

*Este exemplar corresponde à redação final da tese
de doutorado defendida pelo Antonio Ricardo Zanatta
e aprovada pela comissão julgadora*

[Assinatura]
9 de junho de 1995

Nitrogênio em Semicondutores Amorfos

X **Antonio Ricardo Zanatta**

Impl.

X
Orientador: Prof. Ivan Chambouleyron

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

Campinas, Maio de 1995.



INSTITUTO DE FÍSICA
GLEB WATAGHIN

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DE
ANTONIO RICARDO ZANATTA

DATA: 08 / 05 / 95

BANCA EXAMINADORA:

- Prof. Dr. Ivan Emilio Chambouleyron (Orientador)

- Prof. Dr. Adalberto Fazzio

- Prof. Dr. Roy Edward Bruns

- Prof. Dr. Fernando Cerdeira

- Prof. Dr. Douglas Soares Galvão

Aos meus pais.

Agradecimentos

Ao Prof. Ivan Chambouleyron pela amizade, dedicação e interesse apresentados ao longo da elaboração deste trabalho;

Aos demais professores do Grupo de Conversão Fotovoltáica: Prof. Fernando Alvarez, Prof. Francisco Marques, Prof. Leandro Tessler e Prof. David Comedi pela amizade e pelas variadas e inúmeras discussões;

Ao Prof. Florestano Evangelisti (Università di Roma- Itália), bem como a todo o seu Grupo, pela acolhida durante minha permanência em Roma;

Aos professores Paulo Santos (MPI- Alemanha), Celso Davanzo (IQ- UNICAMP), Peter Shulz (DFESCM- UNICAMP) e, George Kleiman, Richard Landers e Sandra Castro do Grupo de Física de Superfícies (DFA- UNICAMP) pelas discussões;

Aos amigos e colegas de trabalho Carlos Graeff, Fábio Fajardo, Marcelo Mulato, Johnny Vilcarromero, Ricardo Campomanes, Cristiana Magalhães, Carla Bittencourt, Pablo Rovira e Jorge Urdanivia;

Ao Prof. Fernando L. Freire Jr da PUC-RJ pelas medidas de NRA (*Nuclear Reaction Analysis*);

Aos técnicos do Grupo de Conversão Fotovoltáica Maria Izabel e Carlos Piacenti pelo suporte técnico;

A Cláudia dos Reis pelos trabalhos de secretaria;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), ao *International Centre for Theoretical Physics* (ICTP) e ao CNPq pelo apoio financeiro;

À minha família pelo apoio constante e por terem tornado este trabalho possível;

Enfim, agradeço a todos que, de alguma forma, tenham colaborado para a realização deste trabalho e para a minha formação acadêmica.

Muito Obrigado!

RESUMO

Neste trabalho estão contidas informações experimentais relativas aos efeitos causados, nas propriedades opto-eletrônicas, pela introdução de nitrogênio em semicondutores amorfos à base de silício e de germânio. Segundo este estudo, tanto a presença de átomos nitrogênio, quanto a sua respectiva concentração (conforme determinada por meio de reações nucleares), são responsáveis por importantes modificações em várias das propriedades opto-eletrônicas, bem como características estruturais, dos mencionados semicondutores. Em linhas gerais, a presença de nitrogênio a baixas concentrações atua como uma impureza doadora nas versões hidrogenadas do a-Si e do a-Ge; a altas concentrações, no entanto, grandes mudanças nas propriedades opto-eletrônicas e estruturais são observadas. Todas as amostras foram depositadas, sob a forma de filmes finos, através da técnica de *rf reactive sputtering* em atmosferas controladas de $\text{Ar}+(\text{H}_2)+\text{N}_2$. Diferentes técnicas de espectroscopia (absorção óptica nas regiões de visível e infra-vermelho, espalhamento Raman e estudos de fotoemissão) foram empregadas para a análise das principais propriedades ópticas e eletrônicas destes semicondutores; segundo suas respectivas concentrações de nitrogênio. Uma atenção especial foi dedicada às caracterizações eletrônicas incluindo medidas de transporte (condutividade no escuro em função da temperatura) e estudos de fotoemissão através de espectroscopia de elétrons excitados por fótons com energias típicas de raios-x moles e ultra-violeta (XPS e UPS, respectivamente).

ABSTRACT

This work presents experimental data referring to the effects resulting from the introduction of nitrogen into amorphous silicon and germanium. All the samples studied in this work were deposited as thin films using the *rf reactive sputtering* technique in highly controlled $\text{Ar}+(\text{H}_2)+\text{N}_2$ gaseous atmospheres. It is shown that either the nitrogen presence and its content (as determined from nuclear reaction analysis measurements) are responsible for profound changes in several opto-electronic properties as well in the structure of the mentioned semiconductors. Roughly, nitrogen at low concentration levels acts as a donor-like impurity in both hydrogenated a-Si and a-Ge. High nitrogen contents, on the other hand, induce significant modifications in their optical band-gap and network structure. Different spectroscopic methods (optical absorption, infra-red, Raman scattering and photoemission) were employed to analyze the main optical and electronic properties of these nitrogen containing semiconductors. Special emphasis was devoted to the electronic characterization, including transport measurements (*dc* dark conductivity as a function of temperature) and photoemission studies by means of x-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopies (XPS and UPS, respectively).

Este trabalho de Tese deu suporte científico, total ou parcial, às seguintes publicações e/ou trabalhos em fase de publicação (redação):

- "Local electronegativity and chemical shift in Si and Ge based molecules and alloys",
A.R. Zanatta and I. Chambouleyron,
Solid State Communications **95**, 207 (1995).
- "Study of amorphous germanium-nitrogen alloys through XPS and XAES",
A.R. Zanatta, R. Landers, S. de Castro, G.G. Kleiman, I. Chambouleyron and M.L. Grilli,
Applied Physics Letters **66**, 1258 (1995).
- "Photoelectron spectroscopy of core-levels using HeII (40.8eV) excitation",
D. Comedi, A.R. Zanatta, F. Alvarez and I. Chambouleyron,
Journal of Vacuum Science and Technology (aceito para publicação, Março/1995).
- "The perspectives of hydrogenated amorphous germanium as an electronic material",
I. Chambouleyron, C.F.O. Graeff, A.R. Zanatta, F. Fajardo, M. Mulato, R. Campomanes, D. Comedi and F.C. Marques,
Physica Status Solidi (b) (aceito para publicação, Abril/1995).
- "Photoconductivity of intrinsic and N-doped a-Ge:H thin films",
G. Marciano, A.R. Zanatta and I. Chambouleyron,
Journal of Applied Physics **75**, 4662 (1994).
- "Nitrogen doping in amorphous semiconductors",
A.R. Zanatta and I. Chambouleyron,
Brazilian Journal of Physics **24**, 434 (1994).
- "Infrared absorption and composition of amorphous germanium-nitrogen alloys",
A.R. Zanatta, F.L. Freire Jr and I. Chambouleyron,
Journal of Physics: Condensed Matter **5**, S33, A313 (1993).
- "Nitrogen in the a-Ge network: from high dilution to the alloy phase",
A.R. Zanatta and I. Chambouleyron,
Physical Review B **48**, 4560 (1993).

- "On the doping efficiency of nitrogen in hydrogenated amorphous germanium",
I. Chambouleyron and A.R. Zanatta,
Applied Physics Letters **62**, 58 (1993).
- "Nitrogen doping in a-Ge:H films",
A.R. Zanatta and I. Chambouleyron,
Proc. 11th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Eds. L. Guimarães, W. Palz, C. de Reyff, H. Kiess and P. Helm, (Harwood, 1993), pg. 629.

Trabalhos em fase de redação:

- "Structural properties of amorphous germanium-nitrogen alloys",
A.R. Zanatta, I. Chambouleyron and P.V. Santos.
- "Bond distribution and structure of amorphous germanium-nitrogen alloys",
A.R. Zanatta and I. Chambouleyron.
- "Absorption edge, band tails and disorder of amorphous semiconductors",
A.R. Zanatta and I. Chambouleyron.
- "Hydrogenated a-Si and a-Ge thin films deposited by the rf sputtering technique",
A.R. Zanatta, F. Fajardo, M. Mulato and I. Chambouleyron.

