Amostras

Os principais responsáveis pela estrutura e qualidade optoeletrônica de um filme fino de semicondutor amorfo são o método e as condições de deposição. Dentre os métodos de deposição mais utilizados, destacam-se a técnica de descarga luminescente (*glow-discharge*, ou Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) e o método de pulverização física (*sputtering*). Enquanto no processo de *glow*

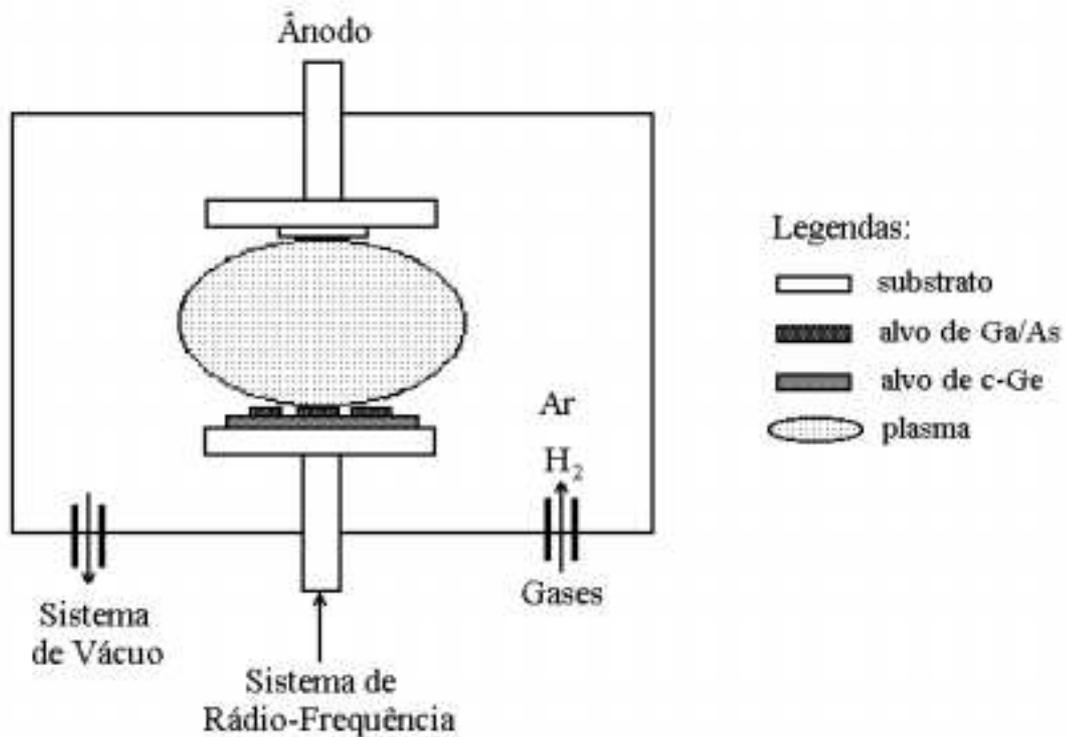


Figura 3.1. Diagrama esquemático do sistema de *rf-sputtering* utilizado para depositar as amostras de a-Ge:H intrínsecas e dopadas com As e Ga.

*discharge* o filme é formado pela dissociação das moléculas de gás empregadas (SiH<sub>4</sub> para a deposição de a-Si:H, e GeH<sub>4</sub> no caso do a-Ge:H), na deposição por *rf-sputtering* (assim chamado devido à utilização de uma fonte de rádio-frequência para gerar plasma durante o processo de deposição), um alvo sólido é bombardeado por íons, extraídos de um plasma e acelerados por um campo elétrico. As partículas do material que são arrancadas do alvo depositam-se sobre o substrato, geralmente aquecido.

Nesta tese foram utilizadas amostras de a-Ge:H intrínseca e dopadas que foram preparadas por colegas do Grupo de Pesquisas Fotovoltáicas do IFGW/UNICAMP [1-3]. As amostras foram depositadas por um sistema de *rf-sputtering*, em uma atmosfera de argônio e H<sub>2</sub> (plasma) de altíssima pureza (ver Figura 3.1). O alvo sólido consistiu em um disco de Ge cristalino (99.9995% de pureza) de 3 polegadas de diâmetro, resfriado a água. Para o substrato utilizou-se vidros Corning Glass 7059, convenientes pelo fato de não conterem sódio, que poderia contaminar o filme ao difundir-se no mesmo durante a deposição. Para obter os filmes dopados, o disco de Ge cristalino foi parcialmente coberto por pequenos fragmentos sólidos de arsênio e gálio de tamanho variável, de modo a variar a concentração de dopantes nas amostras. O alvo ficou sob uma tensão de autopolarização de -640 V. A pressão residual da câmara de deposição foi de  $1 \times 10^{-6}$  mbar e durante o processo de deposição os substratos foram mantidos à temperatura de 180 °C, no caso da amostra intrínseca e das amostras da série de As e de 220 °C, nas amostras da série de Ga. Maiores detalhes sobre as amostras utilizadas neste trabalho podem ser encontrados nas referências 1, 2 e 3.

Nas amostras utilizadas para as medições de fotocondutividade estacionária, dois contatos ôhmicos coplanares de crômio, separados por 1 mm, foram depositados por *sputtering* sobre os substratos, tendo sido os filmes de a-Ge:H depositados sobre os contatos (ver Figura 3.2). Este tipo de configuração é chamada co-planar, apropriada para medições da fotocondutividade secundária, que é a que desejamos medir.

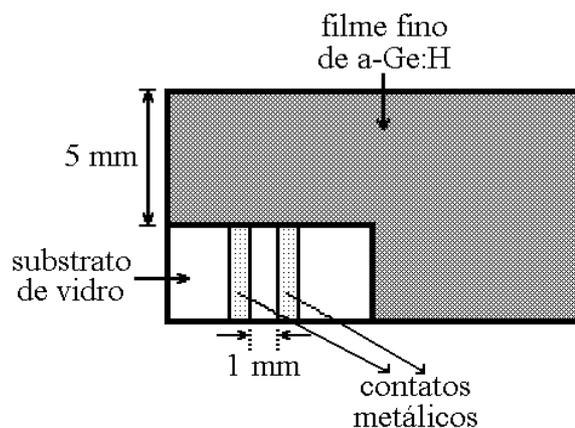


Figura 3.2. Configuração co-planar utilizada nas medidas de fotocondutividade secundária.

### 3.2. Caracterização das amostras

As concentrações atômicas relativas de gálio e arsênio para germânio foram determinadas pela técnica de *proton-induced x-ray emission* (PIXE) [3,4]. A faixa de concentração de dopantes das amostras utilizadas neste trabalho foi  $[\text{Dop}]/[\text{Ge}] \approx 3.2 \times 10^{-5}$  -  $[\text{Dop}]/[\text{Ge}] \approx 4.2 \times 10^{-2}$ . O limite inferior é

dado pelo menor fragmento de As ou Ga passível de utilização como alvo dopante, visto que esta concentração relativa é encontrada a partir da relação das áreas dos alvos de germânio e de dopantes. O limite superior em torno de 1% indica a região de concentração onde se começa a obter ligas e não mais materiais dopados.

A espessura dos filmes foi determinada a partir das franjas de interferência dos espectros de transmissão óptica na região do infravermelho. Os valores da espessura obtidos variam entre 0.9  $\mu\text{m}$  e 1.2  $\mu\text{m}$  [1-3].

A quantidade de hidrogênio ligada à rede de a-Ge foi determinada a partir de espectros de transmissão no infravermelho. Através de uma constante de calibração retirada da literatura, obteve-se uma concentração atômica de hidrogênio ligado entre 6% e 10% nas amostras [1-3].

Através de medidas de Espectroscopia de Deflexão Térmica (*Photothermal Deflection Spectroscopy*, PDS), obteve-se o coeficiente de absorção das amostras à temperatura ambiente em função da energia do fóton (região de energias do fóton baixas e intermediárias). Da inclinação da cauda exponencial da absorção obteve-se a energia de Urbach  $E_0$  à temperatura ambiente. A densidade total de defeitos  $N_D$  foi calculada a partir do coeficiente de absorção correspondente à energia do fóton de 0.7 eV, usando uma constante de calibração determinada por Graeff et al. [5]. A determinação da densidade de defeitos em um amorfo é bastante sensível ao método utilizado. O método mais comumente empregado chama-se Ressonância de Spin Eletrônico (*Electron Spin Resonance*, ESR). Este tipo de técnica, entretanto, detecta somente os defeitos paramagnéticos. Porém, um material semiconductor amorfo não contém somente defeitos paramagnéticos, mas também defeitos carregados eletricamente, não detectados por ESR. Por este motivo, ultimamente tem-se optado por um método de determinação de defeitos dentro do *gap* que não faz distinção dos spins dos defeitos, que é através de medidas do já citado PDS.

Também foram realizadas medidas de condutividade no escuro das amostras de a-Ge:H intrínseca e dopadas [1-3]. A partir das medidas de condutividade em função da temperatura, obtém-se uma energia de ativação  $E_A$  das amostras, conforme visto no capítulo 2. Na Tabela 3.1 temos as principais características composicionais e optoeletrônicas dos filmes de a-Ge:H intrínseco e dopados com As e Ga utilizadas nas medições de fotocondutividade, obtidas a partir das referências de 1 a 3.

Tabela 3.1 – Propriedades estruturais e optoeletrônicas das amostras de a-Ge:H intrínseca e dopadas.

	amostra	[Dop]/[Ge]	$\sigma$ ( $\Omega\text{cm}^{-1}$ )*	$E_A$ (eV)	$E_0$ (meV)*	$N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )*
<b>Intrínseca</b> <sup>a</sup>	I	-	$4.3 \times 10^{-5}$	0.45	73	$4 \times 10^{17}$
<b>Série de As</b> <sup>b</sup>	A1	$1.4 \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^{-5}$	0.44	73	$4 \times 10^{17}$
	A2	$6.2 \times 10^{-4}$	$3.5 \times 10^{-4}$	0.36	73	$6 \times 10^{17}$
	A3	$1.9 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-3}$	0.23	84	$1 \times 10^{18}$
	A4	$4.6 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-2}$	0.18	114	$2 \times 10^{18}$
	A5	$4.2 \times 10^{-2}$	$3.0 \times 10^{-2}$	0.18	155	$4 \times 10^{18}$
<b>Série de Ga</b> <sup>c</sup>	G1	$3.2 \times 10^{-5}$	$5.4 \times 10^{-6}$	0.49	69	$3 \times 10^{17}$
	G2	$8.2 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-6}$	0.51	69	$3 \times 10^{17}$
	G3	$1.5 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-7}$	0.54	69	$3 \times 10^{17}$
	G4	$3.2 \times 10^{-4}$	$4.3 \times 10^{-7}$	0.57	81	$4 \times 10^{17}$
	G5	$1.4 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-5}$	0.48	103	$2 \times 10^{18}$
	G6	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-4}$	0.38	117	$6 \times 10^{18}$

\* Parâmetros à T ambiente.

<sup>a</sup> referência 2, <sup>b</sup> referência 3, <sup>c</sup> referência 1

A posição do nível de Fermi  $E_F$  em função da concentração de dopantes das amostras da série de Ga foram estimadas por Comedi et al. [1] a partir da equação:

$$\left| E_{TR}^{c,v} - E_F \right| \approx kT \ln \left( \frac{\sigma_0}{\sigma_{RT}} \right)$$

onde  $E_{TR}^{c,v}$  é o nível do canal de condução para elétrons (c) ou buracos (v),  $\sigma_0 \approx 150 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  é o pré-fator exponencial da condutividade e  $\sigma_{RT}$  é a condutividade à temperatura ambiente. Utilizamos o mesmo procedimento para obter a posição do nível de Fermi para a amostra intrínseca e da série de As, a partir dos dados de condutividade no escuro reportados nas referências 2 e 3. Na Figura 3.3 temos a posição do nível de Fermi em relação à borda da banda de valência em função da concentração de dopantes, estimadas conforme mencionamos acima. Observa-se que com o aumento da concentração de dopantes a posição do nível de Fermi desloca-se em direção à borda da banda de valência (série de Ga), e em direção à borda da banda de condução (série de As), o que vem a confirmar que as amostras de a-Ge:H estão realmente dopadas.

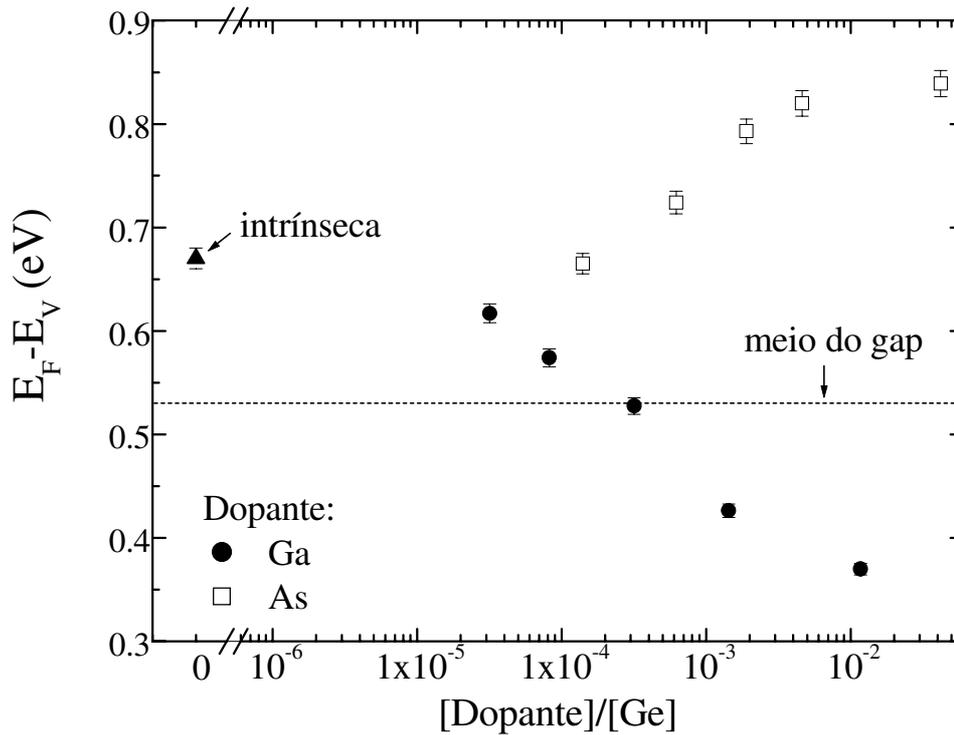


Figura 3.3 - Posição do nível de Fermi  $E_F - E_V$  em função da concentração de gálio e arsênio, em amostras de a-Ge:H dopadas, baseado nas referências 1,2 e 3.

### 3.3. Montagem experimental

Na Figura 3.4 vê-se o esquema do arranjo experimental utilizado nas medições de fotocondutividade secundária realizadas neste trabalho. Nesta montagem utilizou-se uma lâmpada de tungstênio como fonte de luz policromática, cujo feixe foi focalizado na fenda de um monocromador Oriol 1/8 metros, modelo 77250, por meio de um sistema de lentes. O monocromador está acoplado a um motor de passo Syncro, de 4 fases, cujo controle é realizado por um microcomputador PC-AT 486, através de um controlador tipo ICH2, com saída para interfaceamento serial tipo RS232, de forma a permitir a seleção do comprimento de onda desejado. A amostra, por sua vez, fica acondicionada dentro de um criostato Janis CTI, modelo 8300, de ciclo fechado de hélio, com o qual se pode variar a temperatura entre 15 K e 380 K, sob um vácuo entre  $10^{-4} - 10^{-5}$  mbar. A amostra é conectada a um circuito eletrônico consistindo de uma fonte de voltagem Phillips, que fornece entre 0 e 150V à amostra, um pré-amplificador Ithaco modelo 1211, com sensibilidade entre  $10^{-3}$  e  $10^{-11}$  Ampères/Volt, e um lock-in EG&G Parc modelo 5209. Um chopper de frequência 13,7 Hz é posicionado em frente à fonte de luz e utilizado como referência no lock-in, de modo a garantir a medição da fotocorrente separadamente, à parte da corrente total ( $I_{total} = I_{escuro} + I_{pc}$ ). Nas medidas de fotocorrente em função da frequência do chopper utiliza-

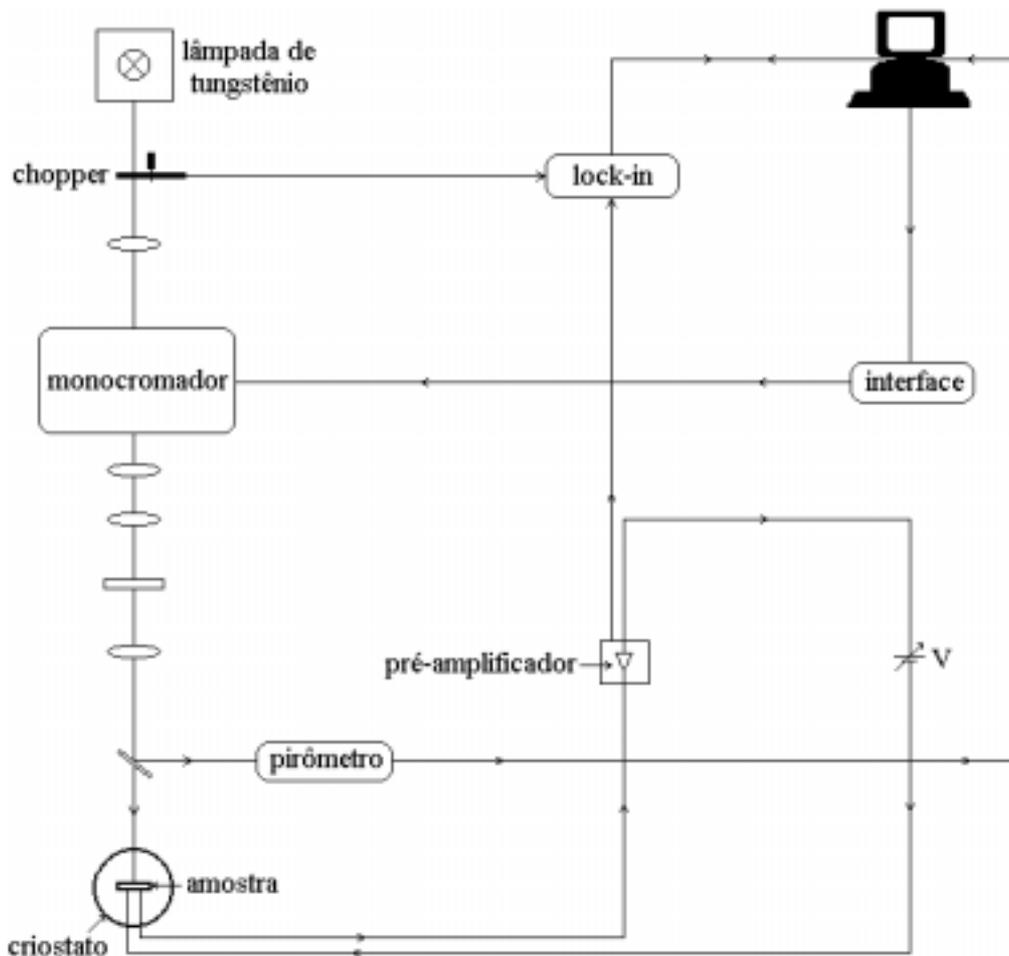


Figura 3.4 - Esquema do arranjo experimental para as medições de fotocondutividade nas amostras de a-Ge:H intrínsecas e dopadas.

mos um chopper de frequência variável da marca Oriel, que possibilita trabalhar na faixa entre 2 – 200 Hz. Os valores de fotocorrente obtidos são normalizados pelo espectro de fundo da fonte policromática, obtido com um pirômetro na mesma faixa de energias das medidas de fotocondutividade. O pirômetro foi acoplado a um scanner Keithley modelo 199, que possui saída para comunicação tipo GPIB. Para cortar efeitos dos segundos harmônicos, são utilizados à frente do feixe um filtro RG950, para comprimentos de onda na região entre 900 nm e 1500 nm, e um filtro de silício na região entre 1500 nm e 1800 nm.

Nas medidas de fotocorrente em função da frequência do *chopper*, utilizamos a montagem experimental descrita logo acima, variando somente a frequência do *chopper* entre 2 Hz e 200 Hz e variando a temperatura da amostra dentro do criostato.

Nas medidas de fotocorrente em função da intensidade da luz foram utilizados filtros neutros

para variar a transmitância e, conseqüentemente, a intensidade luminosa incidente na amostra. Deste modo, o fluxo de fótons variou entre  $2.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  e  $7.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , o que corresponde a um valor máximo da taxa de geração de pares elétrons-buracos, G, de  $7.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Implementamos um programa de controle e aquisição de dados, utilizando a linguagem Visual Basic 3.0, através do qual o microcomputador realiza a função de comunicação com os equipamentos e controle de medição da fotocondutividade. Por meio deste programa, a cada ponto do espectro a ser medido, o monocromador é automaticamente posicionado e tanto o lock-in como o scanner são acionados para a leitura de dados. Implementamos uma rotina referente ao motor de passo do monocromador, via uma interface serial RS232, que calcula o número de passos a serem realizados no espectro e fornece as informações necessárias ao monocromador para que a medição seja feita. Implementamos, também, uma rotina para interfaceamento GPIB entre o microcomputador - lock-in e entre o microcomputador - scanner.

### **Referências Bibliográficas**

- [1] D. Comedi, F.Fajardo and I. Chambouleyron, Phys. Rev. B **52**, 4974 (1995)
- [2] F. Burmeister, tese de mestrado defendida na Uppsala University School of Engineering, Uppsala, Suécia (1998)
- [3] R. Campomanes, tese de doutorado defendida no IFGW/UNICAMP, Campinas, Brasil (1998)
- [4] D. Comedi, F.Fajardo, I. Chambouleyron and M. Tabacnic, J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 3149 (1994)
- [5] C. F. O. Graeff, M. Stutzmann and K. Eberhard, Phil. Mag. B **69**, 387 (1994)

## CAPÍTULO 4

### *Fotocondutividade dependente da temperatura em a-Ge:H dopado com Ga e As – Resultados e Discussões.*

Neste trabalho de tese foram realizados quatro tipos de medidas nas amostras: (i) dependência da fotocondutividade com a frequência do *chopper*, à energia de fóton incidente e temperaturas fixas, (ii) fotocondutividade espectral, a temperaturas fixas, (iii) fotocondutividade dependente da temperatura, à energia de fóton incidente fixa, de onde se verifica a existência de um decréscimo de  $I_{pc}$  na região de altas temperaturas, fenômeno este chamado de *thermal quenching*, e (iv) dependência do expoente  $\gamma$  ( $I_{pc} \propto F^\gamma$ ), relacionado aos mecanismos de recombinação dentro do material, com a temperatura. Em todas as medidas pretendeu-se observar a variação no comportamento da fotocondutividade devido ao deslocamento do nível de Fermi, provocado pela dopagem.

O procedimento de medição foi realizado montando uma amostra por vez no sistema e realizando os quatro tipos de medidas citados acima. Inicialmente medimos uma amostra de a-Ge:H intrínseca, de boa qualidade optoeletrônica, de modo a otimizar o sistema e poder comparar posteriormente os resultados obtidos com as medições em amostras dopadas. Em seguida passamos às séries de amostras dopadas com Ga e As.

#### 4.1. Amostra de a-Ge:H intrínseca

##### 4.1.1. Fotocondutividade em função da frequência de iluminação

Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos com as medições da dependência da fotocondutividade ( $I_{PC}$ ) com a frequência do *chopper* (utilizado como referência no lock-in), à diferentes temperaturas e à energia de fóton fixa em 1.3 eV.

Na Figura 4.1 temos o gráfico de  $I_{PC}$  em função da frequência do *chopper*, para a amostra de a-Ge:H intrínseca (amostra I da tabela 3.1).