Índice

Capítulo 1

Introdução	pg. 01
Referências- Capítulo 1	pg. 03

Capítulo 2

Semicondutores Amorfos	
2.I. Introdução- <i>Considerações Gerais</i>	pg. 04
2.II. Formação de Filmes Finos- <i>Conceitos Gerais</i>	pg. 09
2.III. Métodos e Condições de Deposição de Filmes Finos	pg. 10
2.IV. A Importância do Hidrogênio ✓	pg. 14
2.V. Resumo	pg. 15
Referências- Capítulo 2	pg. 16

Capítulo 3

Propriedades Ópticas	
3.I. Introdução- <i>Espectroscopia de Absorção</i>	pg. 18
3.II. Espectroscopia NIR-VIS e PDS- <i>Princípios Gerais</i>	pg. 19
3.III. Método de Tauc	pg. 22
3.IV. Características Opto-Eletrônicas ✓	pg. 24
3.V. Resumo	pg. 26
Referências- Capítulo 3	pg. 27

Capítulo 4

Propriedades Estruturais	
4.I. Introdução	pg. 28
4.II. Ligas Amorfas de a-GeN	
A. <i>Principais Características</i>	pg. 32
B. <i>Espectroscopia de IR</i>	pg. 33
C. <i>Desordem</i>	pg. 38
D. <i>Transferência de Carga</i>	pg. 41
4.III. Considerações Finais	pg. 42
Referências- Capítulo 4	pg. 45

Capítulo 5

Propriedades de Transporte

5.I. Introdução- Considerações Gerais	pg. 48
5.II. Transporte em Semicondutores Amorfos	
<i>A. Condutividade no Escuro em Função da Temperatura</i>	
<i>Principais Conceitos e Detalhes Experimentais</i>	pg. 51
<i>B. Mecanismos de Transporte</i>	pg. 53
<i>B.1. Transporte Termicamente Ativado entre Estados Estendidos (ESC)</i>	pg. 55
<i>B.2. Transporte Termicamente Ativado Assitido por Fônons (NNH)</i>	pg. 56
<i>B.3. Transporte por Hopping em Torno do Nível de Fermi (VRH)</i>	pg. 57
<i>C. Dopagem</i>	pg. 59
5.III. Apresentação e Discussão de Resultados	
<i>Filmes de a-Si:H Dopados com Nitrogênio</i>	pg. 60
5.IV. Defeitos e Eficiência de Dopagem- Princípios Gerais	pg. 64
5.V. Considerações Finais	pg. 68
Referências- Capítulo 5	pg. 70

Capítulo 6

Espectroscopia de Fotoemissão

6.I. Introdução- Considerações Gerais	pg. 72
6.II. Análise de Aspectos Químicos Locais	pg. 76
6.III. Análise por XPS	
<i>A. Detalhes Experimentais e Análise de Dados- Ligas de a-GeN</i>	pg. 79
<i>B. Discussão de Resultados (XPS)- Ligas de a-GeN</i>	pg. 83
6.IV. Análise por UPS	
<i>A. Detalhes Experimentais- Ligas de a-GeN</i>	pg. 92
<i>B. Discussão de Resultados (UPS)- Ligas de a-GeN</i>	pg. 96
6.V. Considerações Finais	pg. 100
Referências- Capítulo 6	pg. 102

Capítulo 7

Comentários Finais	pg. 104
---------------------------	---------

Capítulo 2

Fig. 2.1- Tipos de Desordem em Semicondutores	pg. 05
Fig. 2.2- Distribuição de Estados nos Semicondutores Amorfos	pg. 06
Fig. 2.3- Gaps Ópticos e Aplicações nos Semicondutores Amorfos	pg. 08
Fig. 2.4- Estágios do Processo de Deposição de Filmes Finos	pg. 10
Fig. 2.5- Diagramas Esquemáticos: CVD & PVD	pg. 11
Fig. 2.6- Microscopia Óptica em a-Si:(H) ✓	pg. 13
Fig. 2.7- Incorporação de Hidrogênio em Redes Amorfas	pg. 15

Capítulo 3

Fig. 3.1- Diagramas Esquemáticos: Espectroscopias NIR-VIS e PDS	pg. 19
Fig. 3.2- $\alpha(E)$ vs E para a-Si:H e a-Ge:H	pg. 21
Fig. 3.3- $(\alpha n E)^{1/2}$ vs E para a série de ligas de a-GeN	pg. 23
Fig. 3.4- E_{04} vs $[H]$ para a-Si:H e a-Ge:H	pg. 25
Fig. 3.5- E_{Tauc} vs $[N]$ para as ligas de a-GeN e a-SiN	pg. 25

Capítulo 4

Fig. 4.1- Diagrama com Frequências de Vibração para o a-Si e o a-Ge	pg. 30
Fig. 4.2- $[N]$ vs P_{N_2} para filmes de a-Si:H(N), a-GeN e a-Ge:H(N)	pg. 32
Fig. 4.3- E_{04} , E_{Tauc} e $B^{1/2}$ vs $[N]$ para as ligas de a-GeN	pg. 33
Fig. 4.4- $\alpha(\omega)$ vs ω , Bandas de Absorção no IR	pg. 34
Fig. 4.5- Deconvolução de Bandas de Absorção no IR	pg. 34
Fig. 4.6- α_{breath} , α_{sst} e α_{ast} vs $[N]$	pg. 36
Fig. 4.7- Ambientes Atômicos para ω_{ast} , ω_{ast1} e ω_{ast2}	pg. 37
Fig. 4.8- $[N]$ vs Área Integrada do modo <i>stretching</i> assimétrico	pg. 38
Fig. 4.9- E_0 vs $[N]$ para as ligas de a-GeN	pg. 39
Fig. 4.10- $\Delta\sigma_{TO*}$ vs E_0 para as ligas de a-GeN	pg. 40
Fig. 4.11- E_0 vs $B^{1/2}$ para várias ligas à base de a-Ge	pg. 40
Fig. 4.12- ω_{IR} & ω_{Raman} vs E_{04} para as ligas de a-GeN	pg. 42
Fig. 4.13- E_0 vs $B^{1/2}$ para as ligas de a-SiN e a-GeN	pg. 44

Capítulo 5

Fig. 5.1- Níveis de Energia encontrados em c-Si	pg. 49
Fig. 5.2- Mecanismos de Transporte nos Semicondutores Amorfos	pg. 54
Fig. 5.3- σ_{dark} vs $10^3/T$ e σ_{dark} vs $T^{-1/4}$ para a-Ge e a-Ge:H	pg. 55
Fig. 5.4- σ_{dark} vs $10^3/T$ e σ_{dark} vs $T^{-1/4}$ para a-Ge:H dopado com N	pg. 56
Fig. 5.5- σ_{dark} vs $T^{-1/4}$ para as ligas de a-GeN	pg. 58
Fig. 5.6- σ_{dark} vs $10^3/T$ para a-Si:H e a-Ge:H dopados com N	pg. 61
Fig. 5.7- E_a e σ_{300K} vs [N] para a-Si:H(N) e a-Ge:H(N)	pg. 62
Fig. 5.8- σ_{300K} vs E_a para amostras de a-Si:H dopadas com N	pg. 63
Fig. 5.9- Diagrama Esquemático- Mecanismo de Dopagem no a-Si:H(P)	pg. 65
Fig. 5.10- E_0 vs [N] para a-Si:H(N) e a-Ge:H(N)	pg. 66
Fig. 5.11- η_{Total} vs [N] para a-Si:H(P), a-Ge:H(P) e a-Ge:H(N)	pg. 67
Fig. 5.12- Diagrama Esquemático- Possíveis Níveis no a-Si:H(N)	pg. 69

Capítulo 6

Fig. 6.1- Espectro de XPS para amostra de a-GeN	pg. 76
Fig. 6.2- Níveis de Caróço Ge 3d para c-Ge, a-Ge, a-GeN e a-GeO _n	pg. 77
Fig. 6.3- Diagrama Esquemático- Equipamento de XPS	pg. 80
Fig. 6.4- Níveis de Caróço Ge 3d para amostras de a-GeN+óxido	pg. 81
Fig. 6.5- Deconvolução dos Níveis de Caróço do a-GeN+óxido	pg. 82
Fig. 6.6- Deslocamento Químico vs Eletronegatividade	pg. 85
Fig. 6.7- Deslocamento Químico por Ligação vs Eletronegatividade	pg. 86
Fig. 6.8- Distribuição de Ligações Ge-N vs [N]	pg. 90
Fig. 6.9- E_B & FWHM vs [N] para a-SiN e a-GeN	pg. 91
Fig. 6.10- Diagrama Esquemático- Equipamento de UPS	pg. 93
Fig. 6.11- Remoção de óxido através de <i>sputtering</i> (a-Si & a-Ge)	pg. 94
Fig. 6.12- Níveis de Caróço Ge 3d obtidos por UPS	pg. 95
Fig. 6.13- Comportamento do VBM vs [N] nas ligas de a-GeN	pg. 97
Fig. 6.14- E_C , E_F e E_V vs [N] para ligas de a-SiN e a-GeN	pg. 99