Os valores de  $I_{PC}$  foram normalizados pelos valores máximos obtidos em cada temperatura, para permitir a comparação do comportamento do sinal a cada temperatura no mesmo gráfico. No entanto, devemos ressaltar que a magnitude de  $I_{PC}$  diminui com a diminuição de T. Esta dependência de  $I_{PC}$  com T será abordada mais adiante. Portanto, devido ao fato de que os valores absolutos de  $I_{PC}$  envolvidos são muito baixos, atingindo décimos de picoampère a  $T = 56$  K, abaixo da região de funcionamento óti-

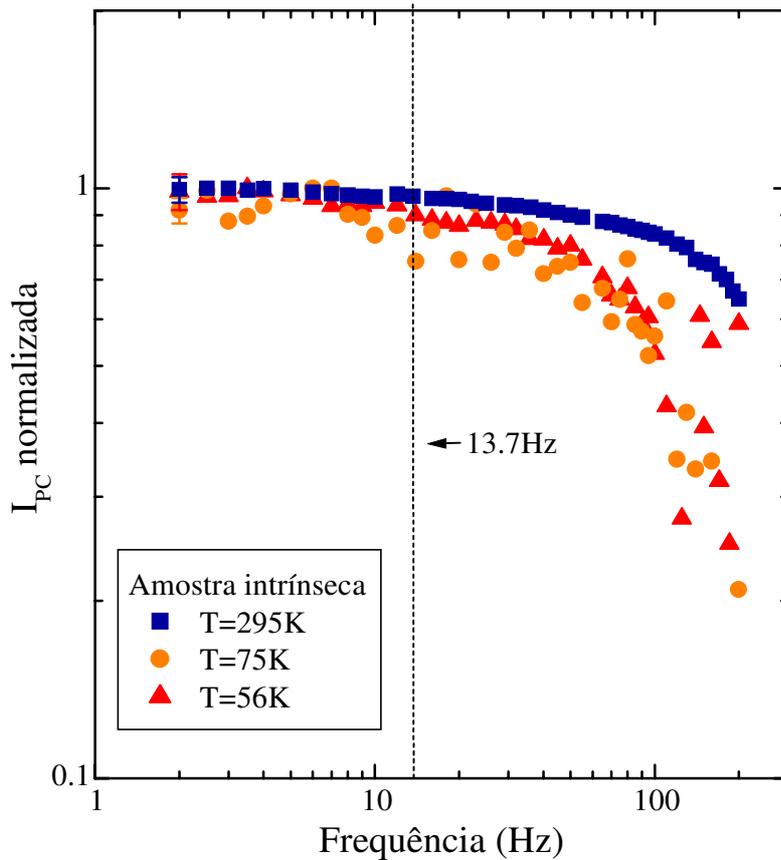


Figura 4.1 -  $I_{PC}$  normalizada em função da frequência do *chopper* para a amostra de a-Ge:H intrínseca, à temperaturas fixas, e à  $E_{hv}=1.3$  eV. Na figura está indicada a frequência 13.7 Hz, que em nossas montagens experimentais é normalmente utilizada como sinal de referência para o lock-in.

mo do lock-in, há uma dispersão maior dos dados na região de altas frequências para temperaturas mais baixas, como se pode ver na Figura 4.1.

Nota-se que, de modo geral,  $I_{PC}$  é aproximadamente constante para frequências baixas e diminui para frequências crescentes. Verifica-se, que à  $f = 13.7$  Hz, valor da frequência fixa do *chopper* utilizado nas medições de fotocondutividade da amostra intrínseca,  $I_{PC}$  é aproximadamente constante para a faixa de temperaturas entre 56 K e a temperatura ambiente.

Definimos uma frequência de corte,  $f_c$ , a partir da qual  $I_{PC}$  apresenta uma diminuição superior a 20% do seu valor máximo. Observamos que  $f_c$  apresenta uma dependência com a temperatura. À T ambiente,  $f_c \approx 120$  Hz, enquanto à  $T = 75K$  e  $T = 56K$ ,  $f_c \approx 40$  Hz, ou seja, há uma diminuição de 67% em  $f_c$ .

Conforme já mencionado na seção 2.1.4, os materiais semicondutores amorfos apresentam um transporte dispersivo, no qual os portadores são frequentemente armadilhados em estados das caudas

das bandas de valência ou de condução e posteriormente reemitidos termicamente para estados estendidos. Durante o tempo em que o portador permanece armadilhado, ele deixa de contribuir para o processo de condução. Há um tempo de resposta fotocondutora,  $\tau_R$ , inerente ao material, que está relacionado ao tempo necessário para que os portadores armadilhados entrem em equilíbrio térmico com as bandas, logo após o início ou o fim da iluminação do material. Como a luz utilizada em nossas medições é modulada pelo *chopper*, apresentando uma dependência temporal, se o período da luz modulada,  $\tau_{mod}$ , for menor do que  $\tau_R$ , o material não terá tempo de atingir seu estado quase-estacionário e, conseqüentemente, a fotocorrente medida será menor [1] (ver Figura 4.2). Por isso, deve-se procurar trabalhar numa

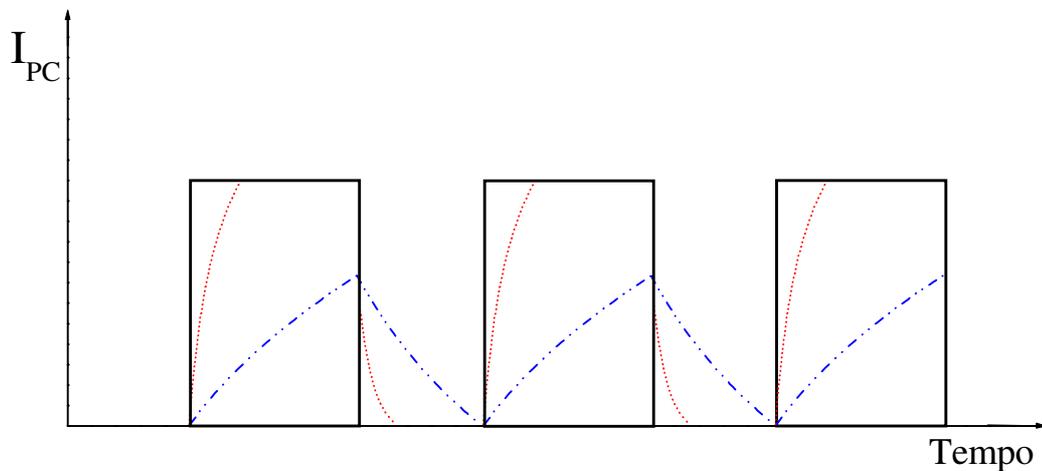


Figura 4.2 – Representação do comportamento da  $I_{PC}$  modulada pelo *chopper* com o tempo. A curva em preto representa  $I_{PC}$  quando  $\tau_{mod} \geq \tau_R$ ; a curva em vermelho representa  $I_{PC}$  quando  $\tau_{mod} < \tau_R$  e a curva em azul representa  $I_{PC}$  quando  $\tau_{mod} \ll \tau_R$ .

região de frequências compatível com o tempo de resposta do material. Efetivamente, observando a Figura 4.1, nota-se uma queda de  $I_{PC}$  com o aumento da frequência, que se acentua como esperado, quando as medidas são realizadas a temperaturas mais baixas. Com a diminuição da temperatura, a densidade de fônons diminui, dificultando a reemissão de portadores armadilhados para estados condutores e, conseqüentemente,  $\tau_R$  aumenta. Este aumento do tempo de resposta ocasiona a diminuição de  $f_C$  para temperaturas menores, o que efetivamente observamos em nossas medidas com a amostra de a-Ge:H intrínseca.

Outro aspecto analisado foi a influência de efeito bolométrico em nossas medidas. O efeito bolométrico é o aumento observado na condutividade elétrica de um material quando ele é exposto a um feixe de luz modulada, devido ao aquecimento da amostra durante o período de exposição. Este incremento,  $\Delta\sigma_{bol}$ , na condutividade devido à contribuição bolométrica é dado por [2]:

$$\Delta\sigma_{bol} \cong \frac{E_A}{k_B T^2} \cdot \Delta T \cdot \sigma_d \quad (4.1)$$

onde  $E_A$  é energia de ativação da condutividade no escuro,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura de medição,  $\Delta T$  é a variação da temperatura do filme devido à exposição à luz modulada e  $\sigma_d$  é a condutividade no escuro. A variação de temperatura do filme depende da potência do feixe utilizado,  $P_0$ , da condutância térmica,  $K$ , e do calor específico do filme,  $C$ , bem como da frequência do feixe,  $f$ , da seguinte maneira [2]:

$$\langle \Delta T^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \frac{P_0 A(\omega)}{C} \left[ \left( \frac{K}{C} \right)^2 + 4\pi^2 f^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

onde  $A(\omega)$  é a absorvância do filme para o comprimento de onda do feixe utilizado. Observando as equações acima podemos notar que  $\Delta T$  aumenta quando se diminui a frequência. Nota-se, também, que a contribuição bolométrica depende fortemente da posição do nível de Fermi no escuro da amostra.

Em nossas medidas, o lock-in usa a frequência do *chopper* como referência, filtrando o sinal da amostra, de modo que somente as contribuições com a mesma frequência de referência sejam consideradas. Como a corrente devido a efeitos bolométricos possui a mesma frequência de modulação da fotocorrente, o sinal medido pelo lock-in não pode separá-los. Logo, é necessário subtrair a corrente bolométrica da corrente total medida pelo lock-in. Como em nossas medidas utilizamos baixas frequências, de modo que o período de modulação da luz seja da mesma ordem do tempo de resposta do material, esta corrente bolométrica pode ser de magnitude considerável frente à fotocorrente. Para fazermos uma estimativa da contribuição bolométrica em nossas medidas, baseamo-nos no trabalho de Persans et al [3], no qual os autores apresentam um cálculo aproximado da contribuição bolométrica em filmes de a-Ge:H, em medidas de fotocondutividade realizadas à temperatura ambiente, sob condições experimentais semelhantes às nossas. Os cálculos indicam que para a amostra intrínseca a contribuição bolométrica é inferior a 1% do valor total medido no lock-in, e inferior mesmo à margem de erro da própria medição, que é de 5%. Logo, não esperamos que efeitos bolométricos tenham influenciado no comportamento da fotocorrente com a variação da frequência do *chopper* para esta amostra.

#### 4.1.2. Fotocondutividade dependente da energia do fóton

Em seguida apresentaremos os resultados obtidos com as medidas espectrais de  $I_{PC}$ , à temperaturas fixas. Na Figura 4.3 temos um espectro à temperatura ambiente da amostra intrínseca. O sinal da

fotocorrente é normalizado com o pirômetro, como já mencionado na seção 3.3. Nota-se a presença de oscilações, que são devidas às reflexões múltiplas do feixe na superfície do filme e na interface filme-

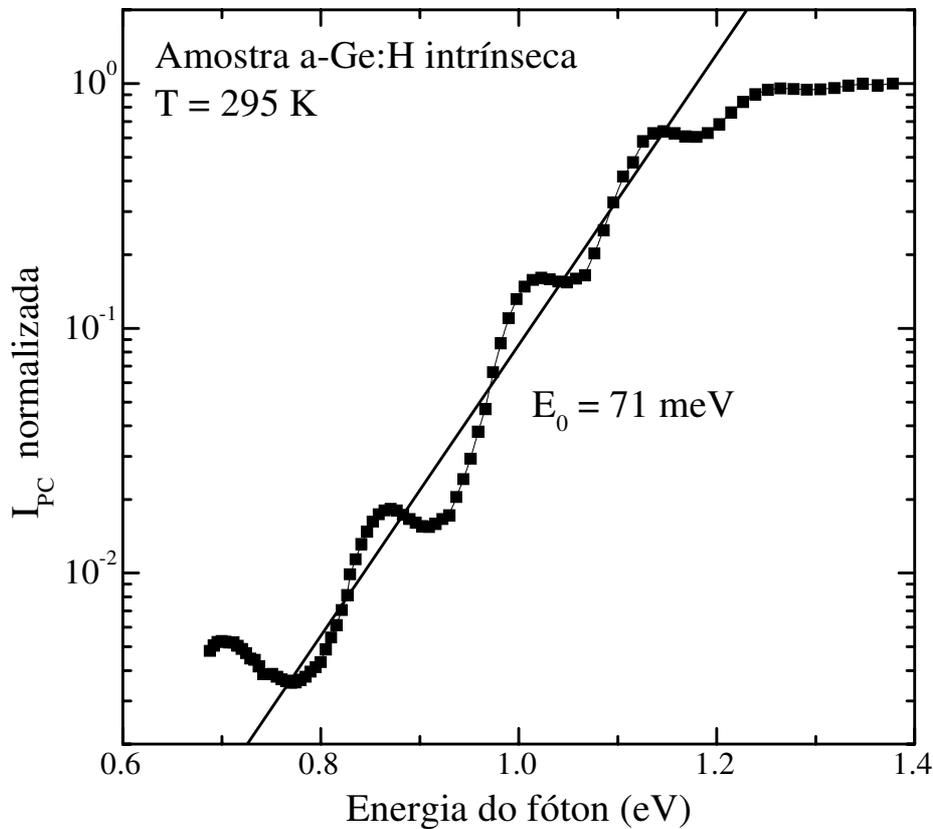


Figura 4.3 - Fotocorrente normalizada em função da energia do fóton incidente para a amostra intrínseca, à temperatura ambiente.

substrato. Na região do gráfico acima que corresponde em energia à região de absorção da cauda exponencial do material ( $0.8 \text{ eV} < E_{hv} < 1.1 \text{ eV}$ , aproximadamente), pode-se traçar uma reta, cuja inclinação é inversamente proporcional à energia de Urbach,  $E_0$ , (mencionada na seção 2.1.3), associada à desordem dos semicondutores amorfos. Neste caso, o valor obtido à temperatura ambiente foi de  $71 \pm 4 \text{ meV}$ . Este valor é cerca de 30% maior do que os valores obtidos para a-Ge:H intrínseco no estado da arte, que é de aproximadamente  $55 \text{ meV}$  [4].

Na Figura 4.4 temos os espectros de  $I_{PC}$  normalizada da amostra intrínseca para diferentes temperaturas, entre 116K e a temperatura ambiente (295K). Todas as curvas foram normalizadas pelo valor de  $I_{PC}(E_{hv}=1.38 \text{ eV})$  da amostra intrínseca à  $T=295\text{K}$ . Este procedimento foi adotado para que se pudesse observar a variação na magnitude de  $I_{PC}$  à medida em que a temperatura diminui. Observou-se uma diminuição de  $I_{PC}$  por um fator  $\approx 400$ , quando a temperatura varia de 295K a 116K. Para valores meno-

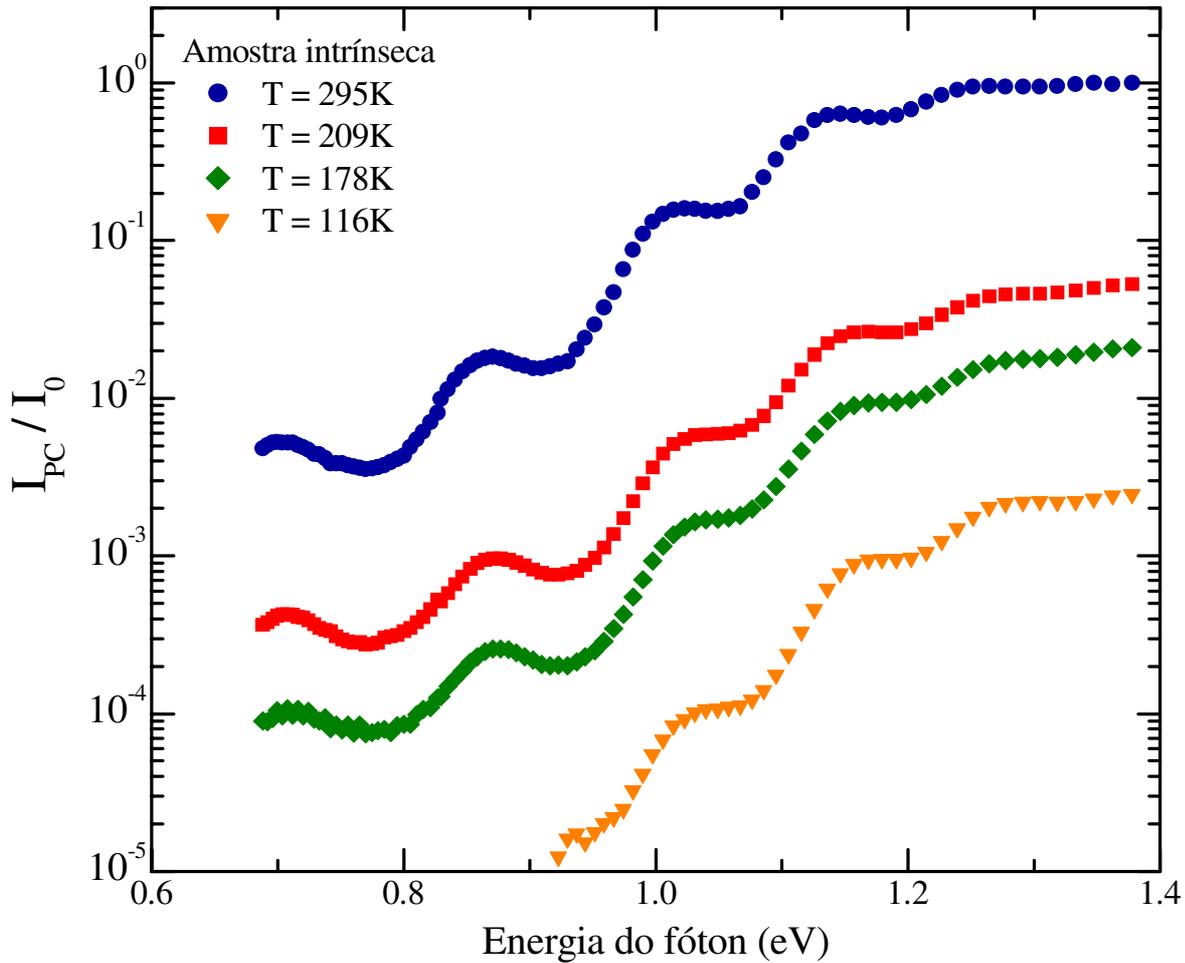


Figura 4.4 - Espectros de  $I_{PC}$  a diferentes temperaturas para a amostra intrínseca ( $I_0 = I_{PC}$  à  $T = 295K$  e  $E_{hv} = 1.38$  eV).

res que  $T = 116K$ , o sinal de fotocorrente em baixas energias é muito baixo, atingindo o limite de ruído do lock-in, o que impossibilita a realização de espectros completos dentro da faixa de energias entre 0.6 e 1.4 eV.

Na Figura 4.5 temos as mesmas curvas da Figura 4.4, porém aqui extraímos as curvas de interferência utilizando os pontos de inflexão dos espectros, para melhor visualização da evolução das curvas à medida em que  $T$  varia. À medida em que a temperatura decresce, a região da cauda exponencial apresenta uma pequena alteração na inclinação. Desta inclinação, tiramos o valor aproximado da energia de Urbach ( $E_0$ ) a cada temperatura.

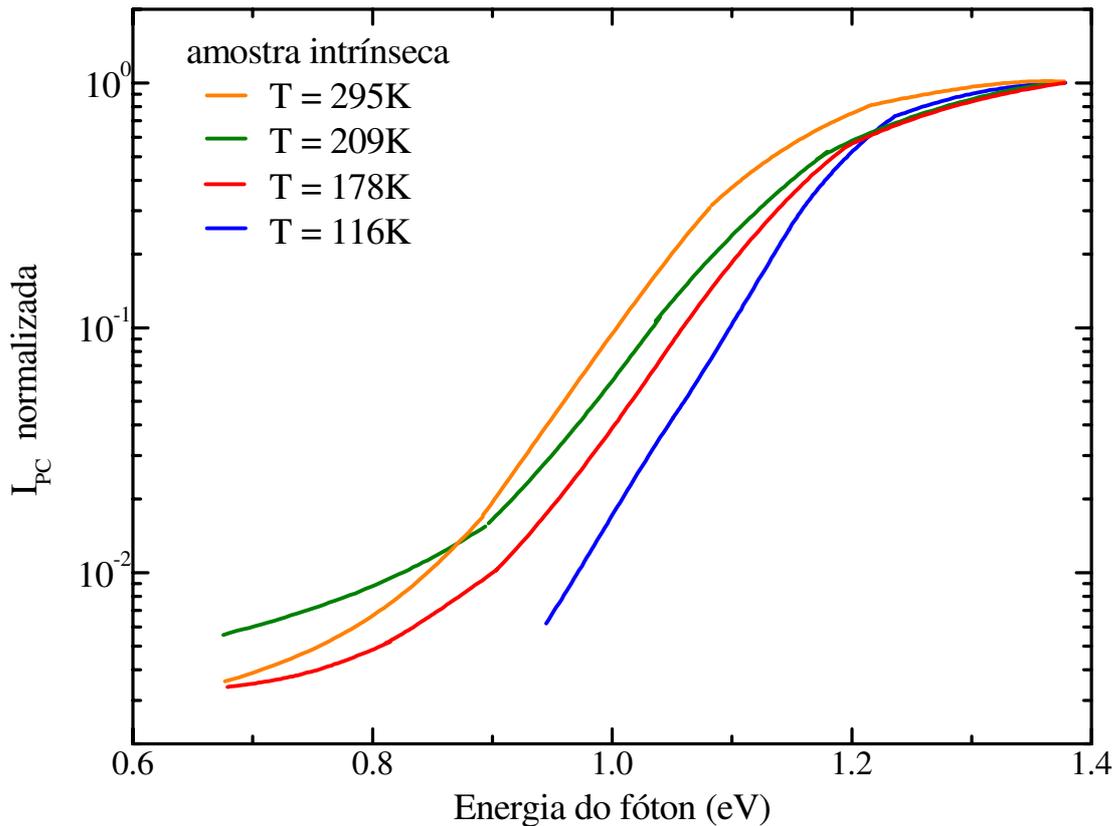


Figura 4.5 - Comparação entre os espectros de fotocorrente a temperaturas fixas, normalizados pelo valor máximo em cada curva.

As energias  $E_0$  obtidas a partir dos espectros de  $I_{PC}$  estão graficadas em função da temperatura na Figura 4.6, com T variando entre 79-300K. Podemos observar neste gráfico que para baixas temperaturas ( $T < 114K$ )  $E_0$  é aproximadamente constante ( $59 \pm 3$  meV) dentro do erro experimental, enquanto que para  $T > 114K$   $E_0$  apresenta um aumento com T até atingir  $71 \pm 4$  meV à  $T = 300K$ . Para  $114K < T < 300K$ , há uma dependência linear de  $E_0$  com T, com taxa de crescimento de  $\sim 6.2 \times 10^{-5}$  eV/K.

Estes valores podem ser comparados com resultados obtidos em a-Si:H por Cody et al [5] e em a-Ge:H reportados por Scholz et al [6]. Cody et al observaram um comportamento de  $E_0$  com T em a-Si:H semelhante ao obtido por nós em a-Ge:H. Para  $T < 90K$ ,  $E_0$  é aproximadamente constante e igual a 55 meV e para  $90K < T < 320K$ ,  $E_0$  apresenta um aumento linear com T, com taxa de  $6 \times 10^{-5}$  eV/K, até atingir 69 meV. Scholz et al realizaram medidas da dependência de  $E_0$  com T na faixa de temperaturas entre 130K e 270K. Nesta região também encontraram um comportamento linear de  $E_0$  x T, com taxa de crescimento de  $5.7 \times 10^{-5}$  meV/K, ou seja, um valor muito semelhante ao encontrado

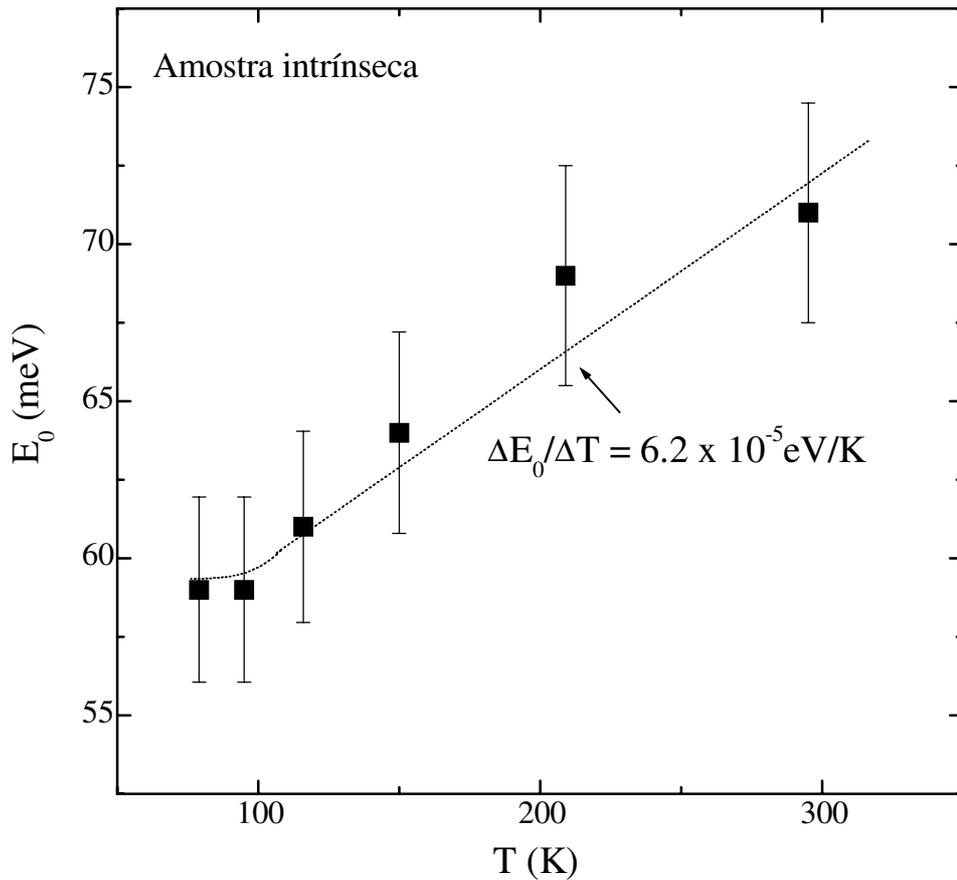


Figura 4.6 – Energia de Urbach em função da temperatura para a-Ge:H intrínseco.

por nós. No entanto, Scholz et al reportaram  $E_0 = 38 \text{ meV}$  à  $T = 270\text{K}$ , o que é bem mais baixo do que o valor de energia de Urbach encontrado em nossas medidas à temperatura ambiente. É importante ressaltarmos que nosso material foi preparado pela técnica de *rf-sputtering*, enquanto o a-Ge:H reportado por Scholz et al foi preparado por PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), e parâmetros tais como a energia de Urbach e a densidade de defeitos dentro do *gap* são muito sensíveis à técnica de deposição do filme utilizada.

Lembramos que  $E_0$  é um parâmetro associado à desordem do material. Existem duas contribuições para  $E_0$ , a primeira é a desordem estática, ou topológica, e a segunda é a desordem térmica. O primeiro tipo de desordem é devido a pequenas mudanças nos ângulos e comprimentos de ligação dos átomos da rede amorfa. A desordem térmica é consequência das vibrações térmicas dos átomos ao redor de sua posição de equilíbrio. Quando a temperatura aumenta, a desordem térmica aumenta, resultando em uma cauda de Urbach mais alargada.

Dalba et al [7] realizaram medidas de EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) variando a temperatura, numa série de amostras de a-Ge:H. Através desta medida pode-se medir a ordem

local dos átomos da rede, ou seja, os parâmetros que descrevem as distribuições de distâncias, tais como a distância interatômica média, o fator de Debye-Waller e parâmetros de assimetria. A dependência destes parâmetros com a temperatura permite determinar separadamente a desordem estática e a desordem térmica. Na Figura 4.7 mostramos a dependência com a temperatura do parâmetro  $\Delta C_2$ , que corresponde ao deslocamento quadrático médio relativo (MSRD) entre átomos absorvedores e retroespalhadores, em uma amostra de a-Ge:H com 15% de hidrogenação, reportado por Dalba et al. Os valores graficados na figura são relativos ao MSRD do germânio cristalino medido em T = 11K. A diferença entre os valores de MSRD medidos no a-Ge:H e no c-Ge em baixas temperaturas, permite determinar a contribuição da desordem estática. A dependência de MSRD com a temperatura mede a contribuição devido à desordem térmica. Neste caso,  $\Delta C_2$  aumenta cerca de 80% quando a temperatura aumenta de 100K a 300K, que corresponde à faixa de temperaturas em que medimos  $E_0$ . A variação de  $E_0$  com a

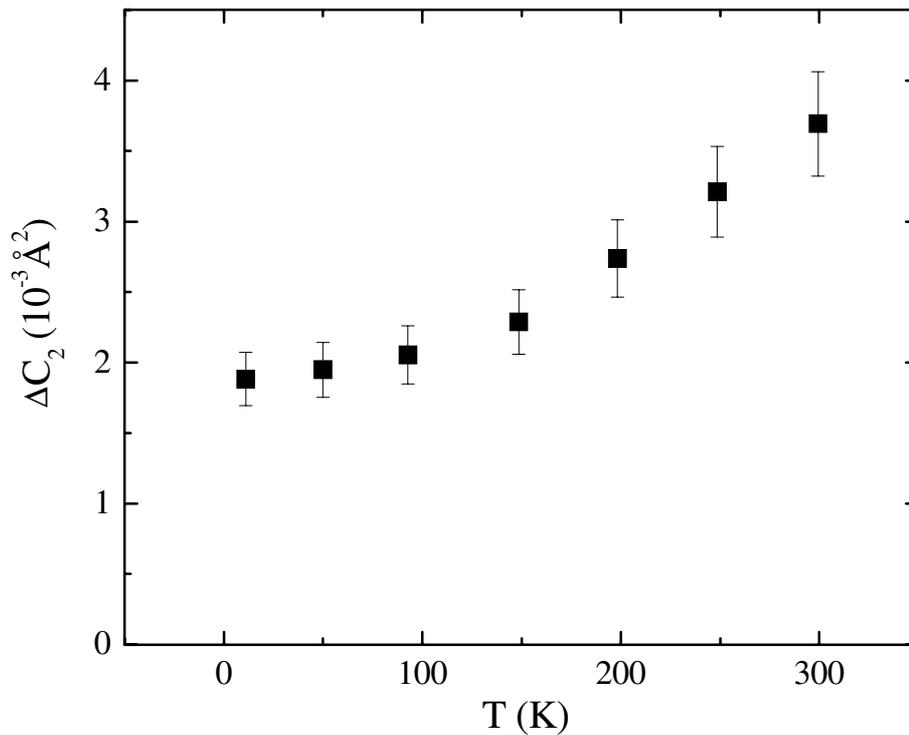


Figura 4.7 – Parâmetro  $\Delta C_2$ , correspondente ao deslocamento quadrático médio relativo, em função de T, para uma amostra de a-Ge:H com 15% de hidrogênio [7].

temperatura que obtivemos, de 20%, é diferente da variação obtida por Dalba et al na desordem térmica na mesma faixa de temperaturas, porém estimada com outro método. Considerando que ao longo das medidas de fotocondutividade mantivemos todos os parâmetros constantes, com exceção da temperatura, é razoável interpretar o aumento de  $E_0$  com T como consequência de um aumento não-linear da de-

sordem térmica, sem alterações na desordem estática. Cody et al interpretaram de maneira similar o comportamento de  $E_0 \times T$  no a-Si:H, bem como Scholz et al em a-Ge:H. Extrapolando o valor de  $E_0$  para  $T = 0K$  poderíamos obter, portanto, a contribuição devido somente à desordem estática, que para a amostra intrínseca é de  $\sim 58$  meV.

### 4.1.3. Fotocondutividade em função da temperatura, para $E_{hv}$ fixa

Nesta medição, escolhemos o valor de  $E_{hv} = 1.3$  eV para estudar  $I_{PC}$  em função de T, pois a esta energia os espectros de fotocondutividade estão livres de oscilações e o comprimento de absorção é da mesma ordem de grandeza da espessura dos filmes, garantindo que a luz não seja absorvida somente na superfície dos filmes. As medidas foram realizadas com um fluxo de fótons de  $2.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  e a temperatura foi variada na faixa entre 14 - 380K. Os dados foram normalizados pelo valor máximo de  $I_{PC}$ . Na Figura 4.8 temos os resultados das medidas de  $I_{PC}$  em função do inverso de T para a amostra intrínseca. Pode-se notar na figura a presença de 3 regiões distintas: I) para  $T < 40K$  ( $1000/T > 25$ ),  $I_{PC}$  é muito baixa e aproximadamente constante; II) para  $170K < T < 250K$  ( $1000/T = 4$ )  $I_{PC}$  aumenta sensivelmente com T, com comportamento termicamente ativado; e III) para  $T > 250K$  observamos a presença de *thermal quenching* (TQ), ou supressão térmica, com evidente decréscimo de  $I_{PC}$  com o aumento da temperatura. No detalhe da Figura 4.7 focalizamos  $I_{PC}$  nas regiões II e III.

#### Região I

O comportamento de  $I_{PC}$  na região I foi anteriormente observado no a-Si:H por Fritzsche et al [8], entre outros. De acordo com os autores, em baixas temperaturas a mobilidade dos portadores em excesso é muito baixa, de modo que o transporte por estados estendidos (seção 2.1.4) é praticamente desprezível. Nesta situação, o único mecanismo de transporte possível seria por tunelamento entre estados localizados das caudas de banda que possuam energia igual ou menor ao estado inicial, já que a estas temperaturas não há fônons disponíveis para possibilitar tunelamentos de portadores para estados mais energéticos (*energy-loss hopping*). Este tipo de transporte depende sobretudo da sobreposição espacial dos estados das caudas de banda, e conseqüentemente, da densidade destes estados localizados.

A energia de ativação da fotocondutividade,  $E_{APC}$ , da amostra de a-Ge:H medida nesta região é de  $\sim 0.5$  meV, o que é um valor bastante baixo. Observa-se que a razão  $I_{PC}/I_0$ , apesar de ser muito pequena não tende para zero com a diminuição de T. O panorama descrito acima é consistente com um mecanismo de condução através de tunelamento assistido por fônons entre estados localizados das caudas de banda que estejam muito próximos em distância um do outro (*nearest-neighbour hopping*,

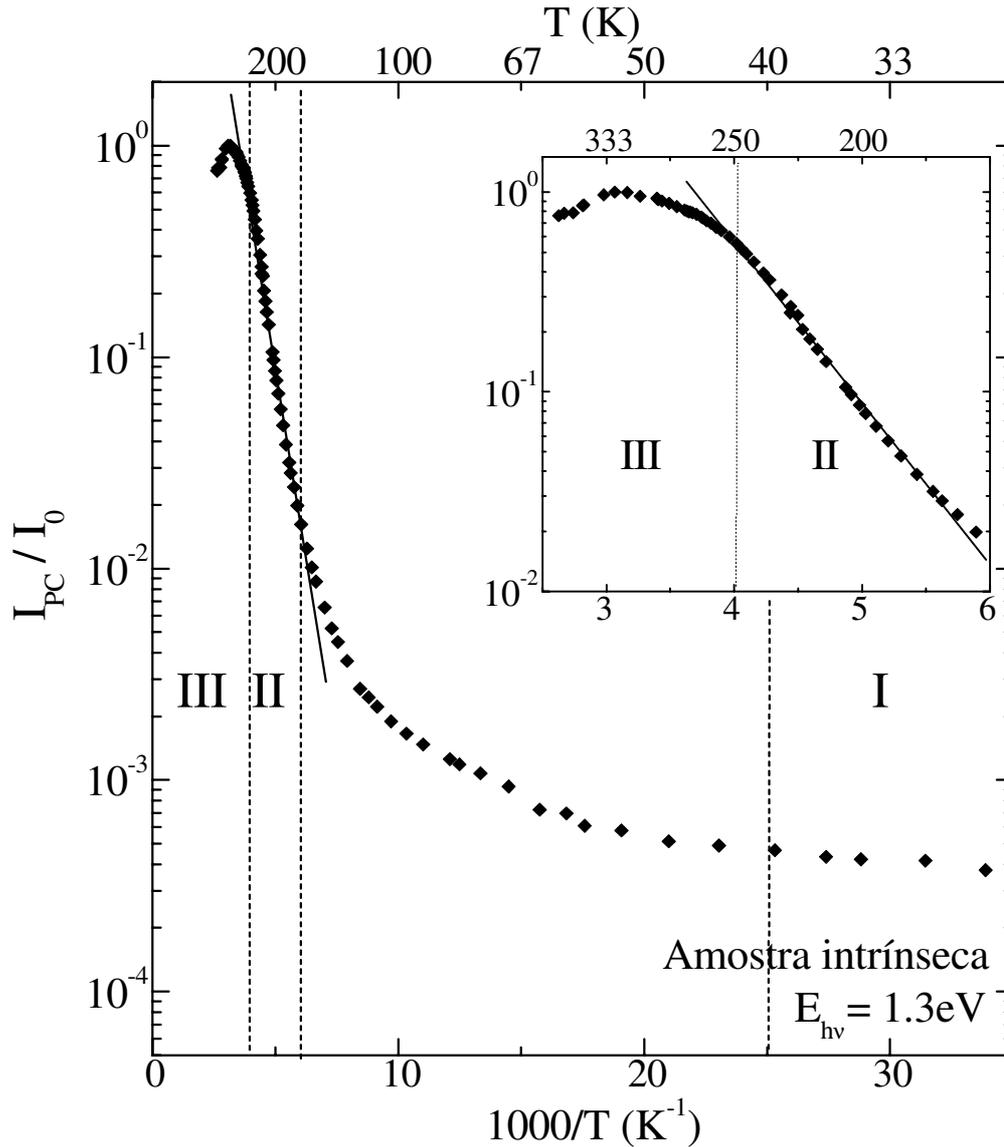


Figura 4.8 - Fotocorrente em função do inverso da temperatura para energias de fóton fixas, para a amostra intrínseca.

NNH). Este tipo de transporte ocorre quando há uma combinação de uma alta densidade de estados localizados associada a temperaturas baixas, ou seja, quando se tem uma densidade de estados alta numa estreita faixa de energia  $k_B T$ , de poucos meV, que é o caso na faixa de temperaturas da região I ( $T < 40\text{K}$ ). A mobilidade de deriva ((*drift mobility*, definida na seção 2.1.4) dos portadores é ativada com a temperatura nos semicondutores amorfos, conforme veremos com mais detalhe mais adiante nesta seção. Para temperaturas muito baixas, a mobilidade de deriva dos portadores tende rapidamente a zero e nesta situação o mecanismo de condução mais provável é o tunelamento entre estados localizados, que estejam o menos distantes possível, de modo a maximizar a sobreposição espacial das funções de onda

entre os estados inicial e final. Dada a pouca energia de fônons (da ordem de  $k_B T$ ) disponível nesta região de temperaturas, entre 1-3 meV, o tunelamento mais provável ocorre de modo que estado final possua energia menor do que o estado inicial. Levando em conta as considerações acima, o fato de que a energia dos fônons é da mesma ordem de grandeza da energia de ativação da fotocondutividade obtida, de 0.5 meV, associado a uma densidade de estados localizados nas caudas de banda consideravelmente alta nos semicondutores amorfos, é razoável a interpretação de que o NNH é o mecanismo de transporte dominante nas medidas de fotocondutividade de a-Ge:H em temperaturas da região I.

## **Região II**

Na região II a energia de ativação da fotocondutividade obtida é de  $167 \pm 12$  meV. Lembrando que a fotocondutividade é proporcional ao produto mobilidade-tempo de vida (seção 2.2.1), para compreendermos  $E_{APC}$  devemos levar em conta a dependência com a temperatura tanto da mobilidade de deriva, quanto do tempo de vida dos portadores.

Em medidas de fotocondutividade dependente da temperatura em amostras de a-Si:H, Fritzsche et al [8] interpretaram o aumento de  $I_{PC}$  com a temperatura nesta região à excitação térmica de portadores de estados localizados das caudas para estados estendidos, favorecido pelo aumento da mobilidade dos portadores, que é termicamente ativada neste tipo de material. Marshall et al [9] reportaram um comportamento termicamente ativado da mobilidade de deriva dos portadores em a-Si:H, com energia de ativação de 144 meV e mobilidade de deriva à temperatura ambiente de  $\sim 1$  cm<sup>2</sup>/Vs para elétrons, na mesma faixa de temperaturas analisada em nossas medidas em a-Ge:H, ou seja,  $167K < T < 250K$ . Os autores interpretaram este comportamento utilizando o modelo de transporte de armadilhamento múltiplo (*multiple trapping*), onde os portadores propagam-se através de estados estendidos e são frequentemente armadilhados em estados localizados pouco profundos das caudas de banda e posteriormente reemitidos termicamente para estados condutores. Liu et al. [10] reportaram um comportamento termicamente ativado da mobilidade de deriva em amostras de a-Ge:H intrínsecas depositadas pela técnica de *glow discharge*, com energia de ativação de 370 meV e mobilidade de deriva à temperatura ambiente de  $\sim 0.03$  cm<sup>2</sup>/Vs para elétrons. Os autores atribuíram o menor valor mobilidade de deriva de elétrons obtidos em filmes de a-Ge:H em relação ao valor obtido em a-Si:H a um mecanismo de transporte por tunelamento entre estados das caudas de banda, em oposição ao mecanismo de transporte dominante no a-Si:H nesta mesma faixa de temperaturas, por excitação térmica de portadores para estados estendidos além das bordas de mobilidade.

Como não possuímos dados experimentais da mobilidade de deriva e de sua dependência com a temperatura em nossas amostras de a-Ge:H, não podemos afirmar qual dos dois mecanismos de trans-

porte mencionados acima são dominantes em nossas amostras, na região II. No entanto, podemos fazer considerações qualitativas levando em conta os resultados obtidos por Liu et al em filmes de a-Ge:H, que apesar de terem sido depositados por outra técnica e sob condições experimentais diferentes das nossas amostras de a-Ge:H, apresentam *gap* óptico,  $E_{04}(300K) = 1.25$  eV e energia de ativação da condutividade no escuro de 0.52 eV, bastante similares aos obtidos em nossas amostras de a-Ge:H, que apresentam  $E_{04}(300K) = 1.2$  eV e energia de ativação da condutividade no escuro de 0.45 eV. Observamos que a energia de ativação da mobilidade de deriva do elétron medida por Liu et al, de 370 meV é um fator  $\sim 2$  maior do que  $E_{APC}$  medida em nossas amostras de a-Ge:H, de 167 meV e, portanto, o aumento da mobilidade de deriva de elétrons não é suficiente para explicar a taxa de variação de  $I_{PC}$  na região II.

Analisemos agora a dependência do tempo de vida dos portadores com a temperatura. Recordaremos aqui o conceito de nível de demarcação, discutido na seção 2.2.2. Ao nível de demarcação, os portadores armadilhados em estados localizados das caudas de banda têm igual probabilidade de serem termicamente excitados para as bordas de mobilidade ou de serem capturados por centros de recombinação dentro do pseudo-*gap*. Em uma primeira aproximação os níveis de demarcação, que funcionam como uma linha divisória entre armadilhas e centros de recombinação, estão localizados aos quase-níveis de Fermi para elétrons e buracos (ver figura 2.11). Estados localizados entre os quase-níveis de Fermi são considerados centros de recombinação e estados localizados entre os quase-níveis de Fermi para elétrons e buracos e as bordas de mobilidade das bandas de condução e valência como armadilhas. O aumento da temperatura à intensidade de luz fixa, provoca o afastamento dos quase-níveis de Fermi das bordas das bandas, transformando centros de recombinação em armadilhas. Portanto, o aumento da temperatura contribui para a diminuição da recombinação dos portadores e conseqüentemente, para o aumento do tempo de vida dos portadores.

Nas considerações acima, observamos que tanto a mobilidade de deriva como o tempo de vida dos portadores aumentam com a temperatura. No entanto, sendo a fotocondutividade proporcional ao produto destes dois parâmetros, não nos é possível, com os dados experimentais à nossa disposição no presente momento, quantificar a contribuição de cada um à energia de ativação. Se nos basearmos no valor da energia de ativação da mobilidade de deriva dos elétrons medidos por Liu et al para o a-Ge:H, que é 2 vezes maior do que  $E_{APC}$  nesta região de temperaturas, podemos supor que a taxa de aumento do tempo de vida dos portadores com o aumento seja bem mais lenta do que a taxa de aumento da mobilidade de deriva dos portadores na região II.

### Região III

O fenômeno de TQ da fotocondutividade observado na região III já havia sido reportado anteriormente em materiais fotocondutores cristalinos por Rose [11] e Bube [12]. O efeito foi explicado utilizando um modelo de densidade de estados com dois tipos de centro de recombinação e armadilhas para portadores minoritários. De acordo com o modelo proposto por Bube, supondo que a seção de choque das armadilhas seja consideravelmente menor do que a seção de choque dos centros de recombinação, o tempo de vida dos portadores majoritários irá crescer quando as armadilhas estiverem ocupadas por portadores minoritários. Portanto, o TQ ocorre quando os portadores minoritários são excitados (pelo calor, neste caso) e transferidos para centros de recombinação rápidos.

Este tipo de modelo foi utilizado para explicar TQ em a-Si:H por Carius et al [13]. Neste caso, os centros de recombinação foram associados aos *dangling bonds* (ligações pendentes) do Si e as armadilhas de portadores minoritários (buracos, para amostras não-dopadas) aos estados de cauda da banda de valência. Esta interpretação foi baseada em estudos de LESR (*Light-induced Electron Spin Resonance*) e de SDPC (*Spin-Dependent Photoconductivity*) realizados por Dersch et al [14] em amostras de a-Si:H. Na Figura 4.9 temos um esquema da densidade de estados e do modelo de recombinação proposto por Dersch et al. A densidade de estados inclui estados estendidos além das energias  $E_C$  e  $E_V$ , que são as bordas de mobilidade das bandas de condução e valência, respectivamente, estados localizados das caudas de banda e níveis de defeitos profundos  $D^-$ ,  $D^0$  e  $D^+$ . O nível de energia correspondente ao

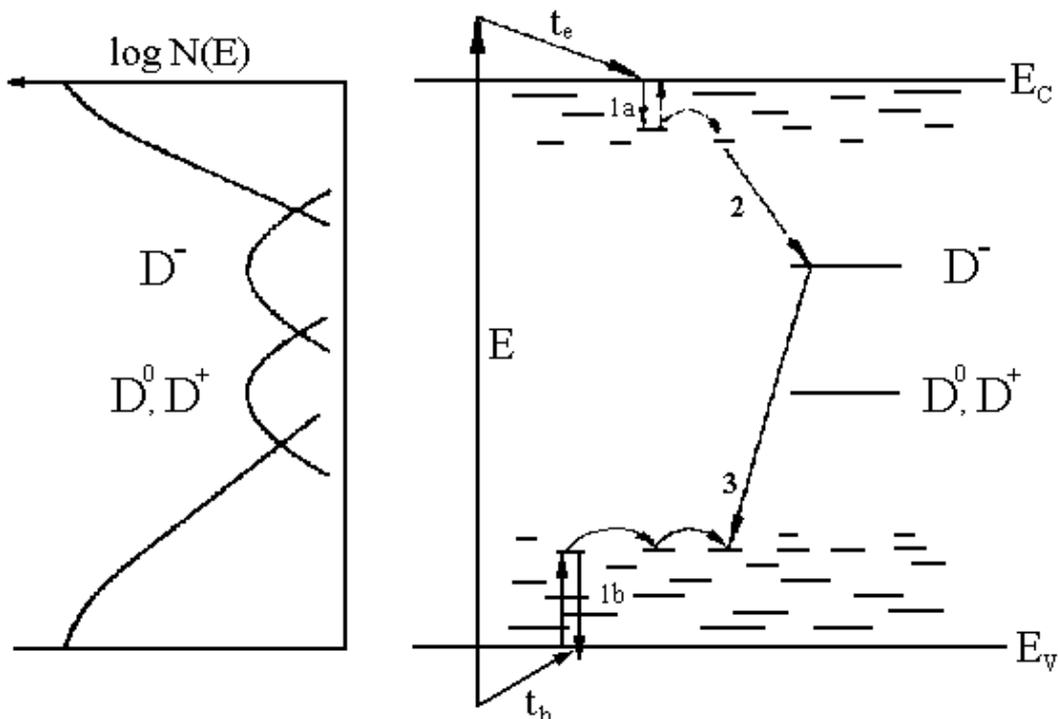


Figura 4.9 – Modelo de recombinação proposto por Dersch et al [14].

estado de defeito  $D^-$  está deslocado do nível correspondente ao estado de defeito  $D^0$  de uma quantidade  $U_{\text{eff}}$ , que é chamada de energia de correlação. Este deslocamento energético está associado à força de repulsão Coulombiana entre os dois elétrons do estado de defeito  $D^-$ . Sendo  $D^+$  um estado virtual, correspondente à ausência de elétrons, ele é posicionado à mesma energia do estado  $D^0$ . Após a geração (E) dos pares elétron-buraco e sua termalização ( $t_e$  e  $t_h$ ), os portadores são armadilhados em estados das caudas de banda, de onde podem ser reemitidos (1a, 1b) ou se recombinarem via estados de defeitos, os *dangling bonds* (2, 3). Os autores observaram, através das medidas de SDPC, que o mecanismo de recombinação dos portadores em excesso se dá em duas etapas. Inicialmente há o tunelamento de elétrons em estados da cauda da banda de condução para os *dangling bonds* neutros,  $D^0$ , criando *dangling bonds* carregados negativamente,  $D^-$ , adicionais. Paralelamente, existe *hopping* de buracos entre estados da cauda da banda de valência, favorecendo a taxa de transição de buracos para os *dangling bonds*  $D^-$ , o que aumenta a densidade de  $D^0$ . Estes *dangling bonds*, por sua vez, apresentam seção de choque para elétrons enquanto os *dangling bonds*  $D^-$  não podem capturá-los, devido ao princípio de exclusão de Pauli, o que contribui para um aumento da recombinação e conseqüente diminuição da fotocondutividade. Ao aumentar a temperatura o segundo processo é favorecido, possibilitando a presença de TQ da fotocondutividade.