CAPÍTULO 1

Introdução

Muitas das pesquisas dedicadas aos semicondutores amorfos estão voltadas para o entendimento de como, ou sob de que forma, a presença de desordem determina várias de suas propriedades [1]-[7]. Durante muito tempo pensou-se que os semicondutores amorfos fossem meras "extensões" de seus similares cristalinos, exceto pela existência de uma disposição atômica irregular, a qual, por sua vez, seria a responsável direta por várias das suas características peculiares. Investigações mais detalhadas, no entanto, indicaram que este tipo de consideração não era dos mais apropriados para a descrição destes sistemas. A desordem estrutural, de fato, resulta em estados localizados, os quais determinam muitos dos fenômenos ópticos e de transporte, únicos nos semicondutores amorfos. A introdução de hidrogênio também exerce um papel de destaque no campo dos amorfos. É através da ação dos átomos de hidrogênio que muitos destes semicondutores passam a apresentar características hábeis para algum tipo de aplicação eletrônica. Na realidade, é a ação combinada da desordem estrutural e da presença de hidrogênio nos semicondutores amorfos que dá origem a propriedades completamente novas em comparação ao caso cristalino. O que, diga-se de passagem, é extremamente interessante quanto às perspectivas de aplicações tecnológicas. Ainda com relação às vantagens envolvendo os semicondutores amorfos, vale a pena lembrar que os mesmos envolvem uma tecnologia barata e aplicável a grandes áreas [2], [5]-[7]. Com esta finalidade, no entanto, uma etapa de importância refere-se ao entendimento e controle de muitas das propriedades desta classe de materiais. As quais são extremamente susceptíveis ao método e condições de deposição, bem como à introdução de novas espécies atômicas.

Sob este contexto, insere-se o presente trabalho. Ou seja, buscando por mais informações que possam ser úteis à compreensão dos semicondutores amorfos. Mais especificamente, à medida que átomos de nitrogênio são introduzidos na estrutura dos mesmos.

Neste manuscrito procurou-se separar as principais informações em capítulos individuais. Os conceitos básicos relacionados aos semicondutores amorfos, à formação de filmes finos e à importância do hidrogênio nas propriedades finais deste grupo de materiais estão contidos no Capítulo 2. No Capítulo 3 são discutidas algumas das propriedades ópticas (*gap* óptico e características eletrônicas) destes semicondutores, através da utilização de espectroscopia de absorção óptica e por deflexão térmica. As propriedades estruturais das ligas amorfas de germânio-nitrogênio (a-GeN) são apresentadas e discutidas ao longo do Capítulo 4. Neste Capítulo, através das técnicas de espectroscopia de infra-vermelho e de espalhamento Raman, foram explorados os diferentes modos vibracionais envolvendo átomos de Ge e de N, a desordem induzida pela presença do N e fenômenos de transferência de carga. O Capítulo 5 inicia-se por uma discussão detalhada do problema associado à presença de N nos semicondutores em geral (tanto cristalinos quanto amorfos); segue-se uma breve introdução aos fenômenos de transporte nos semicondutores amorfos e, por fim, discute-se detalhadamente a dopagem no a-Si:H e no a-Ge:H utilizando-se como impureza átomos de nitrogênio. O Capítulo 6 é dedicado às análises de fotoemissão, mais especificamente utilizando-se as técnicas de XPS (*x-ray photoelectron spectroscopy*) e UPS (*ultraviolet photoelectron spectroscopy*). Por meio deste tipo de estudo tem-se acesso às informações relativas aos estados eletrônicos dos semicondutores considerados ou, em outras palavras, foram estudados os níveis de caroço Ge 3d e os estados eletrônicos do topo da banda de valência e posição do nível de Fermi, em função da concentração de nitrogênio.

REFERÊNCIAS

Capítulo 2

- [1]. N.F. Mott and E.A. Davis in *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, (Clarendon Press, 1979).
- [2]. *Non-Crystalline Semiconductors*, Vol. I, II, & III, Ed. M. Pollak (CRC Press, 1987).
- [3]. *Electronic and Structural Properties Amorphous Semiconductors*, Eds. P.G. LeComber and J. Mort, (Academic Press, 1973).
- [4]. *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I & II*, Topics in Applied Physics, Vol 55 & 56, Eds. J.D. Joannopoulos and G. Lucovsky, (Springer, 1984).
- [5]. A. Madan and M.P. Shaw in *The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors*, (Academic Press, 1988).
- [6]. R.A. Street in *Hydrogenated Amorphous Silicon*, (Cambridge Univ. Press, 1991).
- [7]. M. Stutzmann in *Amorphous Semiconductors*, não publicado.

2.1. Introdução

Considerações Gerais

Um cristal infinito ideal é caracterizado pela disposição regular dos átomos ao longo de sua rede. Dois aspectos relativos a este tipo de ordem podem ser destacados: as chamadas ordem de curto alcance SRO (*short range order*) e a ordem de longo alcance LRO (*long range order*). Por ordem de curto alcance entende-se o arranjo regular dos átomos na vizinhança imediata de um átomo considerado. A grosso modo, a ordem de curto alcance determina o campo eletrostático no qual os átomos encontram-se sendo, portanto, responsável por várias das propriedades apresentadas pelo material em questão. A ordem de longo alcance, por sua vez, está associada à existência da periodicidade estrita (também chamada de invariância translacional) ao longo da estrutura do material. Sob o ponto de vista teórico, a ordem de longo alcance é vital para o cálculo de bandas através da utilização do Teorema de Bloch. Deve-se notar, contudo, que a ordem de longo alcance não é a responsável exclusiva por várias das propriedades físicas dos sólidos [1], [2]. A idéia de uma rede atômica infinita e não perturbada é apenas uma idealização extremamente útil para o cálculo das funções de onda de elétrons e de buracos quando na determinação da estrutura de bandas e das propriedades de estado sólido. Na realidade, as estruturas cristalinas sempre apresentam algum tipo de perturbação, seja ela devido à extensão finita do cristal, por excitações elementares ou por imperfeições na rede. Sob este contexto, a presença de desordem na estrutura atômica é um dos principais aspectos que distingue os materiais amorfos dos cristalinos e, diga-se de passagem, é de particular importância no tratamento teórico destes semicondutores. No entanto, a ausência de uma estrutura ordenada nos semicondutores amorfos torna necessário o emprego de outros

tipos de aproximação para o tratamento teórico. Convém salientar que, embora amorfo, tais semicondutores apresentam estruturas com ordem química local ou SRO. Sendo assim, cálculos *ab initio* são largamente empregados no estudo deste tipo de materiais [3], a configuração atômica sendo descrita por meio de macromoléculas (denominadas redes de Bethe [4]).

Na Figura 2.1 têm-se representados alguns tipos de estrutura atômica e respectivas denominações quanto à desordem.

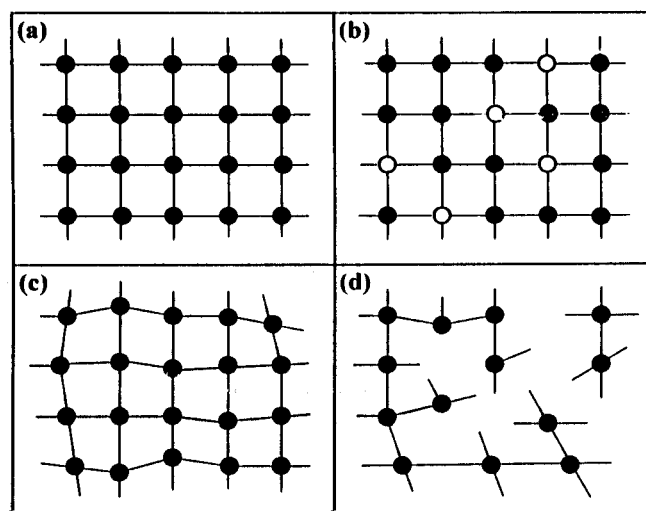


Figura 2.1- Representação esquemática, em duas dimensões, de alguns tipos de estrutura atômica: (a) rede perfeitamente ordenada (caso cristalino); (b) desordem composicional, devido à presença de átomos diferentes na mesma rede; (c) desordem espacial ou posicional, em função de distorções na rede e; (d) desordem topológica onde, em analogia ao caso de desordem espacial há ainda a presença de átomos com diferentes coordenações e/ou ligações pendentes (também chamadas de *dangling bonds*).