O efeito TQ também foi reportado por Fritzsche et al [8] em amostras de a-Si:H intrínsecas e dopadas com fósforo e boro. Neste caso, no entanto, em medidas de fotocorrente em função da intensidade da luz ( $I_{\text{PC}} \propto F^\gamma$ ) observou-se um comportamento superlinear ( $\gamma > 1$ ), o que foi considerado uma evidência da presença de TQ neste material. Entretanto, em nosso trabalho em a-Ge:H, a existência de superlinearidade de  $\gamma$  não foi encontrada, como se verá em maior detalhe mais adiante. Nós consideramos este fato uma indicação de que o fenômeno de TQ não deve ser associado a valores de  $\gamma$  maiores do que 1.

Observamos que para amostras intrínsecas, a temperatura a partir da qual esta queda de  $I_{\text{PC}}$  se inicia,  $T_{\text{TQ}}$ , é muito mais alta para o a-Ge:H ( $T_{\text{TQ}} \approx 315\text{K}$ ) do que para o a-Si:H ( $T_{\text{TQ}} \approx 160\text{K}$ ) [8]. Supondo que o modelo de recombinação proposto por Dersch et al seja válido também para o a-Ge:H, podemos explicar este deslocamento de  $T_{\text{TQ}}$  para temperaturas mais altas no caso de a-Ge:H, se levarmos em conta que: (i) a densidade de *dangling bonds* presentes em nossas amostras de a-Ge:H ( $\sim 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) é cerca de 2 ordens de grandeza maior do que no a-Si:H de boa qualidade ( $\sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ). De acordo com o mecanismo proposto, o TQ ocorre quando há um aumento na taxa de recombinação dos portadores devido à intensificação termicamente estimulada da captura de buracos por *dangling bonds*  $D^-$ , que se transformam em  $D^0$ . Porém, esta densidade de *dangling bonds* é finita, ou seja, este efeito

tende a diminuir com o aumento da temperatura, quando se chega a uma saturação da recombinação via defeitos e a fotocondutividade tende a crescer novamente com o aumento de T; (ii) conforme já mencionamos anteriormente, Liu et al [10] mediram a mobilidade de deriva de elétrons e buracos em a-Ge:H à temperatura ambiente e obtiveram valores aproximadamente 100 vezes menores do que os obtidos em filmes de a-Si:H. Como o TQ depende da transferência termicamente ativada de buracos para defeitos  $D^-$ , quando se tem uma mobilidade menor de buracos, associada a uma densidade de defeitos maior, espera-se que a temperatura para a qual o TQ se inicia sofra um deslocamento para temperaturas mais altas, o que explicaria os resultados obtidos por nós em a-Ge:H na região IV. Ainda não temos uma confirmação experimental de que o modelo de recombinação de Dersch et al para a-Si:H efetivamente descreva o que ocorre no a-Ge:H. Para isto, seria interessante realizar as medidas de fotocondutividade dependente do spin (SDPC) em nossas amostras, para temperaturas próximas de  $T_{TQ}$ . Graeff et al [15] realizaram medidas de SDPC em ligas de a-Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>:H. Os autores observaram que enquanto no a-Si:H o sinal de SDPC apresenta uma pequena dependência com a temperatura, no caso de a-Ge:H ele é fortemente dependente de T, apresentando uma queda de cerca de 3 ordens de grandeza quando T aumenta de 100K para 250K. Além disso, a magnitude de SDPC no a-Ge:H a 100K é cerca de uma ordem de grandeza e meia menor do que no a-Si:H. Diante este panorama, esperaríamos uma dificuldade considerável do ponto de vista experimental para medir SDPC em amostras de a-Ge:H em temperaturas bem mais altas, em torno de 300K, região do TQ do a-Ge:H e não nos foi possível realizar este tipo de medida em nossas amostras.

#### 4.1.4. Medidas de fotocorrente em função da intensidade da luz

Conforme mencionado na seção 2.2.2, nos materiais semicondutores amorfos a fotocorrente apresenta uma dependência com o fluxo de fótons do tipo  $I_{PC} \propto F^\gamma$ . Na Figura 4.10 temos a dependência do expoente  $\gamma$  da amostra de a-Ge:H intrínseca com a temperatura. A energia do fóton incidente foi novamente fixada em 1.3 eV. As medidas foram realizadas com uma variação do fluxo de fótons entre  $8 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , ou seja, com luz de intensidade razoavelmente baixa. A temperatura foi variada na faixa entre 55-380K.

Vários fatos são aparentes na figura. a) Não se observa um comportamento superlinear ( $\gamma > 1$ ) dentro das faixas de fluxo de fótons medidas; b) Observamos a presença de um  $\gamma_{\min} = 0.72$  correspondente a uma temperatura  $T_{\min} = 220\text{K}$ ; e c) Para baixas T, mede-se valores de  $\gamma \approx 1$  e para  $T > T_{\min}$   $\gamma \rightarrow 1$ .

Repetimos as medidas de  $\gamma$  em função da temperatura para outra amostra intrínseca de a-Ge:H,

crescida em série de deposição diferente da amostra da figura 4.9, apesar de ambas terem sido deposita-

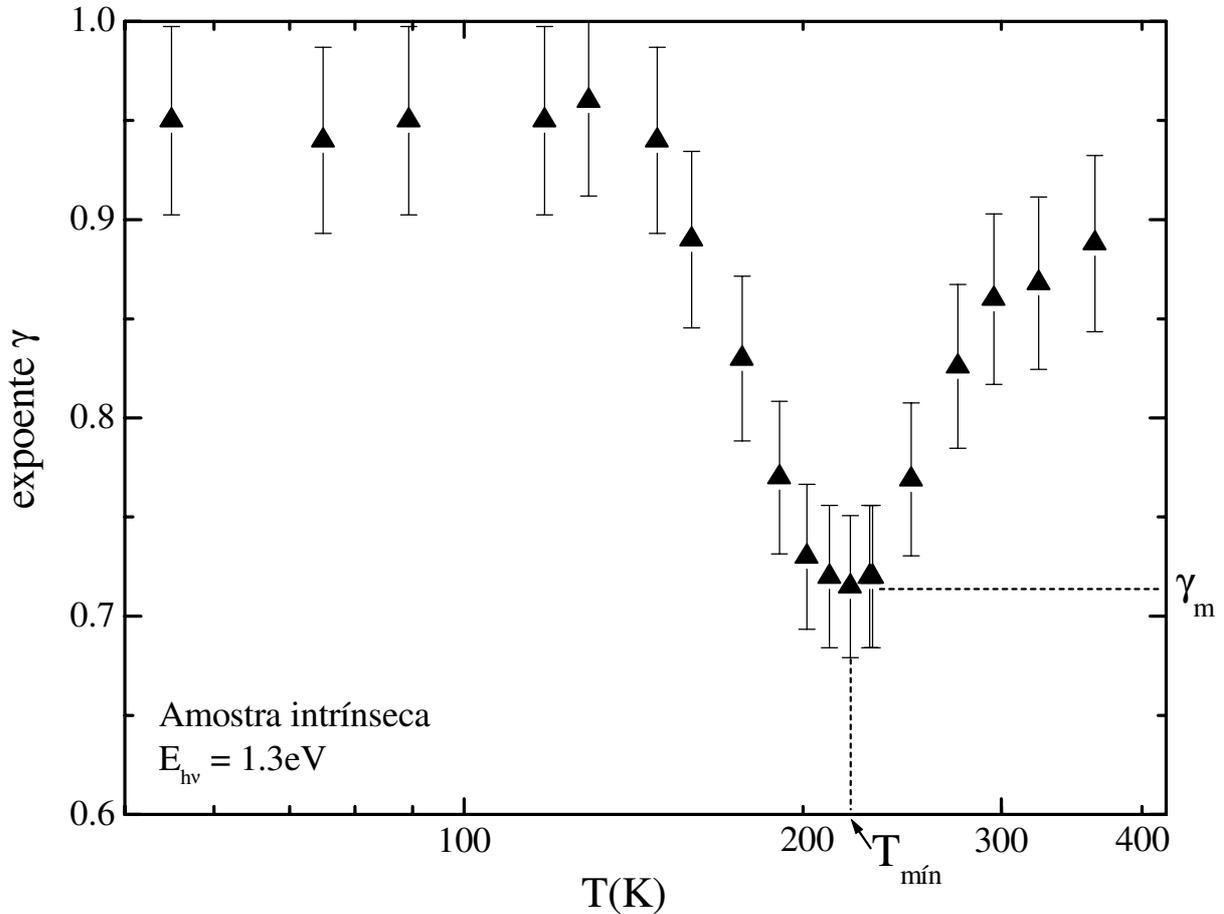


Figura 4.10 – Expoente  $\gamma$  em função da temperatura para amostra intrínseca, à  $E_{hv} = 1.3 \text{ eV}$ .

das por *rf-sputtering* com os mesmos parâmetros de deposição. Observamos o mesmo tipo de comportamento de  $\gamma$ , com um valor mínimo de 0.74, o que dentro do erro experimental é semelhante ao mínimo atingido pela amostra da figura 4.9. A presença de um mínimo em  $\gamma$  também foi observada em a-Si:H [8].

Utilizaremos aqui novamente o conceito de níveis de demarcação, que separa estados de armadilhas de centros de recombinação, e que em primeira aproximação podem ser posicionados aos quase-níveis de Fermi para elétrons e buracos. A posição dos quase-níveis de Fermi depende da temperatura, da intensidade da luz incidente e da dopagem. Mantendo a temperatura constante, à medida em que se aumenta a intensidade da luz, os quase-níveis de Fermi se deslocam em direção às bordas das bandas, transformando estados que originalmente eram armadilhas em novos centros de recombinação. De modo inverso, o aumento da temperatura à intensidade de luz fixa, provoca o afastamento dos quase-níveis de Fermi das bordas das bandas, transformando centros de recombinação em armadilhas. A fotocorren-

te nos semicondutores amorfos apresenta uma dependência com o fluxo de fótons, do tipo  $I_{PC} \propto F^\gamma$ , com valores de  $\gamma$  obtidos experimentalmente assumindo valores entre 0.5 e 1. Quando  $\gamma$  é próximo de 1, a recombinação do excesso de portadores é predominantemente monomolecular, ou seja, depende somente de um tipo de portador (elétron ou buraco) e se dá através de centros de recombinação. No outro limite, quando  $\gamma \approx 0.5$ , a recombinação é predominantemente bimolecular, e depende dos dois tipos de portadores, que se recombinam diretamente a partir das caudas das bandas.

Suporemos daqui para frente que valores de  $\gamma$  entre 0.5 e 1.0 indicam a coexistência dos dois tipos de recombinação. Supomos, portanto, que o expoente  $\gamma$  é influenciado principalmente pela: a) densidade, distribuição e seção de choque de estados localizados dentro do gap; e b) pela mobilidade dos portadores, que é termicamente ativado no a-Ge:H, conforme mencionado anteriormente. O comportamento geral de  $\gamma$ , conforme se vê na Figura 4.10, pode ser razoavelmente interpretado a partir da explicação qualitativa que apresentaremos a seguir.

Consideremos o efeito da temperatura. Se a taxa de injeção de fótons for mantida constante e a temperatura for diminuída, espera-se que os quase-níveis de Fermi para elétrons e buracos se separem, deslocando-se em direção às caudas de banda. Todos os estados eletrônicos localizados entre os quase-níveis de Fermi atuam como centros de recombinação. Portanto, o decréscimo de T provocaria um aumento da densidade de centros de recombinação, juntamente com um decréscimo da mobilidade de deriva dos portadores. Sob condições de baixas temperaturas, espera-se que o mecanismo de recombinação monomolecular seja dominante, e efetivamente valores de  $\gamma$  ao redor de 1 são medidos nesta região de temperaturas. Para temperaturas próximas da ambiente e ainda mais altas, pelo contrário, espera-se uma densidade de centros de recombinação reduzida, assim como uma maior mobilidade de deriva dos portadores. Os portadores, neste caso, têm mobilidade suficiente para se deslocarem até encontrarem um centro de recombinação e recombinarem. Na região de altas temperaturas espera-se também que o excesso de portadores apresente uma recombinação predominantemente monomolecular, o que foi experimentalmente confirmado como mostra a Figura 4.10.

Os mecanismos mencionados acima provavelmente não são eficientes o suficiente para promover o aniquilamento de portadores em excesso através de centros de recombinação para temperaturas intermediárias. A densidade de centros de recombinação varrida pelos quase-níveis de Fermi decresce rapidamente com o aumento de T e, apesar da mobilidade de deriva dos portadores aumentar com a temperatura, seu valor ainda não é alto o suficiente para permitir que o excesso de portadores dominante encontre um centro de recombinação. A possibilidade de uma recombinação direta de elétrons e buracos localizados nas caudas de banda aumenta, resultando em um valor geral de  $\gamma$  menor que 1.

#### 4.1.5. $\alpha$ e $E_{04}$ em função de T para a-Ge:H intrínseco

Realizamos, também, medidas do coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) da amostra intrínseca Ge 465, em função da energia do fóton incidente, variando a temperatura na faixa entre 5-300K, através de espectroscopia de transmissão óptica, utilizando um espectrômetro Nicolet, acoplado a um criostato de He.

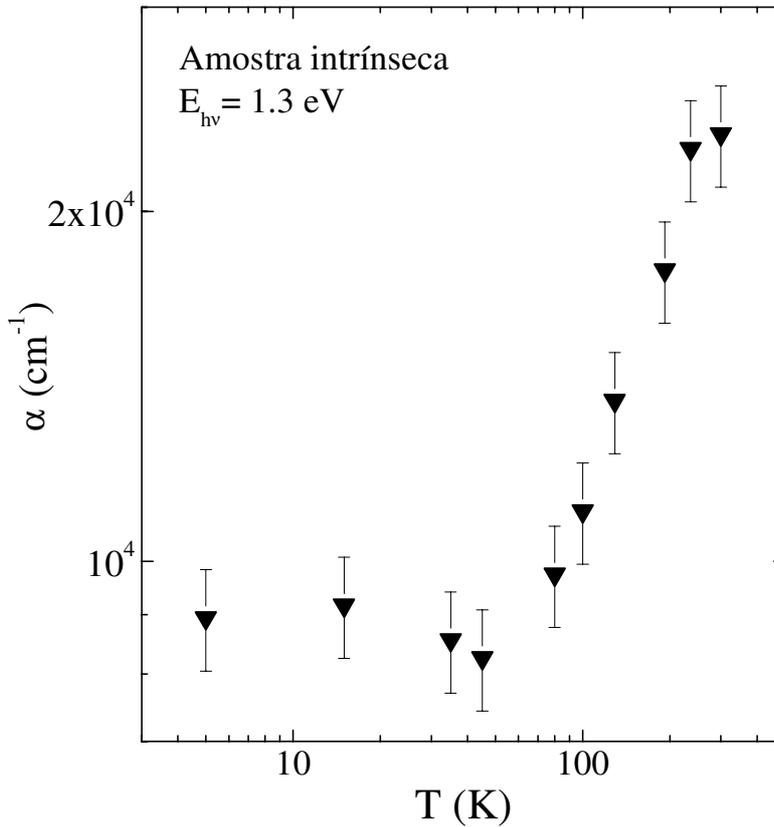


Figura 4.11 – Coeficiente de absorção ( $E_{hv} = 1.3\text{eV}$ ) em função de T para a-Ge:H intrínseco.

Através de um tratamento numérico elaborado pelo Prof. Chambouleyron em conjunto com colegas do Instituto de Matemática da Unicamp [16], pudemos obter o índice de refração  $n$ ,  $\alpha$  e o coeficiente de extinção  $\kappa$  da amostra. Nossa intenção foi observar a variação da absorção com temperatura, à mesma energia de fóton fixa da medida anterior de fotocondutividade, para verificar a existência de estruturas na região próxima a  $T_{TQ}$ .

Na Figura 4.11, temos  $\alpha$  em função da temperatura, com a energia do fóton fixa em 1.3 eV. Observa-se que  $\alpha(1.3 \text{ eV})$  é aproximadamente constante para  $T < 50\text{K}$ . Para  $50\text{K} < T < 300\text{K}$ , há um aumento de  $\alpha$  por um fator  $\approx 3$ . Para a faixa de temperaturas medida, o coeficiente de absorção em  $E_{hv} = 1.3 \text{ eV}$  aumenta levemente com a temperatura, comparado ao aumento observado em  $I_{PC}$ , de aproximadamente

3 ordens de grandeza. Para temperaturas maiores, nada podemos afirmar, pois o criostato utilizado nas medições de  $\alpha$  não permite ultrapassar 300K.

Do valor da energia correspondente a  $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , tiramos o *gap* óptico do material,  $E_{04}$  (seção 2.1.3). Na Figura 4.12 temos a variação de  $E_{04}$  com a temperatura. De maneira similar,  $E_{04}$  é aproximadamente constante para  $T < 50\text{K}$ , porém para temperaturas maiores, o *gap* óptico diminui. Observa-se também um comportamento deste tipo em semicondutores cristalinos e em a-Si:H (Cody et al [5]) e

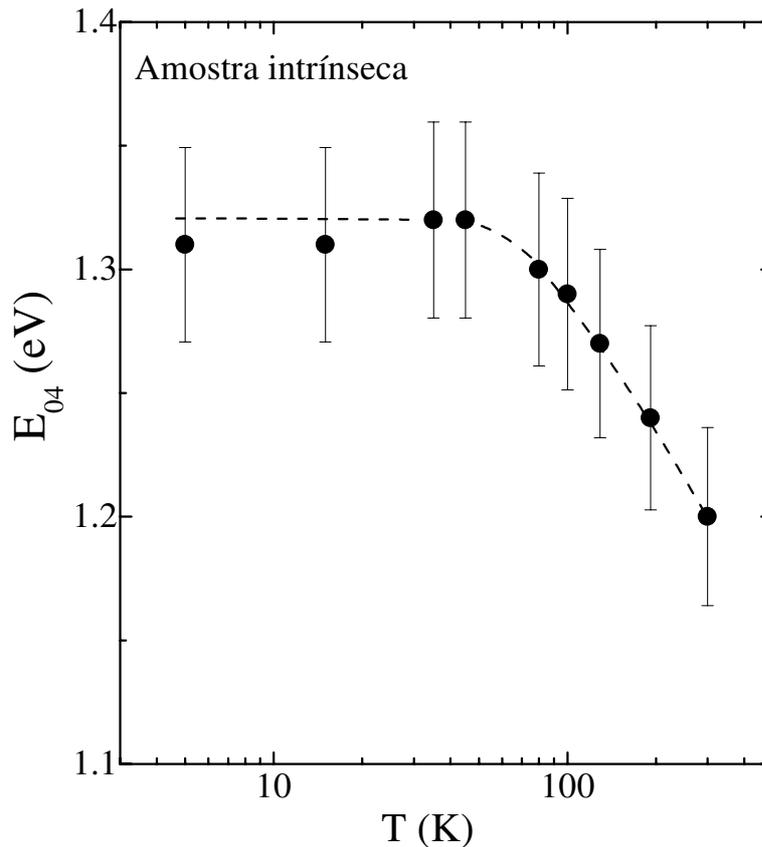


Figura 4.12 -  $E_{04}$  em função de T, para a amostra de a-Ge:H intrínseco.

a-Ge:H (Scholz et al [6]), ou seja, nestes materiais o *gap* abre à medida em que se diminui a temperatura. A taxa de decrescimento de  $E_{04}$  com T para  $T > 50\text{K}$  é de  $-0.45 \text{ meV/K}$  em nossa amostra de a-Ge:H. Este valor é coerente com o encontrado por Scholz et al para a-Ge:H, de  $-0.45 \text{ meV/K}$ , para  $80\text{K} < T < 300\text{K}$ . Cody et al obtiveram uma taxa de decrescimento de  $E_{04}$  de  $-0.38 \text{ meV/K}$  para a-Si:H, para  $116\text{K} < T < 320\text{K}$ .

Como o *gap* óptico diminui com o aumento da temperatura, para a mesma energia de fóton 1.3 eV, a densidade de estados abarcada é maior, bem como a absorção, já que esta última é uma convolução de estados inicial e final relativas às transições ópticas que os portadores sofrem dentro do material,

o que explica o comportamento da absorção com a temperatura observado na Figura 4.11.

### 4.2. Amostras de a-Ge:H dopadas com gálio

Na Tabela 4.1 temos as principais características composicionais e optoeletrônicas dos filmes de a-Ge:H dopados com Ga a serem analisados nesta seção, obtidas a partir da referência de 13.

Tabela 4.1 – Propriedades estruturais e optoeletrônicas das amostras de a-Ge:H dopadas com Ga.

amostra	[Dop]/[Ge]	$\sigma$ ( $\Omega\text{cm}^{-1}$ )*	$E_A$ (eV)	$E_0$ (meV)*	$N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )*
G1	$3.2 \times 10^{-5}$	$5.4 \times 10^{-6}$	0.49	69	$3 \times 10^{17}$
G2	$8.2 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-6}$	0.51	69	$3 \times 10^{17}$
G3	$1.5 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-7}$	0.54	69	$3 \times 10^{17}$
G4	$3.2 \times 10^{-4}$	$4.3 \times 10^{-7}$	0.57	81	$4 \times 10^{17}$
G5	$1.4 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-5}$	0.48	103	$2 \times 10^{18}$
G6	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-4}$	0.38	117	$6 \times 10^{18}$

\* Parâmetros à T ambiente.

De maneira geral, observa-se que tanto a magnitude da fotocondutividade, como sua dependência com a temperatura variam com a dopagem. A variação da magnitude da fotocondutividade com a dopagem, à temperatura ambiente, já havia sido estudada por nós anteriormente, nas mesmas amostras

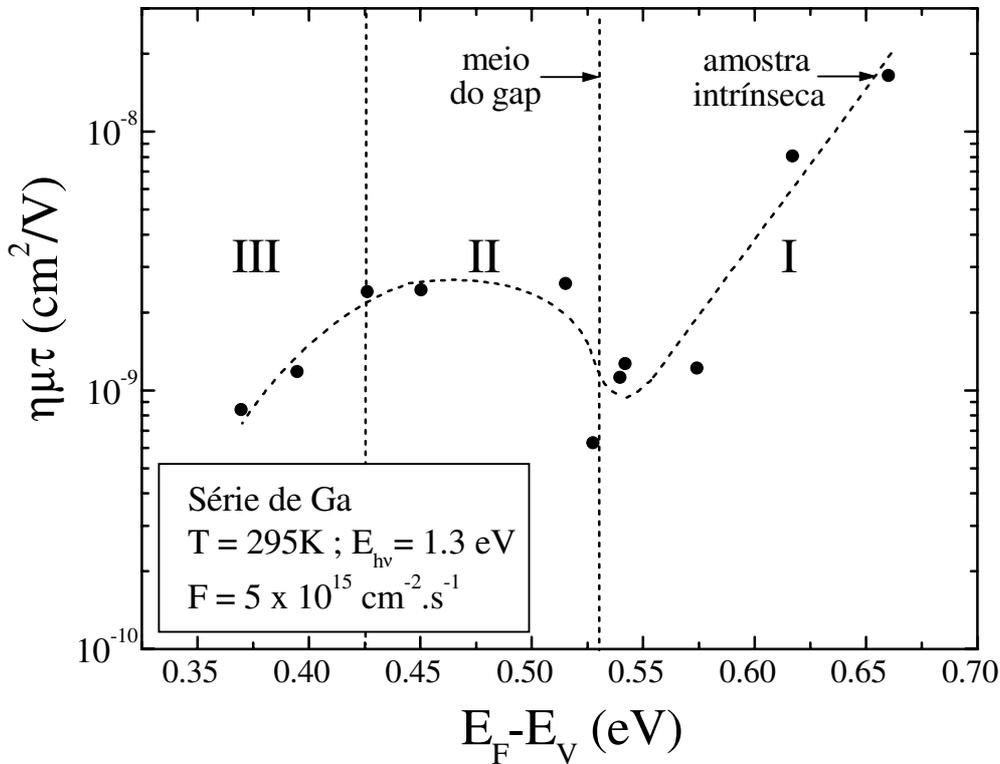


Figura 4.13 – Produto  $\eta\mu\tau$  das amostras de a-Ge:H dopadas com Ga, à T ambiente, em função da posição de nível de Fermi [17].

da série de Ga apresentadas aqui [17]. Na Figura 4.13 mostramos o comportamento do produto  $\eta\mu\tau$  (eficiência quântica-mobilidade-tempo de vida) em função da posição do nível de Fermi das amostras da série de Ga, à temperatura fixa de 295K e energia de fóton de 1.3 eV. Conforme mencionado na seção 2.2.1, o produto  $\eta\mu\tau$  está diretamente relacionado à fotocondutividade, através da equação 2.8,  $\sigma_{pc} = eG\eta [(\mu\tau)_n + (\mu\tau)_p]$ .

Na região I, o nível de Fermi das amostras está posicionado acima do meio do pseudo-gap. O produto  $\eta\mu\tau$  medido para a série de Ga decresce à medida em que o nível de Fermi se desloca em direção à banda de valência. Observa-se um mínimo em  $\eta\mu\tau$  quando  $E_F$  está próximo ao meio do pseudo-gap (amostra compensada). A este comportamento segue-se um aumento de  $\eta\mu\tau$  quando  $E_F$  movimenta-se em direção à borda da banda de valência (região II), seguido de um novo decréscimo de  $\eta\mu\tau$  para as duas últimas amostras de a-Ge:H mais fortemente dopadas com Ga (região III).

Para explicar os resultados apresentados na Figura 4.13, baseamo-nos no modelo de defeitos “padrão” (ou *standard defect model*), no qual os *dangling bonds* constituem o centro de recombinação predominante [18]. Este modelo leva em conta os estados de carga dos defeitos,  $D^0$  (defeitos neutros),  $D^-$  (defeitos negativos), e  $D^+$  (defeitos positivos), já mencionado anteriormente na seção 2.1.1. A soma das três densidades de defeitos é a densidade total de defeitos  $N_D$ . Tanto  $D^+$  quanto  $D^-$  apresentam seção de choque para captura de elétrons e buracos, respectivamente, maiores do que o nível  $D^0$ , devido ao efeito da atração Coulombiana para defeitos carregados. À medida em que ocorre a dopagem tipo-p, o nível de Fermi se desloca em direção à banda de valência, levando a uma ocupação diferente da fração de defeitos carregados, e conseqüentemente a uma variação do tempo de recombinação de elétrons e buracos. Para uma discussão dos dados experimentais, calculou-se neste trabalho a dependência das densidades  $D^0$ ,  $D^+$  e  $D^-$  com a energia de Fermi  $E_F$ . Considerou-se um nível discreto  $D^0$  posicionado a 0.56 eV da borda da banda de valência, e uma energia de correlação positiva  $U_{eff} = 0.1$  eV para o defeito duplamente ocupado. As frações de defeitos carregados para diferentes  $E_F$ 's foram calculadas através de um fator exponencial. A densidade total de defeitos  $N_D$  foi medida por PDS [19].

Analisemos inicialmente a região I da figura 4.12. No caso da amostra intrínseca, a densidade total de defeitos, que é a soma dos defeitos neutros e carregados, é dominada pelos estados  $D^0$  e, em menor escala, pelos estados  $D^-$ . A densidade de estados  $D^+$  é mais de uma ordem de grandeza menor do que os estados  $D^0$ . O produto  $\eta\mu\tau$  medido, conforme mencionado anteriormente, é a soma das contribuições do excesso de elétrons e buracos, e nesta região é dominado por elétrons, pois sabe-se que em amostras intrínsecas de a-Ge:H,  $(\mu\tau)_n$  é cerca de 100 vezes maior do que  $(\mu\tau)_p$  [20]. À medida em que a concentração de gálio aumenta na região I, a fração de estados de defeitos carregados ocupados altera-

se. A densidade de  $D^-$  decresce cerca de três ordens de grandeza nesta região, enquanto  $D^+$  aumenta cerca de uma ordem de grandeza e meia. Os estados  $D^0$  permanecem aproximadamente constantes e começam a decrescer vagarosamente a partir de  $E_F - E_V \approx 0.6$  eV. Em  $E_F - E_V \approx 0.55$  eV a densidade de estados  $D^+$  passa a ser maior do que  $D^0$ , e para valores menores de  $E_F - E_V$  os primeiros dominam a densidade de defeitos total. O aumento na densidade de estados  $D^+$  leva a uma forte redução do tempo de vida dos elétrons, pois estes estados armadilham elétrons eficientemente, e esta é a razão para a redução do produto  $\eta\mu\tau$  observado na região I da Figura 4.13. Para o caso dos buracos, ocorre o oposto, pois estes não são armadilhados por estados  $D^+$ , e a redução dos estados  $D^-$  e  $D^0$ , à medida em que  $E_F$  se desloca em direção à banda de valência, leva a um aumento gradual do tempo de vida dos buracos.

Na região II, a densidade total de defeitos é dominada por estados  $D^+$ . A densidade de  $D^0$  sofre uma queda de aproximadamente uma ordem de grandeza, sendo que a densidade de  $D^-$  é praticamente desprezível. Consequentemente, o tempo de vida dos elétrons continua decrescendo, paralelamente ao aumento do tempo de vida dos buracos. Portanto, a contribuição dos buracos para o produto  $\eta\mu\tau$  total, que aumenta continuamente com a dopagem tipo-p, é dominante ao longo desta região. Esta é a razão do aumento do produto  $\eta\mu\tau$  com o decréscimo de  $E_F - E_V$ , observado nesta região.

O decaimento do produto  $\eta\mu\tau$  para as amostras mais fortemente dopadas com Ga não é explicado pelo modelo simples discutido acima. Na região III as densidades de defeitos  $D^-$  e  $D^0$  são pequenas comparadas à densidade de estados  $D^+$ . Deste modo, a redução contínua de  $D^-$  e  $D^0$  induzida pela dopagem, deve ter um efeito pequeno no tempo de vida dos buracos, e seria de se esperar que o produto  $\eta\mu\tau$  apresentasse uma saturação para decréscimos maiores de  $E_F - E_V$ . No entanto, a densidade total de defeitos  $N_D$  aumenta consideravelmente nesta região. Este comportamento é acompanhado por um aumento da energia de Urbach, de acordo com o observado através de medidas de PDS e fotocondutividade espectral [19]. Este fato indica, de acordo com o modelo de Rose, que a densidade de armadilhas e de centros de recombinação deve estar aumentando com o aumento da dopagem. Portanto, uma possível explicação para o decréscimo do produto  $\eta\mu\tau$  na região III seria o aumento da recombinação elétron-buraco nos centros de recombinação adicionado à redução da mobilidade  $\mu_p$  causada pelo aumento dos processos de armadilhamento e espalhamento, relacionados à crescente desordem e conteúdo de impurezas.

A partir dos resultados mostrados na Figura 4.13 e da discussão acima, pode-se notar a grande influência da posição do nível de Fermi no equilíbrio das amostras nas medições de fotocondutividade que discutiremos a seguir.

### 4.2.1. Fotocondutividade em função da frequência da iluminação

A contribuição bolométrica, mencionada na seção 4.1.1, foi estimada para a série de amostras de a-Ge:H dopadas com Ga. Para as amostras mais levemente dopadas, G1 e G4, a contribuição bolométrica ao sinal medido pelo lock-in é menor do que 0.5%, portanto desprezível. A amostra G5 apresenta contribuição bolométrica máxima de 2.5 %, à  $f = 2\text{Hz}$ . Conforme mencionamos anteriormente na seção 4.1.1, o efeito bolométrico diminui com a frequência, sendo que para  $f > 5\text{ Hz}$ , a contribuição bolométrica cai para valores menores do que 1%. A contribuição bolométrica máxima obtida para a amos-

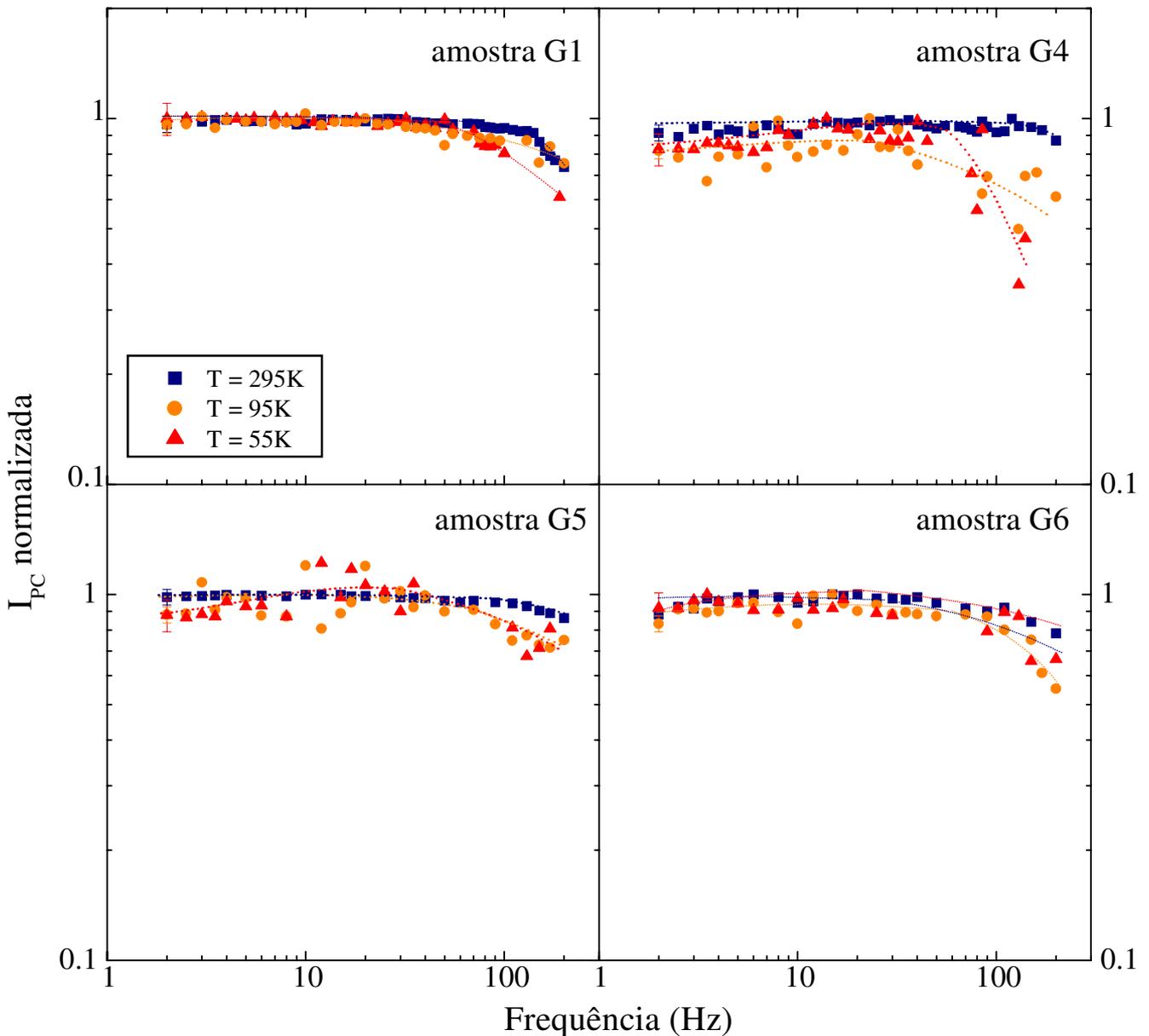


Figura 4.14 - Fotocorrente normalizada em função da frequência do *chopper* para as amostras da série de Ga, para  $E_{hv} = 1.3\text{ eV}$ .

tra G6 foi de 35%, à  $f = 2\text{Hz}$ . Este valor é consideravelmente alto e neste caso, é necessário subtrair do sinal medido pelo lock-in, a corrente devido a efeitos bolométricos, de modo a obter somente o sinal de fotocorrente.

Na Figura 4.14 apresentamos as medidas da dependência da fotocorrente normalizada com a frequência do *chopper* nas amostras de a-Ge:H dopadas com Ga, subtraídos os efeitos bolométricos estimados. Nota-se que, de modo geral, o comportamento de  $I_{PC}$  é muito semelhante ao observado nas medidas dependentes da frequência e de T realizadas na amostra intrínseca. O valor da frequência  $f_c$  varia levemente com a dopagem, com menor valor à temperatura ambiente de 150Hz para a amostra mais dopada com gálio, G6. Em algumas amostras não observamos a existência de uma frequência de corte definida dentro da faixa de frequências utilizada nos experimentos.

Na Figura 4.15 apresentamos a magnitude da fotocorrente em função da frequência, à temperatura ambiente. Observamos uma dependência do valor absoluto da fotocorrente com dopagem, o que já era esperado, dado o comportamento observado na Figura 4.13 do produto  $\eta\mu\tau$  à temperatura ambiente, com a posição do nível de Fermi no equilíbrio das amostras da série de Ga.

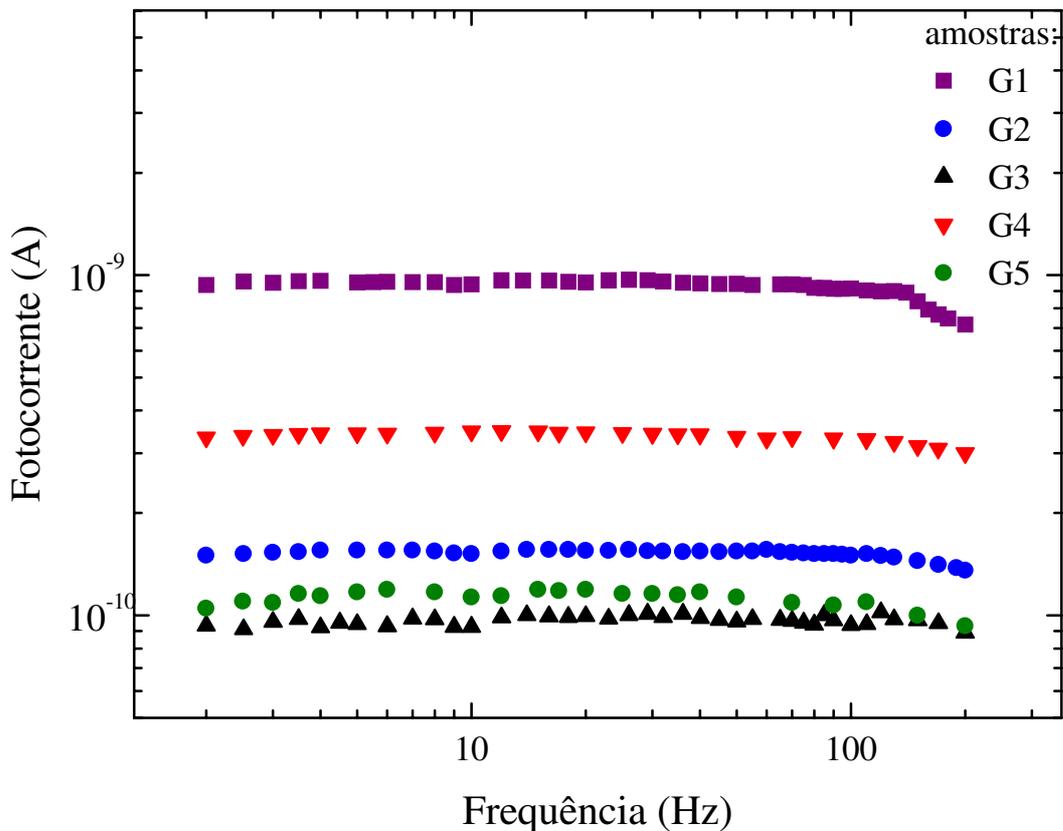


Figura 4.15 – Fotocorrente absoluta em função da frequência do *chopper* à T ambiente nas amostras da série de Ga.

Quando as medidas são realizadas em temperaturas mais baixas, em todas as amostras há uma queda do valor de  $f_C$  em relação à  $f_C$  medida à  $T = 295\text{K}$ , para valores em torno de  $90\text{Hz}$ . Conforme mencionamos na seção 4.1.1, a queda da fotocorrente com a frequência ocorre quando o período de modulação da luz incidente sobre a amostra é menor do que o tempo de resposta fotocondutora do material. Logo, a frequência de corte  $f_C$  depende do tempo de resposta, e portanto, da temperatura e da densidade de armadilhas. Como o tempo de resposta está associado ao tempo necessário para que os portadores armadilhados entrem em equilíbrio térmico com as bandas, quando se diminui a temperatura, há uma menor disponibilidade de energia de fônons,  $k_B T$ , e conseqüentemente o tempo de resposta do material aumenta, conforme já discutido na seção 4.1.1 no caso da amostra intrínseca, acarretando na queda de  $f_C$  com T.

### 4.2.2. Medidas de fotocondutividade espectral

Em seguida apresentaremos os resultados obtidos com as medidas espectrais de  $I_{PC}$ , à temperaturas fixas, realizadas com as amostras da série de gálio.

Na Figura 4.16 temos os espectros de  $I_{PC}$  normalizada da amostra intrínseca e de uma amostra de a-Ge:H dopada com Ga, a amostra G4, para diferentes temperaturas, entre  $116\text{K}$  e  $300\text{K}$ . Todas as

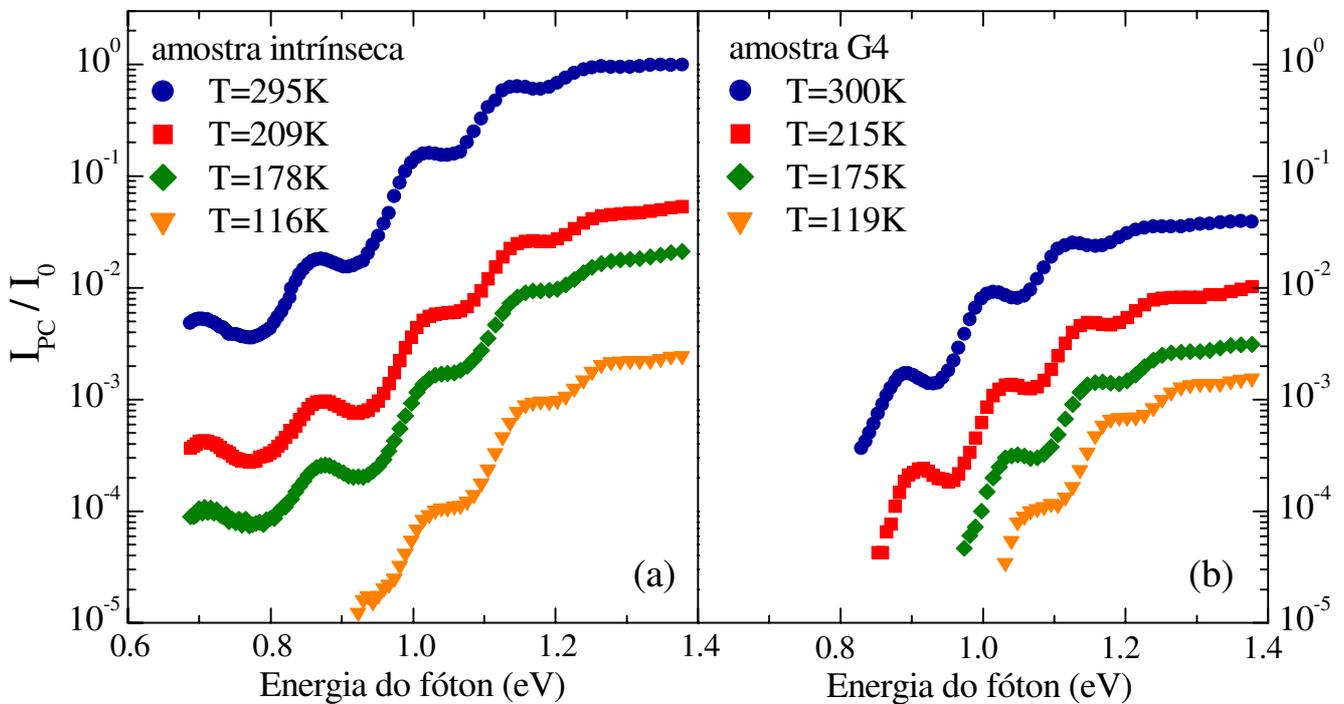


Figura 4.16 – Espectros de  $I_{PC} / I_0$  em função da temperatura para a-Ge:H (a) intrínseco e (b) dopado com Ga, G4.

curvas foram normalizadas pelo valor de  $I_{PC}(E_{hv}=1.38 \text{ eV})$  da amostra intrínseca à  $T=295\text{K}$ , para facilitar a comparação entre as duas amostras. Não foi possível medir  $I_{PC}$  à energias mais baixas para o espectro da amostra dopada, pois nesta região  $I_{PC}$  é muito pequena, atingindo o limite de detecção do lock-in.

Observa-se que à temperatura ambiente e energia de fóton de  $1.38 \text{ eV}$ , a amostra G4 apresenta fotocorrente normalizada cerca de 96% menor do que para a amostra intrínseca. Esta queda era esperada, de acordo com o comportamento da observado na figura 4.12, pois a amostra G4 possui concentração relativa de gálio  $[Ga]/[Ge] = 3.2 \times 10^{-4}$ , e posição do nível de Fermi  $E_F - E_V \approx 0.53 \text{ eV}$ , ou seja, ela está na região I da Figura 4.13. Quando se reduz a temperatura de  $300\text{K}$  a  $119\text{K}$ , a  $I_{PC}$  normalizada diminui somente por um fator 25 na amostra dopada com Ga, ou seja, uma queda muito menos acentuada do que o observado na amostra intrínseca, que diminui por um fator 400 na mesma faixa de temperatura. Nota-se, portanto, que o comportamento da fotocondutividade com a temperatura varia com a dopagem, o que será abordado com mais detalhes na seção a seguir.

### 4.2.3. Medidas de fotocondutividade em função da temperatura, para $E_{hv}$ fixa

Na Figura 4.17 apresentamos os resultados das medidas de  $I_{PC}$  em função do inverso de T para as amostras da série de Ga, à  $E_{hv} = 1.3 \text{ eV}$ , fluxo de fótons de  $2.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  e temperatura na faixa entre  $14 - 380\text{K}$ . Os resultados da amostra intrínseca foram acrescentados aqui para possibilitar uma comparação. Novamente, os dados foram normalizados pelo valor máximo de  $I_{PC}$  da amostra intrínseca. Assim como na Figura 4.8, aqui também se nota 3 regiões distintas em todas as amostras: I) para  $T < 40\text{K}$  ( $1000/T > 25$ ),  $I_{PC}$  é muito baixa e aproximadamente constante; II) para  $150\text{K} < T < 230\text{K}$  ( $1000/T = 4.3$ )  $I_{PC}$  aumenta sensivelmente com T, com comportamento termicamente ativado; e IV) para  $T > 270\text{K}$  nota-se um comportamento diferenciado de  $I_{PC}$  para as diferentes amostras.