A presença de desordem nos semicondutores amorfos é ainda responsável por várias outras características de extrema importância nas propriedades opto-eletrônicas destes materiais. Como se sabe, uma propriedade fundamental dos semicondutores ou isolantes é a presença de um *gap* ou separação energética entre os estados ocupados da banda de valência e os estados vazios da banda de condução. Segundo a teoria de elétrons livres, este *gap* é uma consequência da periodicidade da rede cristalina. Este tipo de consideração, no entanto, gerou grandes debates no passado já que os semicondutores amorfos, apesar da ausência de ordem de longo alcance, apresentavam um *gap* (melhor denominado de *gap* de mobilidade). Investigações posteriores elucidaram este fato

levando-se em conta que o *gap* nos semicondutores pode ser equivalentemente descrito pela separação entre os estados ligantes e anti-ligantes relativos às ligações covalentes, por exemplo. Em outras palavras, a disposição das bandas de valência e de condução num semicondutor estão fortemente influenciadas pela ordem de curto alcance, que é a mesma tanto no caso cristalino quanto no caso amorfo. Discussões detalhadas a este respeito podem ser encontradas em [5] e em [6]. Resumidamente, os três principais aspectos dos semicondutores amorfos são: a presença da ordem de curto alcance, a ausência de invariância translacional e a existência de defeitos de coordenação. A presença da ordem de curto alcance resulta em estruturas eletrônicas bastante semelhantes entre amorfos e cristais. As bem definidas e íngremes bordas das bandas de valência e de condução no caso cristalino são, no entanto, substituídas por caudas alargadas e estados dentro do *gap* em consequência da presença da chamada desordem topológica no caso amorfo (ver Figura 2.2).

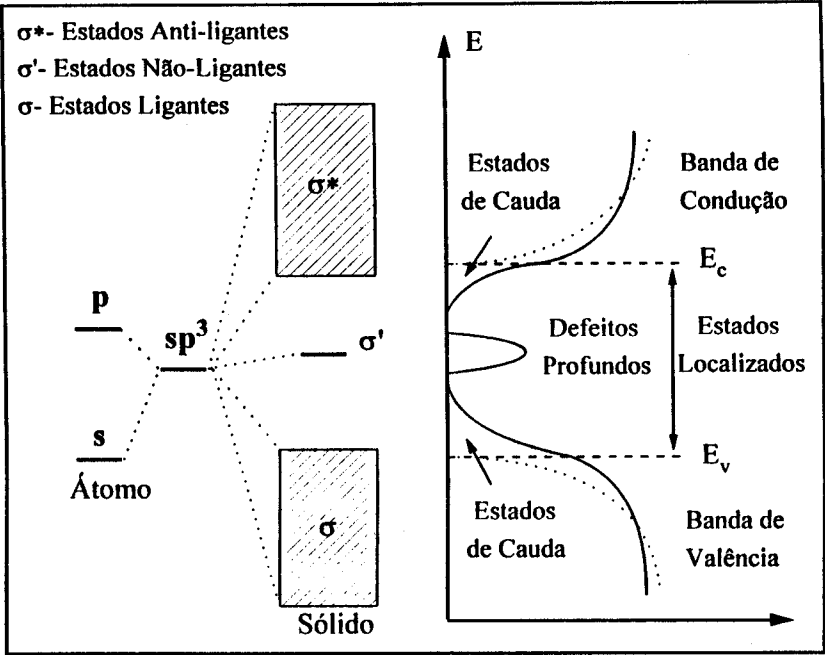


Figura 2.2- Visão artística da distribuição de estados num semicondutor. À esquerda estão representados os níveis de energia associados a um átomo de coordenação tetraédrica quando isolado (orbitais tipo *s* e *p*), quando sob a forma híbrida *sp*³ e a correspondente formação de bandas no caso do sólido. À direita, têm-se a representação esquemática da distribuição destes estados de energia: as linhas cheias correspondem ao caso amorfo (estados estendidos, estados de cauda e defeitos profundos) e as linhas pontilhadas ao caso cristalino (apenas estados estendidos). *E_c* e *E_v* são conhecidos por bordas de mobilidade no caso dos semicondutores amorfos.

Tanto os defeitos profundos quanto os estados de cauda também chamados de *dangling bonds* e de *band tails*, respectivamente, correspondem a estados localizados e são de grande importância nas propriedades opto-eletrônicas destes semicondutores. Os estados eletrônicos nos semicondutores amorfos são, então, compostos por estados estendidos (as bandas de valência e de condução) e por estados localizados (envolvendo defeitos profundos e estados de cauda), conforme pode ser apreciado na Figura 2.2. Outro aspecto importante com relação à ausência de ordem de longo alcance é o fato de o vetor de onda k não ser um número quântico significativo para a representação destes materiais e, portanto, não exibir propriedade alguma de conservação. Como consequências diretas temos que: (1) as bandas de energia não mais são descritas por relações de dispersão do tipo $E-k$, mas sim através da distribuição de estados $N(E)$; (2) as regras de seleção de conservação de momento não se aplicam às transições ópticas, em consequência, transições ópticas ocorrem entre estados que apresentam superposição de funções de onda no espaço real e; (3) a desordem reduz significativamente a mobilidade dos portadores em função do espalhamento dos mesmos e do caráter localizado das funções de onda. Maiores detalhes podem ser encontrados nas referências [7], [8] e [9], por exemplo.

Muito embora as "limitações" impostas ao tratamento teórico dos semicondutores amorfos, convém lembrar que os mesmos são de grande interesse tanto acadêmico quanto tecnológico. Sob o ponto de vista teórico, os semicondutores amorfos representam um desafio e, ao mesmo tempo, uma fonte de novas informações. Quanto aos interesses comerciais, nos últimos anos, o desenvolvimento de novos materiais com aplicações tecnológicas imediatas e convenientes têm sido um tanto quanto limitados. Além dos aspectos econômicos envolvidos, estes novos materiais devem se caracterizar por novas propriedades e/ou atributos não presentes em outros. Neste contexto os semicondutores amorfos apresentam consideráveis atrativos, dentre os quais: envolvem um tecnologia bastante conveniente em termos econômicos; podem ser depositados, em princípio, sob qualquer tipo de substrato (de baixo ponto de fusão e/ou flexíveis, por exemplo); dado o seu caráter amorfo, podem absorver mais radiação sob a forma de filmes finos; ao contrário do c-Si podem ser processados e utilizados sob a forma de grandes áreas (interesses voltados para a conversão fotovoltaica e para a construção de telas planas, por exemplo); etc. São também, de extrema versatilidade quanto às características opto-eletrônicas. Em outras palavras, dependendo de sua composição e/ou forma de obtenção podem combinar propriedades bastante diversas tais como *gap* óptico (Figura 2.3), número e mobilidade de portadores, densidade de defeitos, etc.

Na Figura 2.3 tem-se representados alguns dos semicondutores amorfos mais comumente estudados bem como seus respectivos *gaps* ópticos, dependendo da concentração relativa das espécies constituintes.

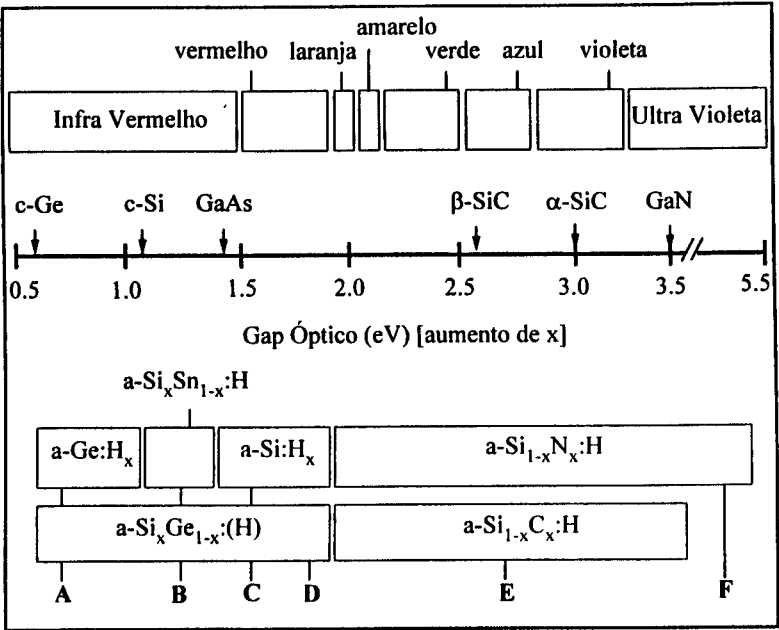


Figura 2.3- Representação esquemática dos *gaps* ópticos (E_g) usualmente obtidos em alguns semicondutores amorfos, dependendo da concentração relativa das espécies envolvidas. Têm-se representados também os valores correspondentes a alguns semicondutores cristalinos. As legendas utilizadas correspondem às possíveis utilizações deste tipo de materiais: **A, B, C, D**- dispositivos eletro-ópticos baseados na absorção de comprimentos de onda longos (fotossensores, detetores de infra vermelho, células solares multi-*gap*, etc.), camadas ativas na confecção de transistores de filmes finos (TFT), etc.; **E, F**- camadas isolantes ou de passivação em dispositivos de filmes finos (TFT, células solares, por exemplo), janelas ópticas, etc. Alguns valores relativos aos materiais baseados no germânio amorfo: $a\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{:H}$ [$E_g \approx 0.5 \rightarrow 1.1$ eV]; $a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ [$E_g \approx 1.0 \rightarrow 1.3$ eV] e $a\text{-Ge}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ [$E_g \approx 1.1 \rightarrow 3.5$ eV].