#### Região I

O comportamento de  $I_{PC}$  na região I, de baixas temperaturas, é semelhante ao observado nas medidas com a amostra intrínseca, relatadas na seção 4.1.3, ou seja, a energia de ativação da fotocondutividade é muito pequena em todas as amostras dopadas com Ga, com valores entre  $0.3 - 1.6 \text{ meV}$ . Também neste caso, atribuímos este comportamento ao tipo de transporte predominante nesta região, que é o tunelamento entre estados localizados vizinhos das caudas das bandas de valência ou condução (NNH, mencionado na seção 4.1.3). Os valores do produto  $\eta\mu\tau$  obtidos na região I situam-se entre  $9.5 \times 10^{-13}$  e  $4.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{V}$ , ou seja, uma variação menor do que uma ordem de grandeza na magni-

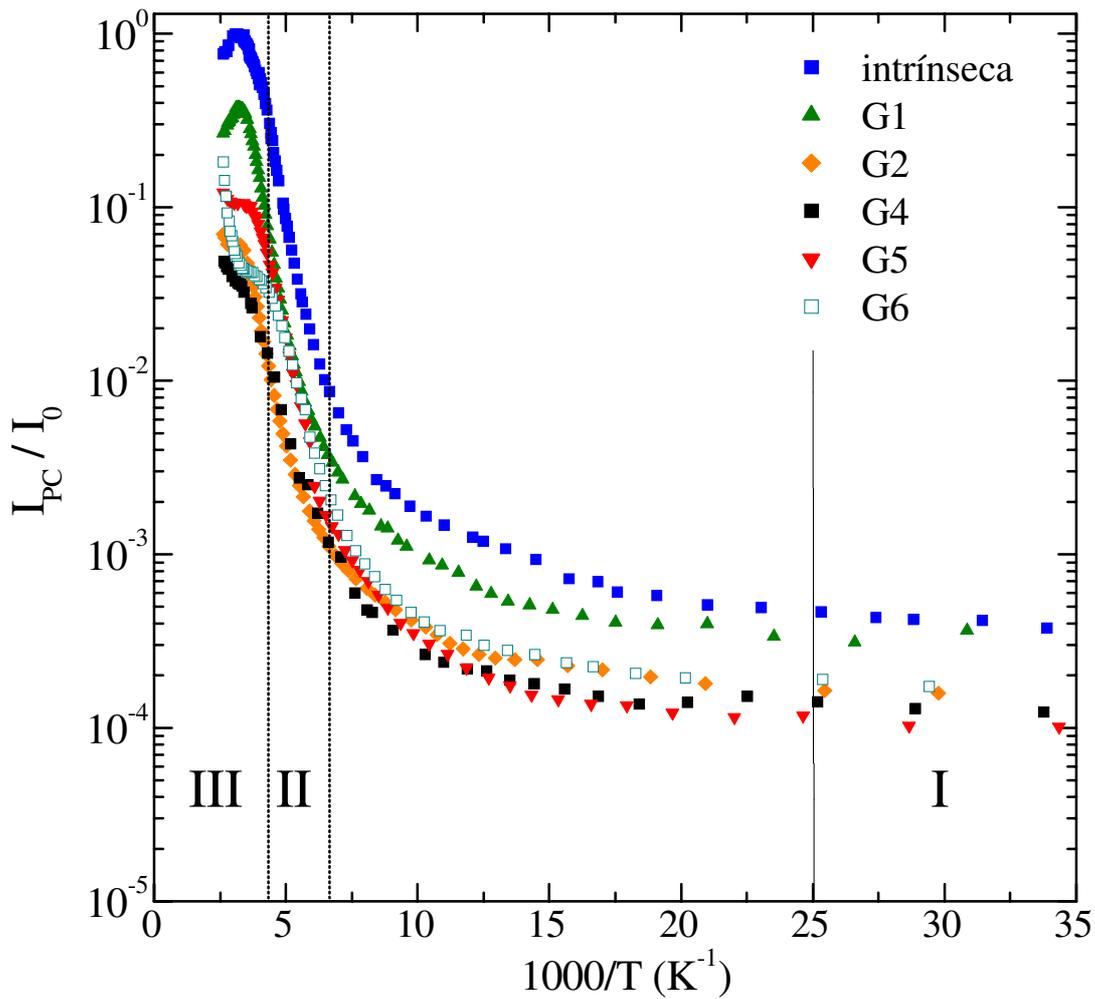


Figura 4.17 -  $I_{PC}$  em função da inversa de T para amostras de a-Ge:H intrínseca e dopadas com Ga.

nitude de  $\eta\mu\tau$  com a dopagem. Estes valores são condizentes com os relatados por Fritzsche et al [21] em diversos semicondutores amorfos, tais como a-Si:H, a-Si, a-Ge,  $As_2Se_3$ , entre outros, que apresentaram  $\eta\mu\tau$  entre  $10^{-13}$  e  $10^{-12}$   $cm^2/V$  à  $T < 40K$ . Esta pequena variação na magnitude de  $\eta\mu\tau$  para materiais diferentes foi atribuída ao fato de que o transporte por *hopping* depende principalmente do grau de localização dos estados de cauda e da densidade de estados disponíveis para o tunelamento. De acordo com Fritzsche, o comprimento de localização é similar nos semicondutores amorfos em geral, e além disso a densidade de estados disponíveis para a difusão por tunelamento é praticamente independente da forma da densidade de estados do material [22].

### Região II

Na região II observamos um aumento de  $I_{PC}$  com a temperatura, para todas as amostras medi-

das, do mesmo modo que o observado na medida com a amostra intrínseca. A energia de ativação da fotocondutividade,  $E_{APC}$ , obtida na série de Ga nesta região de temperaturas ficou entre 103 – 164 meV, valores próximos do obtido na amostra intrínseca (167 meV). Na seção 4.1.3 consideramos que a ativação térmica da fotocondutividade no a-Ge:H abrange duas contribuições: (i) o aumento termicamente ativado da mobilidade de deriva de elétrons e buracos e (ii) o aumento do tempo de vida de ambos dos portadores com o aumento de T. As pequenas variações valores de  $E_{APC}$  obtidos na série de Ga podem, portanto, ser devidas a diferenças na ativação da mobilidade de deriva dos portadores para as diferentes amostras, associadas a variações do tempo de vida dos portadores. No entanto, não podemos medir isoladamente a mobilidade de deriva e o tempo de vida dos portadores com nossas medidas de fotocondutividade estacionária. Não dispomos de medidas independentes da mobilidade de deriva dos portadores e de sua dependência com T na amostras de a-Ge:H intrínsecas ou dopadas. Logo, não podemos no presente momento determinar quais dos dois parâmetros do produto mobilidade-tempo de vida são responsáveis pelas diferenças de até 37% nos valores de  $E_{APC}$  medidos nas amostras da série de Ga.

### **Região III**

Na Figura 4.18 temos uma ampliação da Figura 4.16 focalizando  $I_{PC}$  da região III. Observamos a presença de *thermal quenching* (TQ) na amostra intrínseca e na amostra mais levemente dopada. Para estas amostras, há um evidente decréscimo de  $I_{PC}$  com o aumento da temperatura. As amostras com concentrações médias e altas de dopante apresentam um ombro, ou platô, no qual  $I_{PC}$  se aplaina quando T aumenta. Outra observação importante é que a temperatura a partir da qual se inicia este *thermal quenching*, ou ombro ( $T_{TQ}$ ), desloca-se para temperaturas menores à medida em que se aumenta a concentração de Ga. Este tipo de deslocamento também foi reportado por Fritzsche et al [8] em medidas de fotocondutividade dependente de T realizadas em amostras de a-Si:H dopadas com boro.

Conforme mencionamos no início da seção 4.2, à medida em que se aumenta a dopagem tipo p, há uma variação na ocupação dos estados de defeito  $D^0$ ,  $D^-$  e  $D^+$ , devido ao deslocamento da posição do nível de Fermi induzido pela dopagem. A densidade de defeitos  $D^+$  aumenta com a diminuição de  $E_F - E_V$ , enquanto as densidades de  $D^0$  e  $D^-$  diminuem. De acordo com o mecanismo discutido na seção 4.1.3, o TQ ocorre quando há um aumento na taxa de recombinação dos portadores devido à intensificação termicamente estimulada da captura de buracos por defeitos  $D^-$ , que se transformam em  $D^0$ , cuja seção de choque de captura para elétrons é maior do que no caso de  $D^-$ . Portanto, se tivermos uma densidade de defeitos  $D^-$  menor, o efeito de TQ deverá ser menos acentuado, o que efetivamente se pode observar a partir da Figura 4.18.

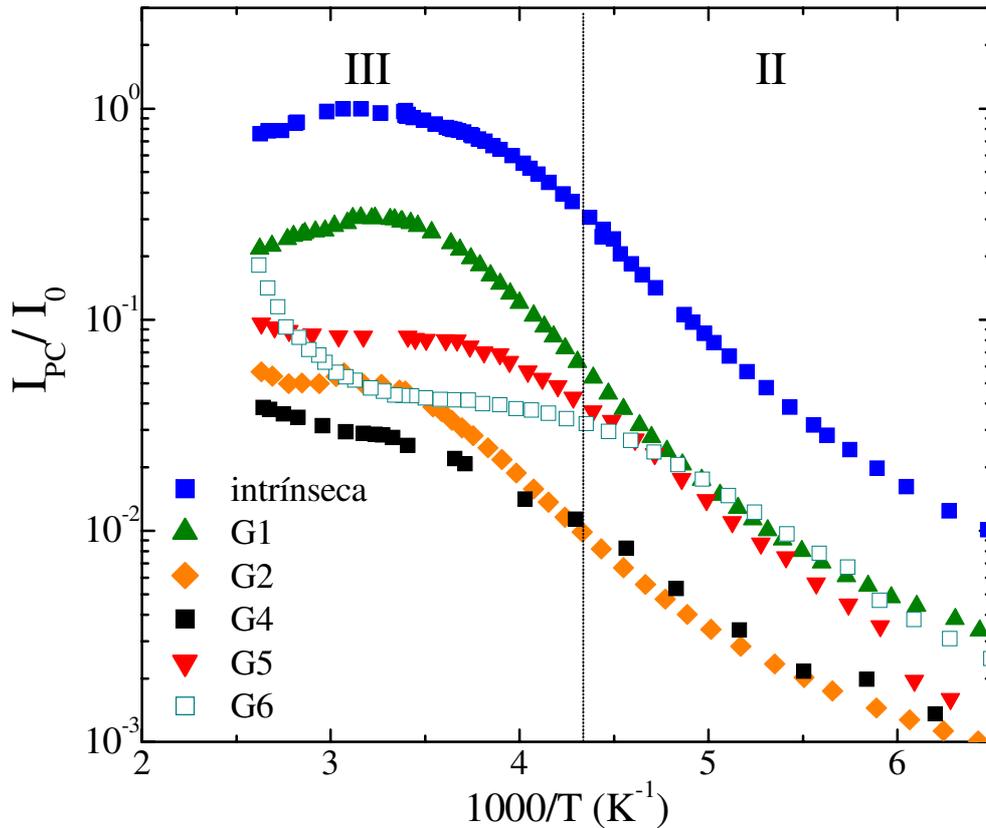


Figura 4.18 - Dependência de  $I_{PC}/I_0$  com  $1000/T$  nas regiões II e III, para a amostra de a-Ge:H intrínseca, e para as amostras da série de Ga.

#### 4.2.4. Medidas de fotocorrente em função da intensidade da luz

Na Figura 4.19 apresentamos a dependência do expoente  $\gamma$  das amostras de a-Ge:H da série de Ga com a temperatura e com a concentração de dopante. A energia do fóton incidente foi fixada em 1.3 eV, com variação do fluxo de fótons entre  $8 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , sendo que T varia na faixa entre 55-380K.

Novamente não observamos um comportamento superlinear de  $\gamma$  dentro das faixas de fluxo de fótons e de dopagem medidas. Em todos os casos mede-se um  $\gamma_{\text{mín}}$  correspondente a uma temperatura  $T_{\text{mín}}$ . Para baixas e altas T, mede-se valores de  $\gamma \approx 1$ , porém tanto  $\gamma_{\text{mín}}$  como  $T_{\text{mín}}$  variam com a dopagem. O valor de  $\gamma_{\text{mín}}$  é máximo para amostras compensadas ( $[\text{Ga}]/[\text{Ge}] = 1.5 \times 10^{-4}$ ) e decresce à medida em que a energia de Fermi se desloca do meio do *gap* em ambas as direções. Observamos, também, que  $T_{\text{mín}}$  aumenta com a dopagem com Ga até a compensação. Concentrações maiores de impurezas levam ao decréscimo de  $T_{\text{mín}}$ .

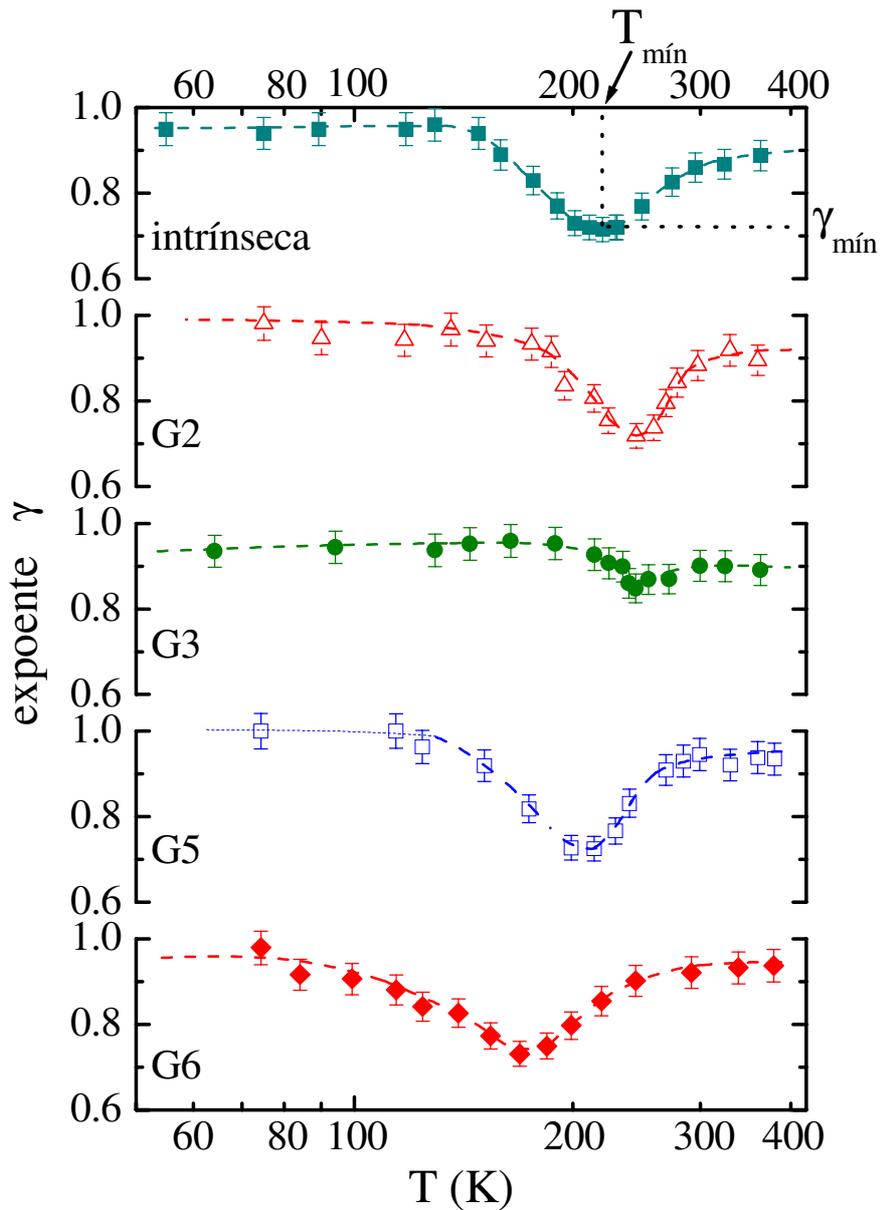


Figura 4.19 – Dependência do expoente  $\gamma$  com T para a-Ge:H intrínseco e dopado com Ga

Conforme discutimos na seção 4.1.4, o expoente  $\gamma$  é influenciado principalmente pela densidade, distribuição e seção de choque de captura de estados localizados dentro do pseudo-*gap* e pela mobilidade termicamente ativada dos portadores.

O efeito da temperatura sobre o comportamento de  $\gamma$  foi abordado e discutido na seção 4.1.4. Consideremos agora os efeitos da dopagem em  $\gamma$ . De acordo com a discussão da seção 4.1.4, o processo de recombinação está fortemente relacionado com a posição da energia de Fermi sob condições de não-iluminação, porque a separação entre os quase-níveis de Fermi (QF) para elétrons e buracos depende da

densidade de portadores térmicos na situação de equilíbrio. Devemos considerar aqui novamente que os estados situados entre os quase-níveis de Fermi para elétrons e buracos atuam como centros de recombinação, o restante atuando como armadilhas, de onde os portadores podem ser termicamente excitados para as bandas de valência ou condução. A posição dos quase-níveis de Fermi depende da temperatura, da intensidade da luz incidente e da dopagem.

Neste caso, estamos analisando a situação em que a temperatura e a intensidade da luz são mantidas constantes e varia-se a dopagem. Conforme já mencionamos, com o aumento da concentração de dopantes nas amostras, há um deslocamento da posição do nível de Fermi no equilíbrio, que para a amostra intrínseca está ligeiramente acima da metade do pseudo-*gap*, em direção à banda de valência, devido à dopagem tipo p. Este deslocamento provoca uma mudança na densidade de portadores térmicos: a densidade de elétrons diminui quando o nível de Fermi desloca-se em direção ao meio do pseudo-*gap* (regime de compensação), enquanto a densidade de buracos aumenta, de modo que haja conservação da carga no material ( $n_i = n_0 p_0$ , onde  $n_i$  é a densidade de portadores intrínsecos e  $n_0$  e  $p_0$  são os elétrons e buracos gerados termicamente, respectivamente). Quando o nível de Fermi ultrapassa o meio do pseudo-*gap* e se desloca em direção à borda da banda de valência, a densidade de buracos termicamente gerados continua aumentando e a densidade de elétrons continua diminuindo. Como a separação entre os quase-níveis de Fermi para elétrons e buracos depende da densidade de portadores térmicos na situação de equilíbrio, há uma mudança na densidade de armadilhas e centros de recombinação induzida pela dopagem. Quando o material é tipo n, o deslocamento do quase-nível de Fermi para elétrons provocado pela iluminação será menor que a do quase-nível de Fermi para buracos. Isto devido ao fato de que para uma densidade de elétrons no equilíbrio maior, a contribuição dos elétrons em excesso gerados opticamente para a densidade total de elétrons na situação de quase-equilíbrio é proporcionalmente menor do que a contribuição dos buracos em excesso opticamente gerados para a densidade total de buracos. Logo, a posição do quase-nível de Fermi para elétrons, consistente com a densidade de elétrons total na situação de quase-equilíbrio, deverá se deslocar menos em relação ao nível de Fermi no equilíbrio, quando comparado ao deslocamento do quase-nível de Fermi para buracos. Há, portanto, um deslocamento não simétrico dos quase-níveis de Fermi de elétrons e buracos em relação ao nível de Fermi no equilíbrio. Este é o caso das amostras de a-Ge:H intrínseca e compensadas (G1, G2, G3 e G4). À medida em que o nível de Fermi no equilíbrio se desloca em direção ao meio do pseudo-*gap*, a densidade de elétrons termicamente gerados decresce e a separação entre os quase-níveis de Fermi para elétrons e buracos inclui maior quantidade de centros de recombinação com alta seção de choque para ambos os portadores. Conseqüentemente, espera-se que o mecanismo de recombinação monomolecular previsto para baixas temperaturas domine até temperaturas maiores em amostras compensadas. Deste

modo, espera-se que  $\gamma_{\min}$ : a) se desloque para temperaturas mais altas, e b) apresente um valor maior. Ambos os efeitos são medidos e mostrados na Figura 4.19. Continuando a aumentar a dopagem com Ga do material, o nível de Fermi no equilíbrio se desloca para a metade inferior do pseudo-gap, em direção à borda da banda de valência. Neste caso, a densidade de buracos termicamente gerados aumenta, de modo que o deslocamento do quase-nível de Fermi para buracos em relação ao nível de Fermi no equilíbrio é cada vez menor, resultando em uma densidade de armadilhas para buracos maior e menor densidade de centros de recombinação. Logo, espera-se que  $\gamma$  apresente um comportamento oposto, com  $\gamma_{\min}$  deslocando-se para temperaturas mais baixas e apresentando um valor maior.

O comportamento geral de  $\gamma$  com a dopagem segue esta explicação fenomenológica, no entanto estamos cientes de que ainda restam muitos detalhes a serem compreendidos. Queremos ressaltar que o comportamento do expoente  $\gamma$  com T e com a dopagem em a-Ge:H ainda não havia sido reportado na literatura até a publicação de nosso trabalho em maio de 2000 [23]. Em nossa compreensão atual dos dados experimentais discutidos nesta seção, consideramos que  $\gamma_{\min}$  e  $T_{\min}$  são a consequência de uma competição entre uma mobilidade de deriva de portadores ativada termicamente, e as variações na densidade de centros de recombinação resultantes da dopagem e da mudança de temperatura.

### 4.3. Amostras de a-Ge:H dopadas com arsênio

As principais características composicionais e optoeletrônicas dos filmes de a-Ge:H dopados com As a serem analisados nesta seção, obtidas a partir da referência 24, estão apresentadas na Tabela 4.2 abaixo.

Tabela 4.2 – Propriedades estruturais e optoeletrônicas das amostras de a-Ge:H dopadas com As.

amostra	[Dop]/[Ge]	$\sigma$ ( $\Omega\text{cm}^{-1}$ )*	$E_A$ (eV)	$E_0$ (meV)*	$N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )*
A1	$1.4 \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^{-5}$	0.44	73	$4 \times 10^{17}$
A2	$6.2 \times 10^{-4}$	$3.5 \times 10^{-4}$	0.36	73	$6 \times 10^{17}$
A3	$1.9 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-3}$	0.23	84	$1 \times 10^{18}$
A4	$4.6 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-2}$	0.18	114	$2 \times 10^{18}$
A5	$4.2 \times 10^{-2}$	$3.0 \times 10^{-2}$	0.18	155	$4 \times 10^{18}$

\* Parâmetros à T ambiente.

Conforme se vê na tabela acima, as amostras de a-Ge:H da série de As apresentam condutividade no escuro mais altas do que os valores observados na série de Ga, mesmo em relação à amostra com maior concentração de Ga: à T ambiente  $\sigma = 1.7 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  para a amostra mais dopada da série de As, enquanto  $\sigma = 9.5 \times 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  para a amostra mais dopada da série de Ga. Lembramos que a con-

utividade é proporcional à mobilidade dos portadores (seção 2.1.4), e que nas amostras dopadas tipo n os portadores majoritários são os elétrons, enquanto que nas amostras dopadas tipo p com energia de Fermi abaixo do meio do pseudo-*gap*, os portadores majoritários são os buracos [19, 24]. Além disso, a energia de ativação da condutividade no escuro da amostra mais dopada com As é de 0.18 eV, enquanto para a amostra mais dopada da série de Ga, ela é de 0.38 eV, ou seja, a densidade de portadores termicamente gerados é maior no primeiro caso, em comparação com o segundo. Sendo assim, provavelmente esta diferença nos valores de condutividade no escuro à T ambiente se dá pela maior densidade de portadores termicamente gerados no caso da amostra da série de As, além da maior mobilidade de deriva do elétron em comparação à dos buracos (para o a-Si:H  $\mu_{De} \approx 26 \mu_{Dp}$  [25]; para o a-Ge:H,  $\mu_{De} \approx 0.03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , no entanto não se conseguiu medir  $\mu_{Dp}$  devido ao seu pequeno valor, abaixo do limite detectável no sistema experimental utilizado por Liu et al [10]).

A fotocondutividade é proporcional ao produto da mobilidade de deriva e do tempo de vida dos portadores. Como a amostras da série As são dopadas tipo n, e sabe-se que já em amostras intrínsecas de a-Si:H  $(\mu\tau)_n \approx 100(\mu\tau)_p$  [20], podemos ignorar  $(\mu\tau)_p$ . Analogamente à análise da dopagem com Ga, apresentada na introdução da seção 4.2, podemos analisar como a mudança na posição do nível de Fermi devido à dopagem com As afeta o tempo de vida dos portadores. Neste caso, temos um deslocamento de  $E_F$  desde  $E_F - E_V = 0.67 \text{ eV}$  (um pouco acima do meio do pseudo-*gap*) até  $E_F - E_V = 0.84 \text{ eV}$ , perto da borda da banda de condução (o pseudo-*gap* do a-Ge:H é de  $\sim 1.06 \text{ eV}$  [19]). Lembramos que baseado no modelo de defeitos padrão, discutido na seção 4.2, o estado de defeito  $D^-$  do a-Ge:H está posicionado em  $E_F - E_V \approx 0.66 \text{ eV}$  [17], e que ele é um estado ocupado por 2 elétrons, portanto não pode capturar elétrons, somente buracos. O estado de defeito  $D^0$ , posicionado a 0.56 eV da borda da banda de valência, tem seção de choque tanto para elétrons quanto para buracos e  $D^+$  possui seção de choque somente para elétrons. À medida em que ocorre a dopagem tipo-n, o nível de Fermi se desloca em direção à banda de condução, levando a uma ocupação diferente da fração de defeitos carregados, e consequentemente a uma variação do tempo de recombinação de elétrons e buracos. Neste caso, a densidade de defeitos  $D^-$  aumenta e as densidades de defeitos  $D^0$  diminuem. Logo, o tempo de vida dos buracos tende a diminuir, enquanto o tempo de vida dos elétrons tendem a aumentar com a dopagem tipo n. Além disto, a densidade total de defeitos não se altera muito com a dopagem tipo n, ela aumenta de um fator 10, enquanto a densidade de elétrons termicamente produzidos aumenta exponencialmente com o deslocamento do nível de Fermi em direção à borda de condução, o que também contribui para o aumento do tempo de vida dos elétrons.