Considerando-se o grande intervalo de energias (≈ 5 eV, partes do infra vermelho e ultra violeta e toda a faixa do visível) experimentado por este tipo de material e, também levando-se em conta a possibilidade de construção de dispositivos de grandes áreas, os semicondutores amorfos são de extrema importância e interesse no campo fotovoltaico. Muitos dos recentes avanços nesta área podem ser encontrados em várias revistas voltadas para a ciência e tecnologia dos materiais amorfos [10].

2.II. Formação de Filmes Finos

Conceitos Gerais

Conforme mencionado ao longo das seções anteriores, os semicondutores amorfos caracterizam-se pela presença de uma estrutura atômica irregular. Isto em parte, está associado aos processos de obtenção deste tipo de material. Geralmente, a condensação rápida a partir da fase de vapor (fazendo com que os átomos fiquem "congelados" tão logo cheguem ao substrato) é a forma mais empregada. Várias são as diferentes técnicas pelas quais os semicondutores amorfos, sob a forma de filmes finos ($\approx \mu\text{m}$), podem ser obtidos. Vários e de grande complexidade são, também, os fenômenos físicos/químicos envolvidos durante a deposição destes chamados filmes finos. Entre as técnicas de maior importância, estão aquelas assistidas por plasma (*sputtering* e *glow discharge*, por exemplo). A grosso modo, plasma é uma coleção de partículas neutras e carregadas resultantes da ionização parcial de átomos e moléculas de um gás, geralmente por meio da aplicação de um campo elétrico externo. Para os casos de interesse em deposição de filmes finos, o grau de ionização do plasma é tipicamente da ordem de 10^{-4} , de forma que é composto, em sua maior parte, por partículas neutras [11], [12]. Densidades típicas são da ordem de 10^9 - 10^{12} espécies. cm^{-3} e, as partículas costumam apresentar distribuições de energia do tipo não-maxwelliana, com energias entre 2 e 10 eV (correspondendo a elétrons com temperaturas entre 10^4 - 10^5 K).

Especificamente relacionado ao processo de deposição, as espécies advindas do plasma podem ser "adsorvidas" na superfície do substrato e então evaporar, migrar ou colidir e, eventualmente, combinar para a formação de núcleos ou aglomerados de partículas, num fenômeno denominado de nucleação (processos 1, 2 e 3, Figura 2.4). A formação e/ou o crescimento dos vários núcleos resulta do contato entre os vizinhos mais próximos dando origem à formação de "ilhas" de material (processos 4 e 5, Figura 2.4). E, por fim, as regiões ainda não preenchidas pelo material depositado (compostas por canais e/ou buracos superficiais) vão, pouco a pouco, desaparecendo através de processos de nucleação secundária dando origem ao filme fino (processos 6 e 7, Figura 2.4). Note-se que esta é uma visão bastante simplificada do processo de deposição de filmes finos e que, na realidade, outros tantos fenômenos devem estar ocorrendo simultaneamente. Note-se também que, tanto a técnica quanto as condições de deposição são essenciais para o resultado final. Em outras palavras, dependendo da energia imposta às partículas, da temperatura e superfície do substrato e, dos tempos envolvidos nas reações, cada filme fino terá suas características próprias.

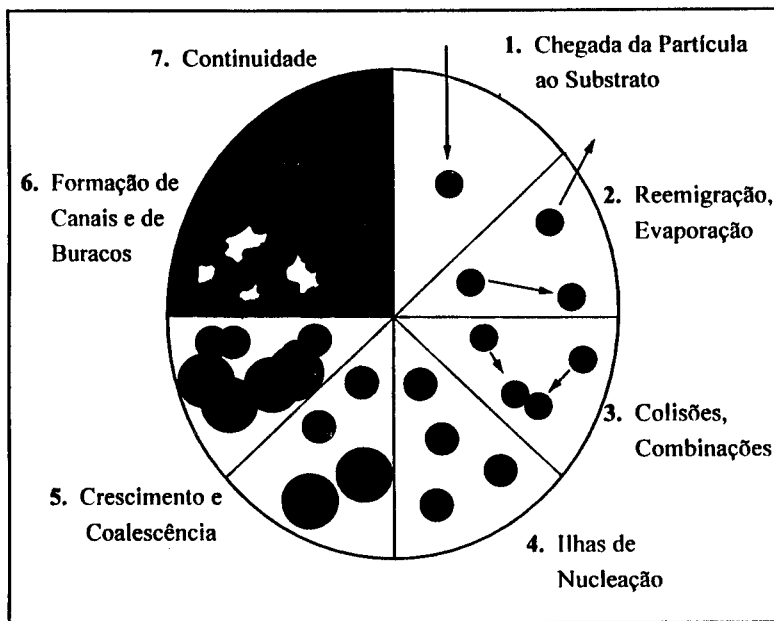


Figura 2.4- Representação esquemática de alguns dos principais fenômenos que podem ocorrer durante a deposição de um filme fino. Em 1 ocorre a chegada das partículas ao substrato (dependendo das condições impostas ao plasma: átomos neutros, espécies carregadas, aglomerados de espécies, etc.); em 2 tais partículas procuram se "acomodar" na superfície do substrato (da forma energeticamente mais favorável); em 3 as espécies depositadas ainda migram sobre a superfície do substrato, podendo sofrer colisões e formar agrupamentos de partículas dando origem às chamadas ilhas de nucleação (4); em 5 mais e mais partículas vão se aglomerando ao redor das ilhas de nucleação e coalescendo entre si; em 6, apesar do processo de coalescência entre as ilhas, ainda restam regiões sem material depositado (regiões energeticamente desfavoráveis e/ou de muito baixa mobilidade superficial) e, finalmente, em 7 toda a superfície do substrato está recoberta pelo filme (continuidade).

2.III. Métodos e Condições de Deposição de Filmes Finos

Com respeito à tecnologia de filmes finos aplica-se perfeitamente o conceito de que *"o material é o processo"*. Em outras palavras, tanto a estrutura quanto a qualidade opto-eletrônica estão determinadas exclusivamente pelo método e condições de deposição adotados. Lembre-se que, estas variáveis são responsáveis pelo mecanismo de crescimento em si (energia fornecida às espécies, temperatura e condições do substrato determinando a mobilidade superficial das partículas precursoras do filme em crescimento; tempos característicos envolvidos nos processos de migração, colisão,

nucleação e coalescência; etc.). Dentro deste contexto destacam-se dois grandes grupos: os chamados de métodos por vaporização física PVD (*physical vapor deposition*) e aqueles por vaporização química CVD (*chemical vapor deposition*). Tais denominações dizem respeito à forma pela qual as espécies precursoras reagem (em sua maioria) para a formação do filme fino: se envolvendo processos energéticos ou físicos (PVD) ou, se sujeitos a fenômenos menos energéticos à base de reações químicas (CVD). Convém mencionar, no entanto, que os processos de PVD e de CVD podem apresentar características muito semelhantes, dependendo das condições impostas à deposição (pressão total e composição relativa dos gases durante a deposição, potência aplicada ou energia entregue ao processo, polarização dos substratos, etc.). Na Figura 2.5 tem-se uma representação esquemática e simplificada de um sistema de PVD (*rf sputtering*) e de CVD (*rf glow discharge*).

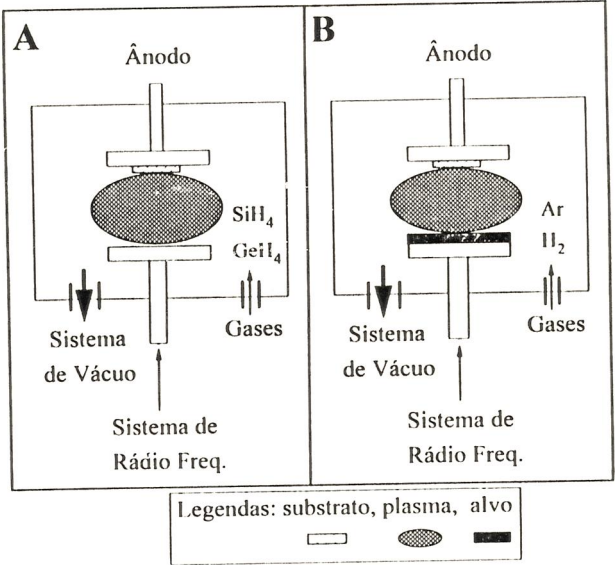


Figura 2.5- Diagramas esquemáticos e simplificados dos sistemas de CVD (A) e PVD (B). Em A tem-se representado um sistema de *rf glow discharge* (a denominação *rf* resulta da utilização de uma fonte de rádio frequência para entregar energia durante o processo de deposição). Em B tem-se representado um sistema de *rf sputtering*.

Apesar das diferenças envolvendo os fenômenos microscópicos de crescimento dos filmes, tanto CVD quanto PVD apresentam algumas semelhanças: ambas são realizadas sob vácuo e com um fluxo dinâmico de gases (geralmente as espécies precursoras do filme a ser formado) e, o processo de deposição é sustentado, energeticamente, através da aplicação de campos elétricos externos (na Figura 2.5, pela aplicação de um potencial *ac* podendo, no entanto, serem utilizadas fontes do tipo *dc*) [11]-[13].

No processo de *glow discharge* o filme é formado, predominantemente, pela dissociação das moléculas de gás empregadas (misturas de SiH_4 para a deposição de a-Si:H e, misturas de GeH_4 para a-Ge:H). Já no processo de *sputtering*, as espécies precursoras do filme são, em sua grande maioria, advindas de um alvo sólido (alvos cristalinos das espécies desejadas). O gás Ar é largamente empregado nos processos de *sputtering*, tendo como função principal arrancar partículas do alvo sólido. A obtenção de materiais compostos (dopados e/ou sob a forma de ligas) faz-se por meio da introdução dos gases desejados durante as deposições nos casos de CVD e, por meio de *sputtering* de alvos combinados (técnica denominada *co-sputtering*) [7]-[9], [11]-[13].

Ao longo deste trabalho de Tese, a técnica de *rf sputtering* foi largamente utilizada para a deposição das seguintes amostras: a-Ge:H (e a-Si:H) intrínsecas e dopadas com N [14], [15] e, ligas não hidrogenadas de a-Ge:N [16]. Em todas as séries de amostras foram adotadas condições de deposição bastante semelhantes: pressão total de deposição $\approx 15 \times 10^{-3}$ mbar, temperatura de substrato $\approx 475\text{-}500$ K, potência de *rf* ≈ 1.5 mW.cm⁻². No caso das amostras hidrogenadas adotaram-se fluxos de H_2 de 14 sccm (*cubic centimeter per minute at STP*) e de 2 sccm para a deposição de a-Ge:H e de a-Si:H, respectivamente. É interessante notar que condições semelhantes, no mesmo sistema de deposição, tivessem levado a materiais de qualidades tão distintas [14], [15]. Em parte, isto se deve às diferentes características químicas do Si e do Ge (principalmente no que diz respeito aos orbitais eletrônicos) [17]. Hoje em dia, está praticamente estabelecido o fato de que a-Si:H e a-Ge:H de qualidades eletrônicas (com propriedades hábeis para a construção de algum tipo de dispositivo) serem obtidos, quase que exclusivamente, por CVD e por PVD, respectivamente [8], [9], [18]-[22]. Em outras palavras, a obtenção de a-Ge:H de boa qualidade requer um método de deposição envolvendo um considerável bombardeamento da superfície durante o crescimento (PVD [19] ou CVD com polarização externa [20]), enquanto o contrário aplica-se para o caso do a-Si:H [8], [9], [18]. Uma discussão estendida a respeito do assunto (incluindo considerações a respeito do tipo de partículas responsáveis pelo bombardeamento do substrato durante a deposição e consequências) pode ser encontrada em [23]. Mais uma vez, pode-se verificar a importância desempenhada pelos métodos e condições de deposição adotados, na determinação das propriedades finais deste tipo de semicondutores.

Apenas para uma análise qualitativa, na Figura 2.6 estão algumas fotos (obtidas a partir de microscopia óptica) da superfície de filmes de a-Si:(H) depositado por *rf sputtering*, com e sem tratamento térmico. Conforme pode ser apreciado, não apenas a presença de hidrogênio mas, também a sua quantidade (e forma pela qual está ligado aos átomos da rede) são responsáveis por vários aspectos interessantes.

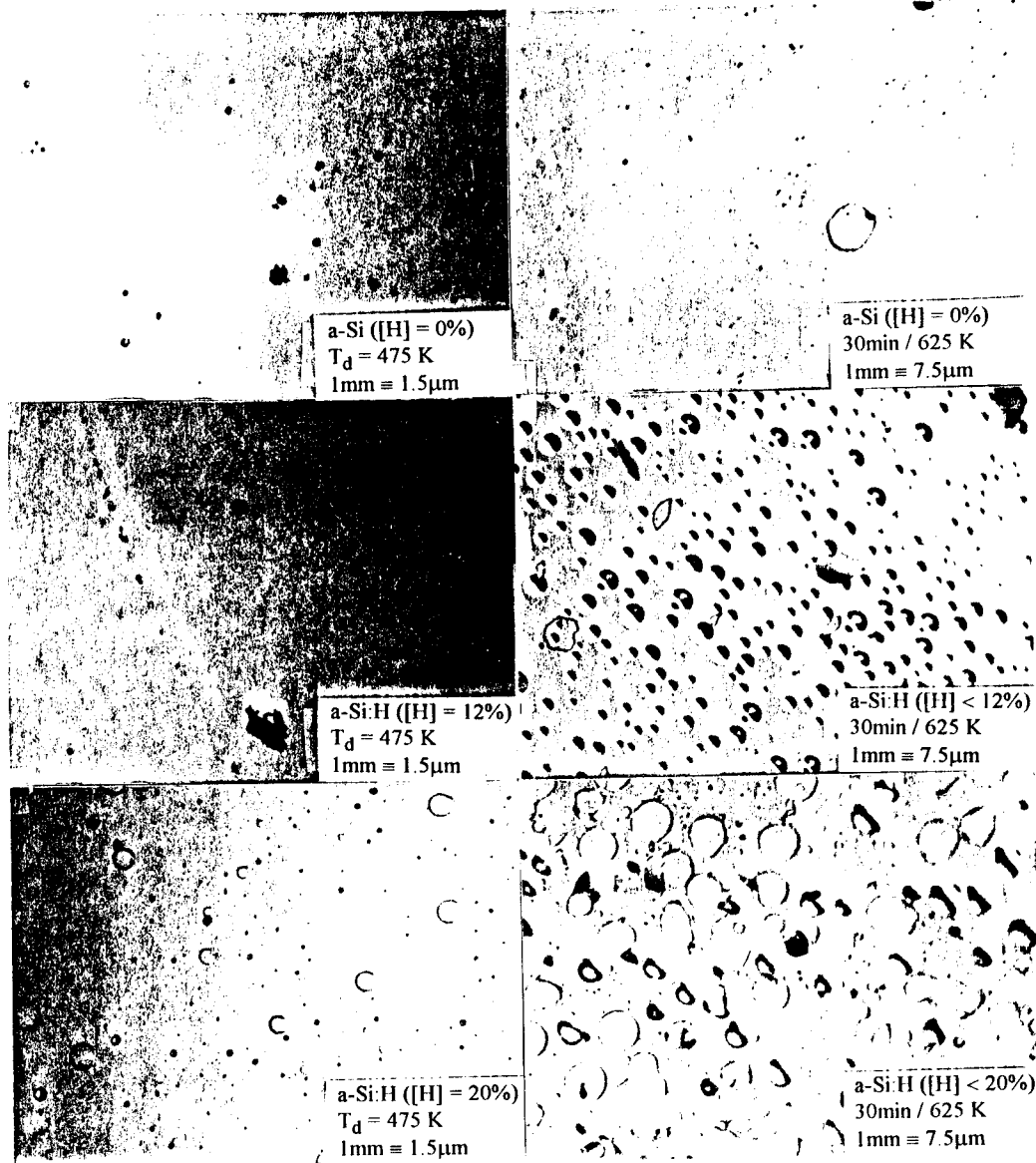


Figura 2.6- Fotos obtidas a partir de microscopia óptica em filmes de a-Si:(H), com e sem tratamento térmico, depositados por *rf sputtering*. Algumas das informações relevantes (tais como: quantidade de hidrogênio, amplificação e tratamento térmico) encontram-se nas fotos correspondentes. Note-se a influência exercida pela presença de diferentes quantidades de hidrogênio na estrutura dos filmes em questão (observe-se a distribuição e o diâmetro das bolhas após o tratamento térmico, por exemplo).