Levando em conta as considerações acima, espera-se que a magnitude da fotocondutividade seja

maior nas amostras da série de As, o que verificamos experimentalmente. No entanto, devido à resistência no escuro da amostra ser muito mais baixa, ao aplicarmos a mesma voltagem de 100V sobre as amostras da série de As, a corrente no escuro passa a ser perigosamente alta, o que pode danificar a amostra. Isto efetivamente ocorreu com duas de nossas amostras e à partir de então, a voltagem aplicada sobre as amostras foi diminuída, de tal modo que nas amostras mais dopadas com As foi necessário trabalhar com voltagens cerca de 100 vezes menores do que as utilizadas nas medições da série de Ga. Como  $I_{PC}$  possui uma dependência com a voltagem (equação 2.13), ela também diminuiu, o que dificultou ainda mais nossas medidas, já que os valores de  $I_{PC}$  nas amostras intrínsecas de a-Ge:H são da ordem de nanoampères e com esta diminuição do sinal devido à menor voltagem, atingimos mais rapidamente o limite de ruído do lock-in, diminuindo a precisão das medidas. Apresentaremos aqui os resultados obtidos nas amostras da série de As não danificadas. O número total de amostras da série de As medidas é menor do que o número de amostras da série de Ga, ou seja, há menos resultados em amostras com concentrações de As intermediárias.

#### 4.3.1. Fotocondutividade em função da frequência da iluminação

A contribuição bolométrica foi estimada também para a série de As. Na amostra mais levemente dopada, A1, obtivemos uma contribuição bolométrica máxima ao sinal medido pelo lock-in de 1.4 %, à  $f = 2\text{Hz}$ . A amostra A2 apresenta contribuição bolométrica máxima de 3 %, à mesma frequência. Nessas amostras a contribuição bolométrica é inferior à margem de erro do sinal medido, de cerca de 7%, e sua subtração do sinal total medido lock-in não altera significativamente os resultados obtidos. A contribuição bolométrica máxima obtida para a amostra A4 foi de 9% à  $f = 2\text{Hz}$ , e neste caso subtraímos do sinal medido pelo lock-in a corrente devido a efeitos bolométricos, de modo a obter somente o sinal de fotocorrente.

Na Figura 4.20 apresentamos as medidas da dependência da fotocorrente normalizada com a frequência do *chopper* nas amostras de a-Ge:H dopadas com As, subtraídos os efeitos bolométricos estimados.

Nota-se que o valor da frequência de corte  $f_c$  e sua dependência com T apresenta diferenças em comparação com o comportamento observado nas medidas dependentes da frequência e de T realizadas na amostra intrínseca e nas amostras da série de Ga.

À temperatura ambiente, a frequência de corte  $f_c$  apresenta uma grande diminuição com a dopagem. Para a amostra menos dopada, A1, não se pode determinar  $f_c$  dentro da faixa de frequências utilizadas no experimento. Já a amostra A2 apresenta  $f_c \approx 10\text{ Hz}$ , passando a 4 Hz para a amostra A4. Para

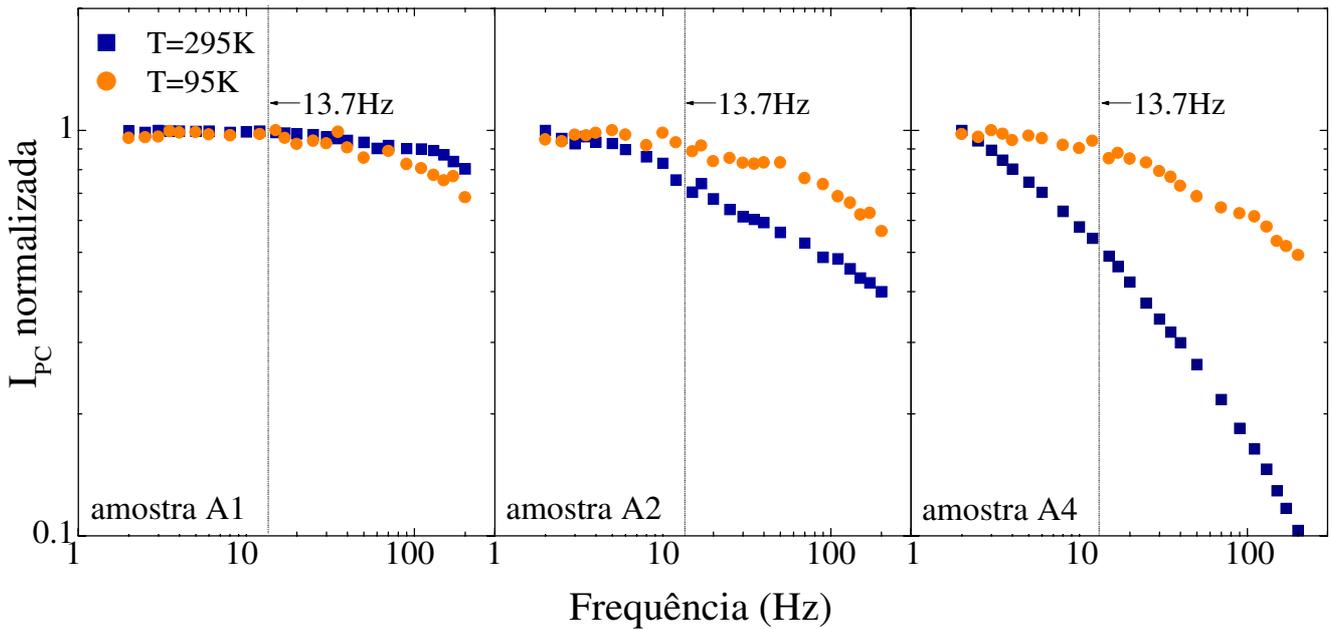


Figura 4.20 - Fotocorrente normalizada em função da frequência do *chopper* para as amostras da série de As, para  $E_{\text{fóton}} = 1.3 \text{ eV}$ .

$T = 75 \text{ K}$ , esta tendência na queda de  $f_C$  com a dopagem persiste, porém a dependência geral com a frequência é bem mais suave, ao contrário do que acontece nas amostras intrínseca e da série de Ga quando se diminui a temperatura.

Na Figura 4.21 apresentamos a magnitude da fotocorrente em função da frequência, para duas temperaturas, 295K e 75K. Observamos uma dependência do valor absoluto da fotocorrente com a dopagem, já esperada conforme discutido na introdução da seção 4.3.

Esperava-se que à temperaturas mais baixas, houvesse um aumento no tempo de resposta do material em relação às medidas realizadas à temperatura ambiente, devido à diminuição da energia de fônons disponível para a reemissão térmica de portadores armadilhados nas caudas de banda para estados condutores. No entanto, os resultados experimentais da série de As vão na direção oposta, com aparente diminuição do tempo de resposta com a diminuição da temperatura.

Uma explicação possível seria uma presença de uma densidade de armadilhas maior à T ambiente, comparado a temperaturas menores. Sabe-se que a dopagem tipo n introduz níveis doadores logo abaixo da borda da banda de condução, sendo que a posição em energia do máximo desta distribuição é denotada  $E_D$ . Zanatta et al [26] realizaram estudos minuciosos em amostras de a-Ge:H dopadas com N e estimaram, a partir de medidas da condutividade no escuro em função da temperatura, que  $E_D$  correspondente aos níveis doadores do N está posicionada a uma distância de aproximadamente 50 meV da borda da banda de condução. Esta estimativa foi realizada a partir da observação de que nas

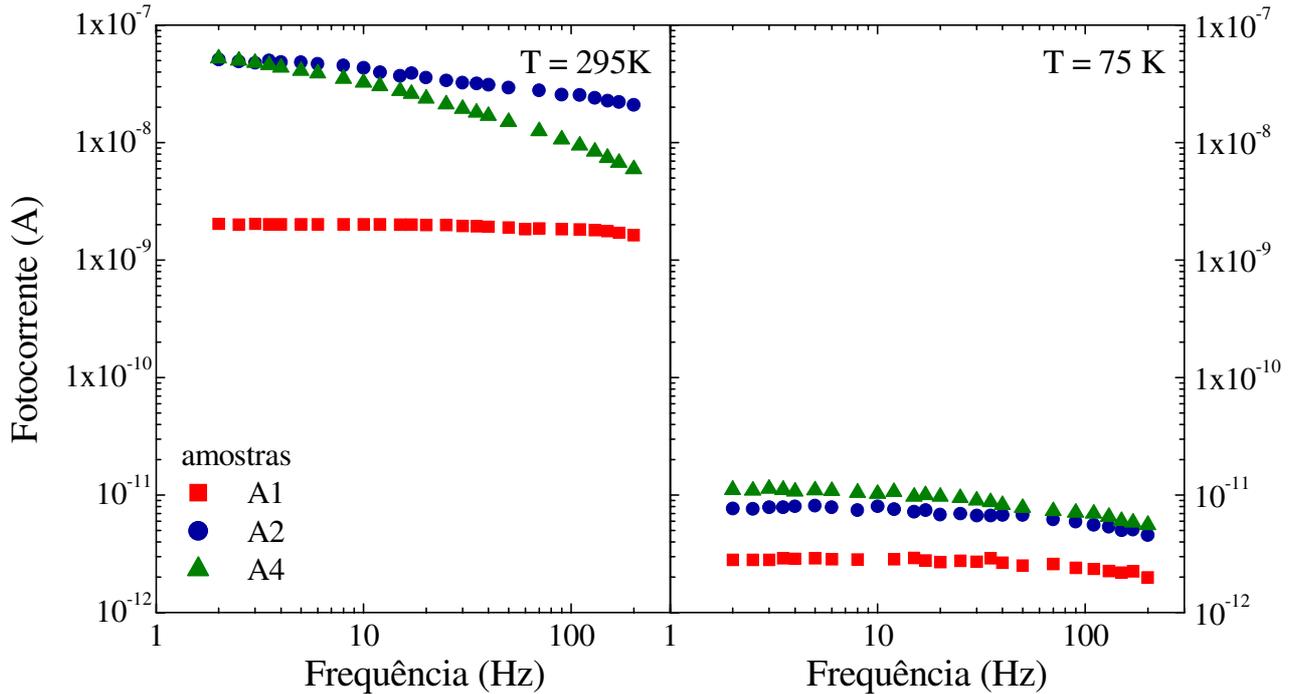


Figura 4.21 – Fotocorrente absoluta em função da frequência do *chopper* à T = 295K (esquerda) e T = 75K (direita) nas amostras da série de As.

amostras de a-Ge:H mais fortemente dopadas com N, as curvas de condutividade no escuro em função da temperatura apresentam uma mudança de inclinação em baixas temperaturas. A energia de ativação da condutividade no escuro obtida na região de temperaturas mais altas é maior,  $E_A$ , e é compatível com um mecanismo de transporte por estados estendidos, enquanto em baixas temperaturas há uma energia de ativação,  $E_H$ , menor do que  $E_A$ , consistente com um transporte por tunelamento entre estados localizados vizinhos próximos (NNH, mencionado na seção 4.1.3). Zanatta et al estimaram então  $E_D$  a partir da relação  $E_H = (E_D - E_F)_0 + W$ , onde  $W$  é a energia dos fônons. A partir da dependência da condutividade no escuro com T das amostras de As [27], adotamos o mesmo raciocínio de Zanatta et al para estimar  $E_D$  relativo ao N, e obtivemos um valor estimado de  $E_D$  em torno de 50 meV para o nível doador do As. Com o aumento da dopagem com As, tanto a densidade de estados das caudas de banda, como a densidade de estados de defeitos profundos aumenta. À temperatura ambiente, a energia de fônons,  $k_B T$ , pode ser suficientemente alta de modo que a probabilidade de que os estados doadores, cujo centróide esteja localizado a cerca de 50 meV da borda da banda de condução, atuem como armadilhas para elétrons, somando-se aos estados da cauda de banda de condução. Para temperaturas mais baixas, tem-se  $k_B T$  bem menor, o que diminui muito a probabilidade de que um estado doador atue como um armadilha. Nesta situação, teríamos uma diminuição na densidade de armadilhas com a diminuição da temperatura. Como o tempo de resposta depende da densidade de armadilhas, seguindo o raciocínio

acima há uma diminuição do tempo de resposta do material com a diminuição da temperatura. No caso das amostras dopadas com Ga, o máximo da distribuição de estados aceitadores foi estimado por Chambouleyron et al [28] a uma distância de cerca de 120 meV da borda da banda de valência. Neste caso, mesmo à temperatura ambiente a probabilidade de que os estados aceitadores atuem como armadilhas é mínima, de modo que não se observaria o efeito de aumento da densidade de armadilhas com a diminuição de T, e o tempo de resposta não apresentaria um aumento e sim uma queda, devido à diminuição da energia de fônons disponível para a reemissão térmica dos portadores armadilhados.

Seria necessário repetir o estudo da fotocondutividade em função da frequência de iluminação realizado por nós em amostras dopadas com Ga e As, em amostras dopadas com outros dopantes tipo p e tipo n, e à partir das análises conjuntas destes resultados com estudos da dependência da condutividade no escuro com a temperatura, para verificar a viabilidade da interpretação que propusemos nesta seção.

### **4.3.2. Medidas de fotocondutividade em função da temperatura, para $E_{hv}$ fixa**

Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos das medições da dependência da fotocondutividade com a temperatura, com energia de fóton  $E_{hv}$  fixa em 1.3 eV para as amostras da série de As. As medidas foram realizadas sob as mesmas condições experimentais das realizadas com a amostra intrínseca e com a série de Ga. Da mesma maneira, todos os dados foram normalizados pelo valor de  $I_{PC}$  da amostra intrínseca à temperatura ambiente. Na Figura 4.22 apresentamos o gráfico de  $I_{PC}$  em função do inverso da temperatura, para a amostra de a-Ge:H intrínseca e três amostras dopadas com As.

Também nas medidas da série de As notamos a presença de 3 regiões, tal como verificado nas medidas com a amostra intrínseca e com a série de Ga.

#### **Região I**

Assim como observado anteriormente,  $I_{PC}$  apresenta uma fraca dependência com a temperatura na região I,  $T < 40K$  ( $1000/T=25$ ), nas amostras da série de As. A energia de ativação da fotocondutividade obtida nas medições com a série de As variou entre 0.8 – 1.5 meV, que são valores similares aos obtidos na amostra intrínseca e nas amostras da série de Ga. Os valores do produto  $\eta\mu\tau$  obtidos nesta região situam-se em torno de  $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{V}$ , dentro da mesma faixa observado na amostra intrínseca e dopadas com Ga.

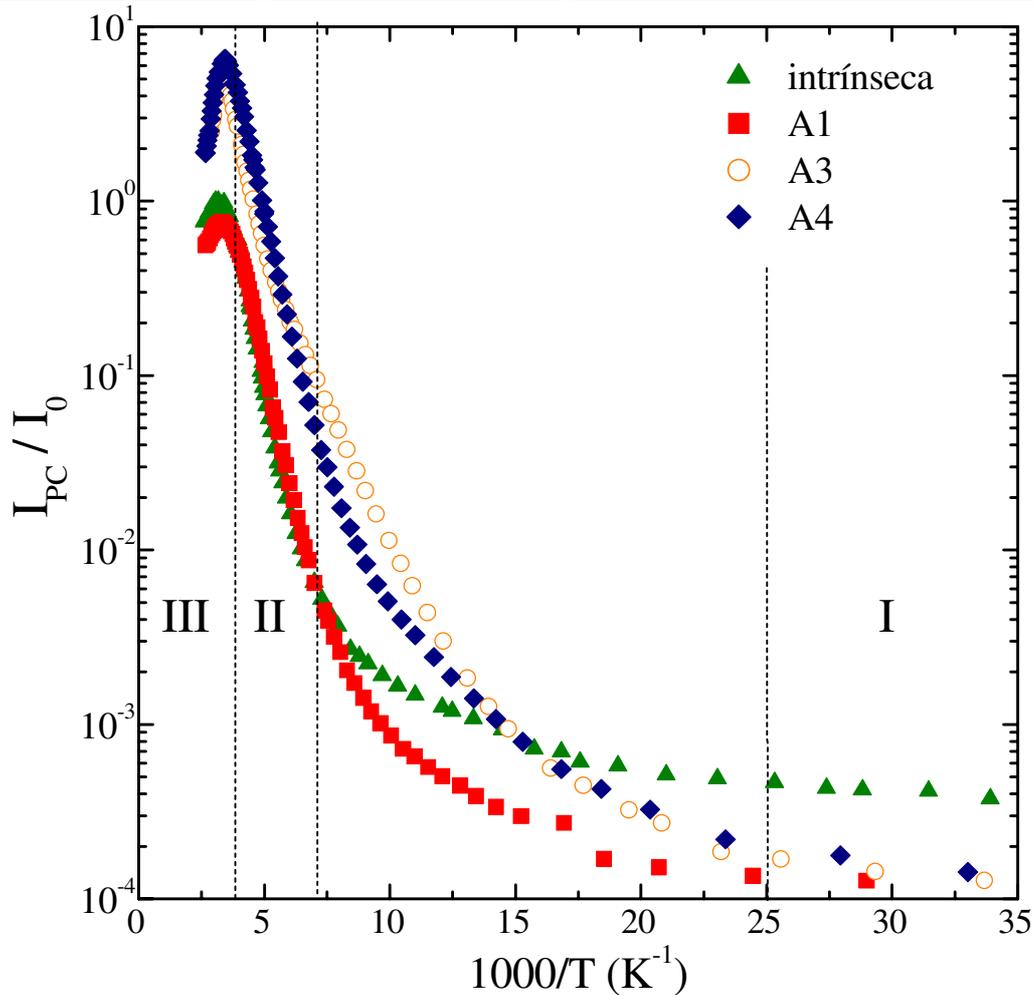


Figura 4.22 – Dependência de  $I_{PC}$  com  $1000/T$  para a amostra de a-Ge:H intrínseca, e para as amostras das séries de As.

**Região II**

Na região II,  $140K < T < 260K$  ( $1000/T = 3.8$ ), observamos um aumento de  $I_{PC}$  com a temperatura, para todas as amostras medidas. A energia de ativação da fotocondutividade,  $E_{APC}$ , obtida nesta região variou pouco com a dopagem com As. Para a amostra A1,  $E_{APC} = (131 \pm 9)$  meV, para a amostra A3,  $E_{APC} = (122 \pm 8)$  meV e para a amostra A4,  $E_{APC} = (124 \pm 9)$  meV, ou seja,  $E_{APC}$  varia muito pouco com a dopagem com As, dentro da margem de erro experimental. Estes valores estão dentro da faixa de valores de  $E_{APC}$  encontrados em amostras dopadas com Ga, na mesma região de temperaturas (seção 4.2.3), de onde se pode concluir que o mecanismo de transporte deve ser o mesmo tanto em amostras dopadas com Ga, quanto com As.

### Região III

Na Figura 4.23 temos uma ampliação da Figura 4.22, focalizando o comportamento de  $I_{PC}$  na região de altas temperaturas,  $T > 260K$  (região III), para a amostra intrínseca e dopadas com As. Nota-se nesta região a presença de *thermal quenching* da fotocondutividade em todas as amostras da série de As, assim como observado na amostra intrínseca. Nota-se que o efeito de TQ acentua-se nas amostras

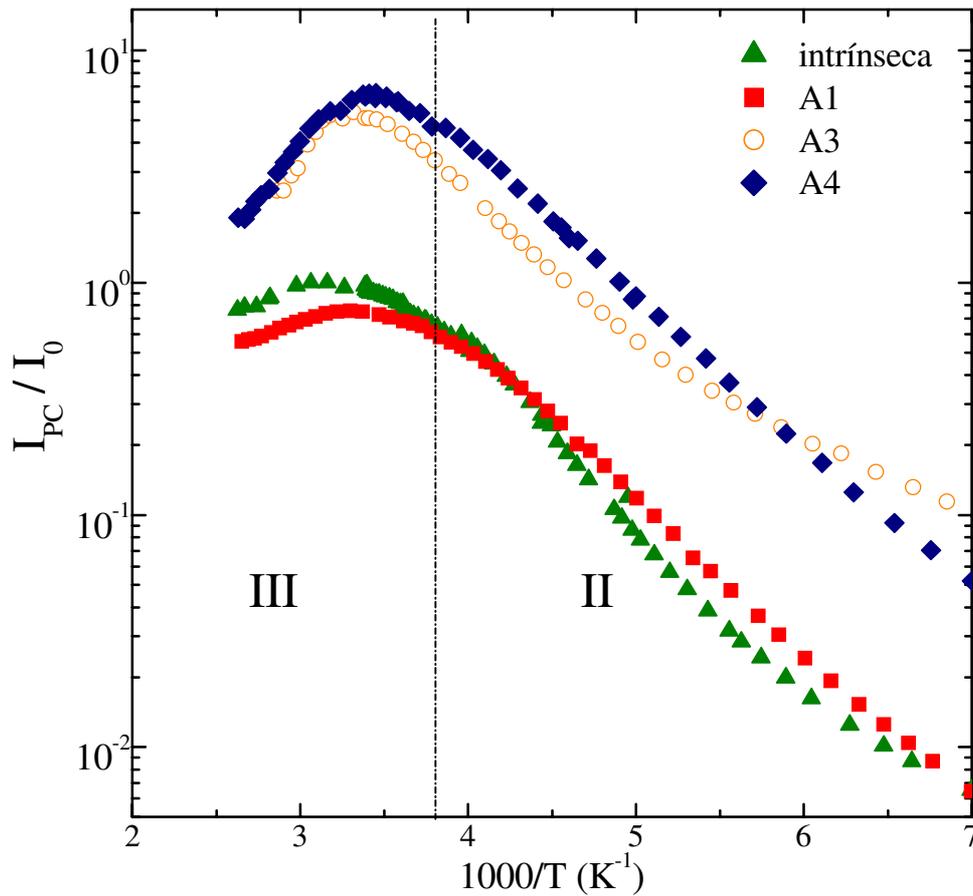


Figura 4.23 – Dependência de  $I_{PC}$  com  $1000/T$  na região de altas  $T$ , para a amostra de a-Ge:H intrínseca, e para as amostras da série de As.

mais fortemente dopadas com As. Observa-se também, que na amostra mais levemente dopada, há um ligeiro deslocamento do valor de  $T_{TQ}$  para temperaturas menores. Para as amostras mais dopadas  $T_{TQ}$  aparentemente se mantém na mesma posição.

Conforme mencionamos anteriormente, à medida em que se aumenta a dopagem do a-Ge:H, ocorrem mudanças na ocupação dos estados de defeito  $D^0$ ,  $D^-$  e  $D^+$ , devido ao deslocamento da posição do nível de Fermi induzido pela dopagem. No caso da dopagem tipo n com As, a densidade de defeitos  $D^-$  aumenta com o aumento de  $E_F - E_V$ , enquanto as densidades de  $D^0$  e  $D^+$  diminuem. Como a densida-

de de defeitos  $D^-$  é maior, o efeito de TQ deverá ser mais acentuado, pois a taxa de recombinação dos portadores devido à intensificação termicamente estimulada da captura de buracos por defeitos  $D^-$  é maior. Efetivamente, observa-se na Figura 4.22 que o TQ é mais acentuado para as amostras mais dopadas com As.