2.IV. A Importância do Hidrogênio

Na realidade, os semicondutores amorfos de interesse para algum tipo de aplicação opto-eletrônica devem apresentar uma baixa densidade de defeitos ($\leq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Com a finalidade de reduzir o número destes defeitos (ligações distorcidas e *dangling bonds*), o hidrogênio desempenha um papel fundamental [7]-[9]. Obtido como um "sub-produto" durante o processo de deposição por *rf glow discharge* (envolvendo misturas de SiH_4 e GeH_4), no caso de deposições por *rf sputtering*, o hidrogênio deve ser introduzido à parte (geralmente as deposições são realizadas em atmosferas de $\text{Ar}+\text{H}_2$). Não apenas a quantidade de hidrogênio, mas também a forma pela qual eles se ligam à estrutura amorfa (ambos definidos pelo método e condições de deposição), são importantes [23]. Relativo à forma pela qual os átomos se incorporam, pode-se destacar: passivando as ligações pendentes ou *dangling bonds* (situação desejada), sob a forma poliméricas e/ou sob a forma de aglomerados de átomos de hidrogênio no interior de superfícies internas do material (configurações desfavoráveis para a obtenção de um material com baixa densidade de defeitos). Este tipo de análise é feito utilizando-se espectroscopia de infravermelho (Capítulo 4). Diga-se de passagem, foi apenas após a descoberta dos efeitos do hidrogênio nos semicondutores amorfos, que este tipo de material teve significativos avanços e grande interesse por parte da comunidade científica [8].

Na Figura 2.7 tem-se representadas estas duas configurações usualmente denominadas de *bulk like* (passivando ligações pendentes) e de *surface like* (quando no interior de macro-vacâncias, formando cadeias ou aglomerados de átomos de hidrogênio).

Dado o caráter estritamente empírico envolvendo os métodos e condições de deposição de filmes finos é necessária uma contínua re-alimentação entre métodos + condições e caracterizações (propriedades finais). Neste contexto, a sequência natural (na maioria das vezes) para a construção de dispositivos pode ser sintetizada da seguinte forma: (1) otimização de métodos e condições de deposição para a obtenção de um material de qualidade (aqui, necessariamente, o hidrogênio deve ser considerado); (2) a construção de um dispositivo requer, também, o controle de suas propriedades eletrônicas tais como o domínio dos processos de dopagem do material (novamente a densidade de defeitos e a presença de hidrogênio são fundamentais considerando-se que, a movimentação do nível de Fermi é diretamente proporcional à concentração de impurezas dopantes $[d]$ e, inversamente proporcional à densidade de estados $N(E)$: $\Delta E_F \propto [d] / N(E)$) e; (3) a construção final também requer a otimização dos processos (sequência do processamento das camadas constituintes do dispositivo bem como métodos mais convenientes para a obtenção dos mesmos, por exemplo).

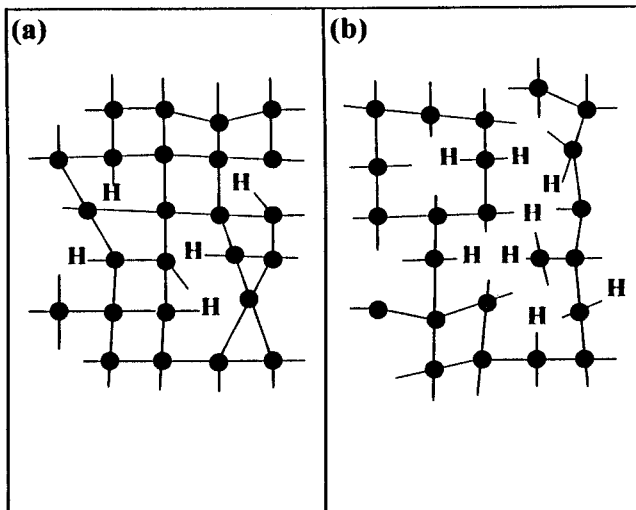


Figura 2.7- Representação esquemática das duas principais maneiras de ligação de átomos de hidrogênio nos semicondutores amorfos. Os círculos preenchidos representam átomos de Si ou de Ge. Em (a) tem-se átomos de hidrogênio atuando como passivadores de ligações pendentes (modo *bulk like*) e, em (b) tem-se o modo denominado *surface like* (observe-se a proximidade entre átomos de hidrogênio e também a presença de mais de um átomo de hidrogênio ligado ao mesmo Si ou Ge).

2.V. Resumo

No presente Capítulo fez-se uma pequena e breve introdução aos principais conceitos relativos aos semicondutores amorfos. Informações mais específicas e completas podem ser encontradas facilmente na literatura e, na medida do possível, foi convenientemente endereçada ao longo desta sucinta descrição. De maneira bastante genérica tratou-se dos seguintes tópicos: dos principais conceitos envolvendo desordem e respectivas consequências nos semicondutores amorfos; da ausência de tratamentos teóricos para o problema dos semicondutores amorfos, bem como suas potenciais aplicações tecnológicas considerando-se suas características morfológicas; dos dois principais métodos de deposição assistidos por plasma (*rf glow discharge* e *rf sputtering*) e; do caráter empírico envolvendo a tecnologia de filmes finos e também a importância do hidrogênio nestes materiais.

REFERÊNCIAS

Capítulo 2

- [1]. R. Zallen in *The Physics of Amorphous Solids*, (Wiley, 1983).
- [2]. O. Madelung in *Introduction to Solid-State Theory*, (Springer, 1978), Chap. 10.
- [3]. Vários são os textos disponíveis a respeito do assunto, veja por exemplo, F. Yndurain and P. Ordejón, *Philos. Mag. B* **70**, 535 (1994) e referências internas.
- [4]. M.F. Thorpe in *Excitations in Disordered Systems*, Ed. M.F. Thorpe (1982).
- [5]. D. Weaire, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1541 (1971).
- [6]. M.F. Thorpe and D. Weaire, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1581 (1971).
- [7]. N.F. Mott and E.A. Davis in *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, (Clarendon Press, 1979).
- [8]. R.A. Street in *Hydrogenated Amorphous Silicon*, (Cambridge Univ. Press, 1991).
- [9]. M. Stutzmann in *Amorphous Semiconductors*, não publicado.
- [10]. Veja, por exemplo, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **34** (1993).
- [11]. B. Chapman in *Glow Discharge Processes, Sputtering and Plasma Etching*, (John Wiley & Sons, 1980).
- [12]. *Thin Films from Free Atoms and Particles*, Ed. K.J. Klabunde (Academic Press Inc., 1985).
- [13]. M.J. Thompson in *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I- Topics in Applied Physics*, Vol. 55, Ed. J.D. Joannopoulos and G. Lucovsky, (Springer-Verlag, 1984) e, referências internas.
- [14]. A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* **46**, 2119 (1992).
- [15]. A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, *Braz. J. Phys.* **24**, 434 (1994).
- [16]. A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* **48**, 4560 (1993).
- [17]. Veja, por exemplo, F.A. Cotton, G. Wilkinson and P.L. Gaus in *Basic Inorganic Chemistry* (John Wiley & Sons, 1987).
- [18]. T.D. Moustakas, *Solar Energy Materials* **8**, 187 (1982).
- [19]. F.C. Marques and I. Chambouleyron, *Proc. 9th EPSEC*, Ed. W. Palz, G.T. Wrixon and P. Helm, (Kluwer Academic, 1989), p. 1042.
- [20]. P. Wickboldt, S.J. Jones, F.C. Marques, D. Pang, W.A. Turner, A.E. Wetsel, W. Paul and J.H. Chen, *Philos. Mag. B* **64**, 655 (1991).

- [21]. K. Eberhardt, R. Zedlitz, M. Heintze and G.H. Bauer, Proc. *11th EPSEC*, Ed. L. Guimarães, W. Palz, C. de Reyff, H. Kiess and P. Helm, (Harwood, 1993), p. 629.
- [22]. W. Kusian, E. Günzel and R.D. Plättner, *Solar Energy Materials* **23**, 303 (1991).
- [23]. A.R. Zanatta, F. Fajardo, M. Mulato and I. Chambouleyron, não publicado.