Na Figura 4.24 podemos comparar os resultados obtidos nas medidas da dependência de  $I_{PC}$  com T na região de altas temperaturas para a amostra de a-Ge:H intrínseca e para as amostras das séries dopadas com Ga e As. Observamos a presença de *thermal quenching*, TQ, em todas as amostras da série de As, na amostra intrínseca e nas amostras mais levemente dopadas com Ga. Nas demais amostras notamos um ombro, ao invés de TQ. A temperatura de início de TQ ( $T_{TQ}$ ), ou ombro, varia com a dopagem. Podemos observar, também, que o aumento da concentração de As não produz uma alteração significativa de  $T_{TQ}$ , cujos valores estão em torno de 310K. No entanto, com o aumento da concentração de Ga,  $T_{TQ}$  desloca-se levemente para temperaturas mais baixas, até atingir ~240K. É difícil esti-

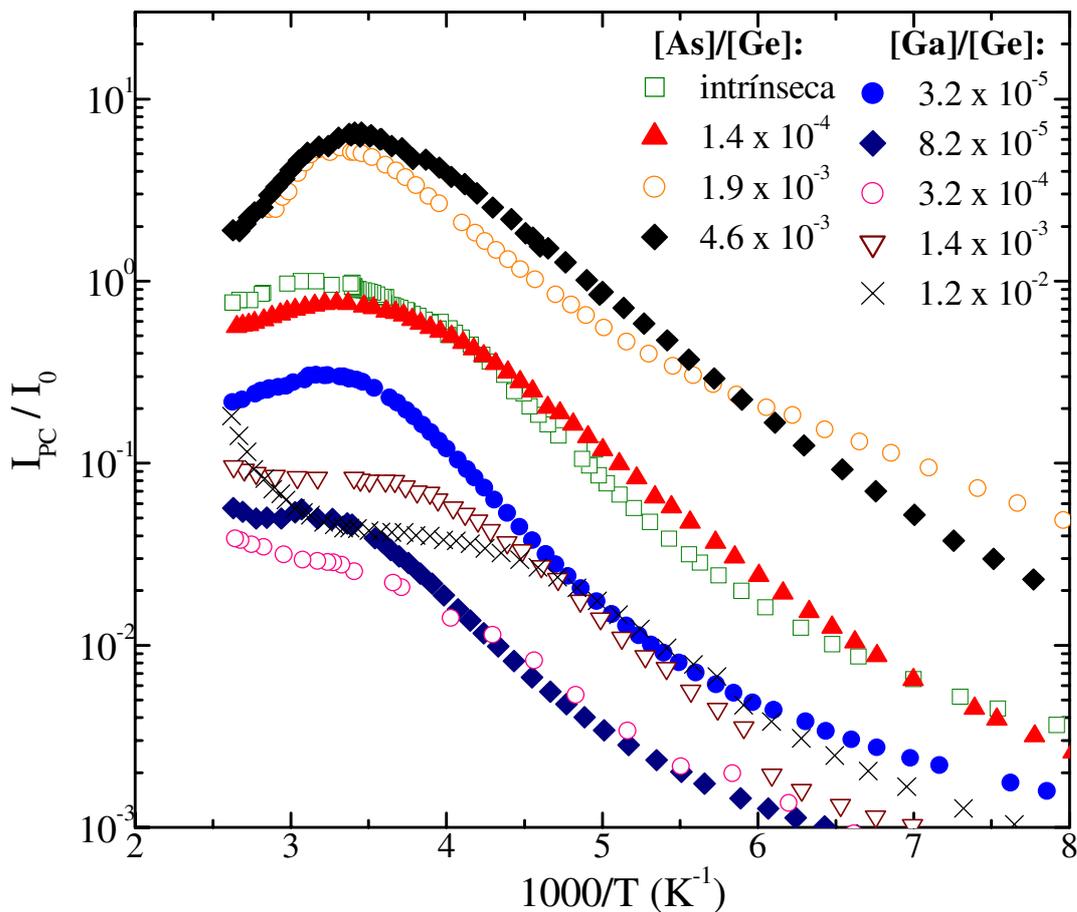


Figura 4.24 – Dependência de  $I_{PC}$  com  $1000/T$  na região de altas temperaturas, para a amostra de a-Ge:H intrínseca e para as amostras das séries de Ga e As.

mar  $T_{TQ}$  das amostras que não apresentam TQ evidente, pois o que se observa é uma quebra na taxa de crescimento de  $I_{PC}$  com T, e não um valor máximo da fotocondutividade nesta região, como acontece nas demais amostras.

### 4.3.3. Medidas de fotocorrente em função da intensidade da luz

A Figura 4.25 mostra a variação do expoente  $\gamma$  com a temperatura e dopagem, nas amostras de a-Ge:H dopadas com As. As medidas foram realizadas sob as mesmas condições experimentais das re-

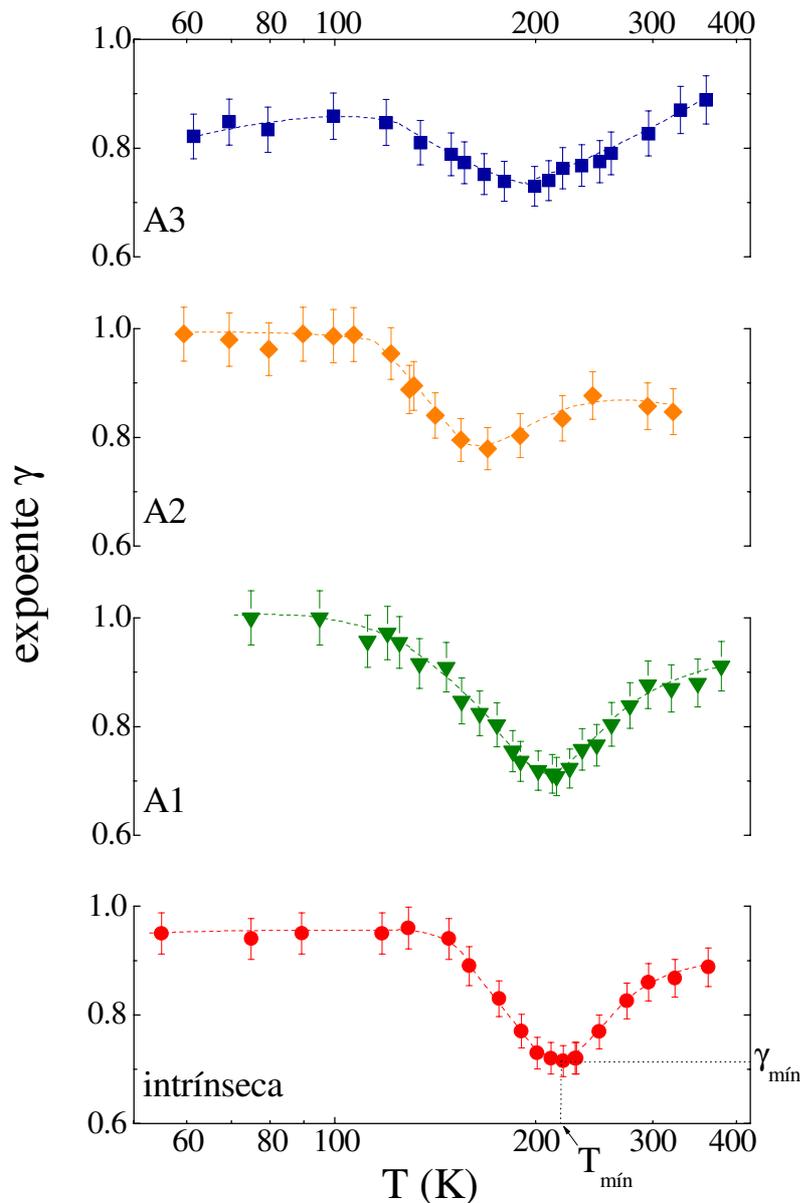


Figura 4.25 – Dependência do expoente  $\gamma$  com a temperatura, para uma amostra de a-Ge:H intrínseca e amostras de a-Ge:H dopadas com As.

alizadas com a amostra intrínseca e com a série de Ga.

Nas duas amostras menos dopadas, foram medidos valores de  $\gamma \approx 1$  tanto em altas, como baixas temperaturas, tal como observamos anteriormente nas amostras da série de Ga (seção 4.2.4), apesar de que  $\gamma$  medido na amostra A2 tende a diminuir para  $T > 250$  K. O valor de  $\gamma_{\text{mín}}$  da amostra menos dopada é de  $(0.70 \pm 0.04)$  ( $\gamma_{\text{mín}} = (0.72 \pm 0.03)$  para a amostra intrínseca), e de  $(0.77 \pm 0.04)$  na amostra A2, ou seja, praticamente não variaram dentro da margem de erro. Na amostra mais dopada,  $\gamma \approx 0.84$  para baixas temperaturas. O valor de  $\gamma_{\text{mín}}$  é de  $(0.73 \pm 0.04)$ , porém o mínimo de  $\gamma$  é menos pronunciado do que nas amostras menos dopadas. Para temperaturas altas,  $\gamma$  aumenta até atingir valores próximos de 0.9.

Com relação à temperatura em que os mínimos em  $\gamma$  ocorrem, nas duas amostras menos dopadas  $T_{\text{mín}}$  desloca-se para temperaturas mais baixas. A amostra mais dopada apresenta novamente um comportamento diferenciado, com  $T_{\text{mín}}$  revertendo a tendência decrescente. Deve-se ressaltar também que com um mínimo menos pronunciado nesta última amostra, a posição de  $T_{\text{mín}}$  torna-se menos evidente.

O comportamento geral de  $\gamma$  para as duas amostras menos dopadas da série de As, conforme se vê na Figura 4.25, aparentemente reforça a interpretação que apresentamos anteriormente para os resultados obtidos na série de Ga na seção 4.2.4. De acordo com nossa explicação, o processo de recombinação está fortemente relacionado com a posição da energia de Fermi sob condições de não-iluminação, porque a separação entre os quase-níveis de Fermi para elétrons e buracos depende da densidade de portadores térmicos na situação de equilíbrio. Se o material é tipo n, que é o caso das amostras dopadas com As, o deslocamento do quase-nível de Fermi para elétrons induzido pela iluminação será menor que a do quase-nível de Fermi para buracos. No caso das amostras dopadas com As, quando a energia de Fermi se desloca em direção à borda da banda de condução, a densidade de elétrons termicamente gerados aumenta e o deslocamento do quase-nível de Fermi para elétrons diminui, acarretando em uma menor quantidade de centros de recombinação. Consequentemente, espera-se que o mecanismo de recombinação bimolecular comece a ser importante a temperaturas mais baixas do que nas amostras com nível de Fermi no equilíbrio mais próximo do meio do pseudo-*gap*, como é o caso da amostra intrínseca e das amostras mais levemente dopadas com As. Deste modo, espera-se também que  $\gamma_{\text{mín}}$  se desloque para temperaturas mais baixas. Este deslocamento de  $T_{\text{mín}}$  para temperaturas mais baixas foi efetivamente observado, conforme se pode notar na Figura 4.25. No entanto, a última das três amostras da série de As (A4) em que foi possível realizar as medidas de fotocondutividade apresenta um deslocamento de  $T_{\text{mín}}$  na direção oposta ao que esperaríamos se nossa interpretação descrita acima estiver cor-

reta. Devemos ressaltar também que esta é a amostra com maior concentração de As dentre as que realizamos medidas de  $\gamma$  em função da temperatura. Esta amostra apresenta densidade de defeitos maior ( $N_D \approx 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) do que a amostra intrínseca e uma energia de ativação da condutividade no escuro de 0.18 eV, ou seja, a energia de Fermi no equilíbrio está muito próxima da borda da banda de condução. Tais características podem ser responsáveis pelo comportamento de  $\gamma$  em função de T nesta amostra, onde obtivemos uma maior predominância de recombinação monomolecular, o que se acentua em altas temperaturas.

Desta maneira, a explicação fenomenológica que apresentamos para o comportamento de  $\gamma$  com a temperatura e a dopagem parece ser coerente com os resultados obtidos com as amostras de a-Ge:H dopadas com Ga e as para as amostras mais levemente dopadas com As. Na Figura 4.26 mostramos a variação de  $\gamma$  com a temperatura para todas as amostras analisadas neste capítulo, onde ficam mais evidentes os deslocamentos de  $\gamma_{\text{mín}}$  e  $T_{\text{mín}}$  discutidos anteriormente.

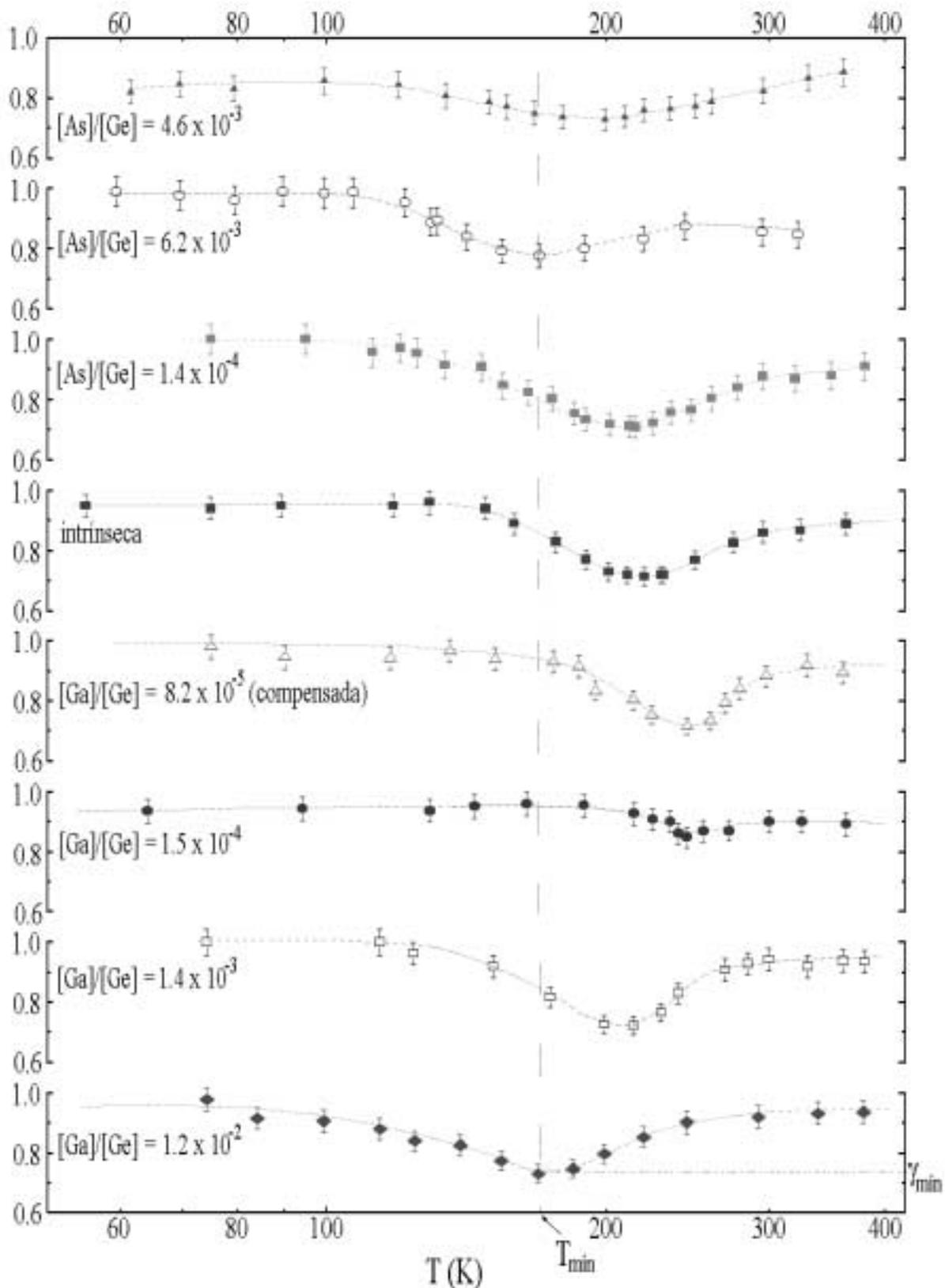


Figura 4.26 - Dependência de  $\gamma$  com T, para uma amostra de a-Ge:H intrínseca e dopadas com Ga e As.

## Referências Bibliográficas

- [1] L. R. Tessler e F. Alvarez, *J. Non-Cryst. Solids* **83**, 1 (1986)
- [2] T. D. Moustakas e G. A. Connell, *J. Appl. Phys.* **47**, 1322 (1976)
- [3] P. D. Persans, A. F. Ruppert e C. B. Roxlo, em *Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors*, ed. por Adler e Fritzsche, 147 (Plenum, NY, 1985)
- [4] F. C. Marques e I. Chambouleyron, em *Proc. 9th Eur. Conf. On Photovoltaic Solar Energy*, ed. por W. Palz, G. T. Wrixon e P. Helm, 1042 (Kluwer, Dordrecht, 1989)
- [5] G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks e Y. Goldstein, *Phys. Rev Lett.* **47**, 1480 (1981)
- [6] A. Scholz, B. Müller, B. Schröder, H. Oechsner e H. Freistedt, *J. Non-Cryst. Solids* **164&166**, 375 (1993)
- [7] G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, F. Rocca, I. Chambouleyron e C.F.O. Graeff, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 5875 (1997)
- [8] H. Fritzsche, M. Q. Tran B.-G. Yoon e D.-Z Chi, *J. Non-Cryst. Solids* **137&138**, 467 (1991)
- [9] J. M. Marshall, R. A. Street, e M. J. Thompson, *Phil. Mag.* **54**, 51 (1986)
- [10] E. Z. Liu, D. Pang, W. Paul e J. H. Chang, em *Mat. Res.Symp. Proc.*, vol 258, ed. por M. Thompson, Y. Hamakawa, P. G. LeComber, A. Madan e E. Schiff, 529 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1992)
- [11] A. Rose, em *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems* (Wiley-Interscience, NY, 1963)
- [12] R.H. Bube, em *Photoconductivity of Solids* (John Wiley & Sons, NY, 1967)
- [13] R. Carius, W. Fuhs e K. Weber, em *Disordered Semiconductors*, ed. por M.A. Kastner, G.A. Thomas e S. R. Ovshinsky, p.369 (Plenum, NY, 1987)
- [14] H. Dersch e L. Schweitzer, *Phil. Mag. B* **50**, 397 (1984)
- [15] C. F. O. Graeff, M. Stutzmann e M. S. Brandt, *Phys. Rev. B* **49**, 11028 (1994)
- [16] E. Birgin, I. Chambouleyron and J. M. Martinez, *J. Comp. Phys.* **151**, 862 (1999)
- [17] F.T. Reis, D. Comedi and I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.* **83**, 353 (1998)
- [18] R. H. Bube and D. Redfield, *J. Appl. Phys.* **66**, 3074 (1989)
- [19] D. Comedi, F.Fajardo and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* **52**, 4974 (1995)
- [20] W. Kusian, H. Pfeleiderer and E. Gunzel, *J. Non-Cryst. Solids* **137&138**, 813 (1991)
- [21] H. Fritzsche, *J. Non-Cryst. Solids* **114**, 1 (1989)
- [22] B. I. Sklosvskii, H. Fritzsche e S. D. Baranovskii, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2989 (1989)
- [23] F. T. Reis, D. Comedi e I. Chambouleyron, *J. Non-Cryst. Solids* **266-269**, 730 (2000)
- [24] R. R. Campomanes, D. Comedi and I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.* **85**, 3108 (1999)

- [25] T. Tiedje, em *Semiconductors and Semimetals*, vol 21C, 207 (Academic Press, Orlando, 1984)
- [26] A. R. Zanatta e I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* **46**, 2119 (1992)
- [27] R. R. Campomanes, tese de doutorado defendida no IFGW/UNICAMP, Campinas, Brasil (1998)
- [28] I. Chambouleyron, D. Comedi, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti e F. Rocca, *Solid State Commun.* **115**, 89 (2000)

## CAPÍTULO 5

### *Conclusões e considerações finais*

Nesta tese apresentamos os resultados obtidos em um estudo sobre a dependência da fotocondutividade com a temperatura em amostras de a-Ge:H intrínsecas e dopadas tipo p, com Ga, e tipo n, com As. Pudemos observar que, além da dependência com T, o comportamento da fotocondutividade apresenta uma dependência importante com a posição do nível de Fermi no equilíbrio.

Através das medidas de fotocondutividade espectral da amostra de a-Ge:H intrínseco pudemos obter a variação da energia de Urbach,  $E_0$ , com a temperatura. Observamos que para  $T < 114\text{K}$ ,  $E_0$  é praticamente constante e igual a  $\sim 59$  meV e que para temperaturas maiores  $E_0$  aumenta linearmente com T, à taxa de  $6.2 \times 10^{-5}$  eV/K. Estes resultados são consistentes com os obtidos em a-Si:H e com medidas de EXAFS realizadas em a-Ge:H, evidenciando a presença de duas contribuições para  $E_0$ , a primeira da desordem estática, ou topológica do material e a segunda da desordem térmica, que se acentua com o aumento de T.

Nossos resultados em medidas de  $I_{PC}$  em função de T para amostras de a-Ge:H intrínseca e dopadas tipo p e tipo n foram inéditos. Pudemos observar a presença de 3 regiões distintas: (a) uma para baixas temperaturas ( $T < 40\text{K}$ ), onde em todas as séries de amostras analisadas  $I_{PC}$  é muito pouco ativada com T, com energias de ativação menores do que 1.5 meV, consistentemente com um mecanismo de transporte por *hopping* entre estados localizados das caudas de banda próximos em distância (*nearest-neighbour hopping*); (b) uma região de temperaturas intermediárias ( $150\text{K} < T < 260\text{K}$ ), onde todas as amostras analisadas apresentam um comportamento ativado de  $I_{PC}$  com T, com energias de ativação entre 102 - 167 meV, compatíveis tanto com um mecanismo de transporte tipo *hopping* entre estados localizados das caudas de banda menos profundos dentro do pseudo-gap do material, como com transporte por estados estendidos próximos das bordas das bandas; (c) e uma região de altas temperaturas ( $T > 260\text{K}$ ), onde se observou a presença de *thermal quenching*, TQ, da fotocondutividade na amostra intrínseca, em todas as amostras da série dopada com As e nas amostras mais levemente dopadas com Ga. Tanto a posição da temperatura de início de TQ ( $T_{TQ}$ ), como sua intensidade variam com a dopagem, de maneira consistente com medidas realizadas em a-Si:H dopado com boro e fósforo. No entanto,  $T_{TQ}$  do a-Ge:H, em torno de 315K, é bem mais alta que  $T_{TQ}$  encontrado no a-Si:H, em torno de 160K. Nossa interpretação para o comportamento de  $I_{PC}$  com T baseou-se num modelo de recombinação que leva em conta a mudança na ocupação dos estados de carga de defeitos,  $D^-$ ,  $D^0$  e  $D^+$ , com o

deslocamento do nível de Fermi no equilíbrio induzido pela dopagem, além da densidade total de defeitos, que é até 2 ordens de grandeza maior no a-Ge:H do que no a-Si:H, da menor mobilidade de deriva dos portadores no a-Ge:H em relação ao a-Si:H, e do comportamento termicamente ativado da mobilidade de deriva dos portadores. Para um maior suporte para este tipo de interpretação, seria interessante realizar medidas da dependência da mobilidade de deriva dos portadores com T em nossas amostras intrínsecas e dopadas, o que nos traria maiores informações sobre os mecanismos de transporte e suas mudanças com a temperatura. Também seria necessário realizar medidas de fotocondutividade dependente do spin (SDPC), para verificarmos o modelo de recombinação utilizado na interpretação da existência de TQ em a-Ge:H, conforme já verificado em a-Si:H. Fizemos uma tentativa de realizar o segundo tipo de medida, no entanto nos deparamos com problemas de sensibilidade do sistema experimental para detectar as baixíssimas intensidades do sinal de SDPC em a-Ge:H e não tivemos tempo hábil nesta tese para seguir nesta direção.

Os resultados de medidas de  $I_{PC}$  em função da intensidade da luz, variando a temperatura, foram os primeiros reportados na literatura em a-Ge:H. Apesar de se ter observado um mínimo na dependência do expoente  $\gamma$  da fotocondutividade ( $I_{PC} \propto F^\gamma$ ) em medidas deste tipo reportadas em a-Si:H, a interpretação dos resultados foi superficial e não há estudos teóricos neste assunto. Nossa proposta de explicação é fenomenológica e leva em conta que a presença de  $\gamma_{\min}$  e  $T_{\min}$  é a consequência de uma competição entre uma mobilidade de deriva de portadores ativada termicamente, e as variações na densidade de centros de recombinação resultantes da dopagem e da mudança de temperatura. Queremos ressaltar que estes resultados dizem respeito a medidas realizadas em condições experimentais particulares, ou seja, uma faixa de intensidade de iluminação relativamente baixa e estreita, entre  $8 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16}$  fótons/cm<sup>2</sup>/s. Estamos cientes de que restam muitos detalhes a serem compreendidos. Fizemos uma tentativa no sentido de obter um programa de simulação numérica da dependência da fotocondutividade com a temperatura, porém há uma falta de parâmetros experimentais em a-Ge:H na literatura, necessários para este tipo de estudo, além da indisponibilidade de trabalhos teóricos que levem em conta as dependências da fotocondutividade com a intensidade da luz quando há variação da temperatura. Desta maneira, não nos foi possível ir adiante com este tipo de estudo quantitativo durante o período desta tese. No entanto cremos que este estudo seria muito importante para ajudar na compreensão do comportamento da fotocondutividade com a mudança de temperatura, levando em conta as variações induzidas pela dopagem.