3.1. Introdução

Espectroscopia de Absorção

Neste Capítulo serão apresentadas e discutidas algumas das principais técnicas de espectroscopia de absorção óptica utilizadas no estudo dos semicondutores amorfos e, largamente empregadas ao longo desta Tese. Com respeito a tais técnicas, convém salientar que, além de não-destrutivas, podem fornecer uma grande variedade de informações tais como: *gap* óptico, coeficiente de absorção, índice de refração, espessura, etc. Especificamente neste Capítulo, serão tratadas a espectroscopia de transmissão no intervalo de energias $0.5 \leq E \leq 2.5$ eV (faixa denominada NIR-VIS, ou infra-vermelho próximo, visível) e a espectroscopia por deflexão térmica PDS (*Photothermal Deflection Spectroscopy*) no caso de baixos valores de coeficiente de absorção. Apesar das semelhanças nas características principais da densidade de estados eletrônicos dos semicondutores cristalinos e amorfos, importantes diferenças surgem com relação às suas propriedades ópticas. A quebra das regras de seleção do vetor de onda $\mathbf{k}$, no caso amorfo, impõe uma resposta óptica livre de detalhes finos tais como as singularidades de van Hove e sem as agudas e bem definidas bordas das bandas, principais características do caso cristalino. Em linhas gerais, a absorção óptica nos semicondutores amorfos pode ser caracterizada por três diferentes regiões (ou mecanismos de absorção):

- (A) uma região de altas energias, também chamada de absorção intrínseca que, a grosso modo, corresponde a transições de banda a banda (entre estados estendidos) e onde o coeficiente de absorção α é tipicamente $\geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$;
- (B) uma região de energias intermediárias, apresentando um comportamento do tipo exponencial, associado a transições envolvendo estados de cauda e;

(C) uma região de absorção denominada sub-gap, associada a: (a) transições entre estados de defeitos profundos (defeitos de coordenação) e bandas de valência ou de condução, (b) vibrações locais envolvendo átomos leves e, (c) modos ressonantes da estrutura da rede.

Estritamente falando, determina-se o *gap* óptico do material a partir das informações contidas na região (A); da região (B) obtém-se um parâmetro associado à desordem topológica do material, denominado cauda de Urbach e; a partir da região (C) pode-se inferir a respeito da densidade de defeitos do semiconductor amorfo. Passemos, então, à descrição das técnicas e de suas respectivas informações.

3.II. Espectroscopia NIR-VIS e PDS

Princípios Gerais

Na Figura 3.1 tem-se uma representação esquemática das montagens utilizadas na espectroscopia de transmissão óptica NIR-VIS e por deflexão térmica PDS.

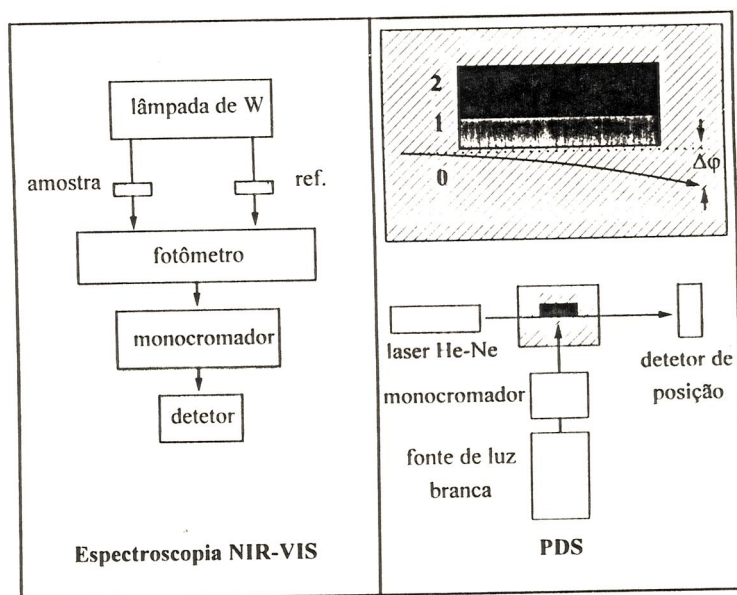


Figura 3.1- Diagramas esquemáticos das montagens utilizadas para medidas de espectroscopia de transmissão óptica NIR-VIS e por deflexão térmica PDS. Em detalhe na montagem de PDS tem-se uma representação da deflexão do feixe de laser de He-Ne e da amostra (filme fino e substrato, identificados por 1 e 2, respectivamente) imersa num recipiente contendo CCl_4 (região hachuriada). A seguir tem-se uma discussão dos detalhes experimentais envolvidos.

Obtém-se aqui, informações relativas à região de absorção intrínseca, ou de altas energias. Para estas medidas foi utilizado um espectrofotômetro de feixe duplo *Perkin-Elmer* modelo $\lambda 9$. Neste caso, as medidas podem ser realizadas de forma a "compensar" os efeitos do substrato: um dos feixes prova a amostra (sistema filme fino+substrato) e, o outro apenas o substrato virgem. A fonte luminosa empregada é uma lâmpada halógena (outras fontes luminosas podem ser utilizadas, possibilitando a análise em outros intervalos de energia, desde que compatíveis com a faixa de operação do monocromador e sensibilidade do detector). O feixe de luz proveniente da fonte luminosa é separado em diferentes comprimentos de onda (energias) ao atravessar o monocromador e, então dividido no fotômetro, de forma a poder provar amostra e substrato de referência. A radiação resultante é finalmente coletada num detector (uma fotomultiplicadora para a região VIS e, um detector de PbS para NIR) [1], [2]. Para os casos a serem tratados aqui, os filmes finos foram depositados sobre substratos transparentes (vidro *Corning Glass* 7059) no intervalo de energias considerado. Os dados obtidos (curvas de transmissão em função do comprimento de onda) são então processadas via microcomputador utilizando-se o método de Swanepoel [3]. Obtém-se assim, a espessura do filme (d), seu índice de refração (n) e coeficiente de absorção (α), para distintas energias [4], [5].

PDS

O emprego de PDS justifica-se para a obtenção de baixos coeficientes de absorção α ($\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$) em filmes finos. Através de medidas de PDS, tem-se acesso às informações correspondentes às regiões de energias intermediárias e de sub-gap. De acordo com a Figura 3.1, um feixe de luz monocromática (com uma intensidade P_{inc}) penetra um pequeno recipiente contendo a amostra imersa em tetracloreto de carbono (CCl_4), identificado por *meio 0* (não absorvente e possuidor de um alto gradiente do índice de refração com a temperatura $\partial n_0/\partial T$); atravessa o filme fino (*meio 1*) e propaga-se para o substrato (*meio 2*, também transparente- usualmente substratos de vidro ou de quartzo). Parte da energia luminosa é dissipada no filme e difunde-se para o CCl_4 , estabelecendo uma certa distribuição de temperatura, a qual dá origem a uma distribuição no índice de refração $n_0(T)$ do CCl_4 . O gradiente em $n_0(T)$ determina, então, a deflexão de um feixe de laser, por uma quantidade $\Delta\phi$, de modo que [6], [7]:

$$\Delta\phi \propto P_{\text{inc}}/n_0 \partial n_0/\partial T [1-\exp(-\alpha d)] \quad (3.1).$$

Variando-se a energia da luz incidente (através do monocromador), obtém-se distintos valores de deflexão $\Delta\phi$. Tal deflexão é coletada por um detetor de posição e, está diretamente associada ao produto αd do material analisado, conforme pode ser apreciado por meio da Eq.(3.1). O alargamento das bordas das bandas em consequência da desordem topológica nos semicondutores amorfos, é caracterizado por um parâmetro denominado cauda de Urbach E_0 [8], que pode ser determinado por medidas de PDS. Estes estados localizados decorrem de ligações fracas as quais são resultado de variações nos ângulos e/ou comprimentos das mesmas. E_0 é a energia característica da região exponencial do espectro de absorção ($10 \text{ cm}^{-1} \leq \alpha \leq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) e, indica o grau de desordem ou o alargamento da densidade de estados da banda de valência [9]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp (-E/E_0) \quad (3.2).$$

Curvas do coeficiente de absorção em função da energia incidente, em amostras de a-Si:H e de a-Ge:H (depositados por *rf sputtering*), obtidos a partir de medidas de espectroscopia NIR-VIS e de PDS podem ser vistos na Figura 3.2. Também está representado o espectro correspondente a um a-Si:H de qualidade eletrônica.

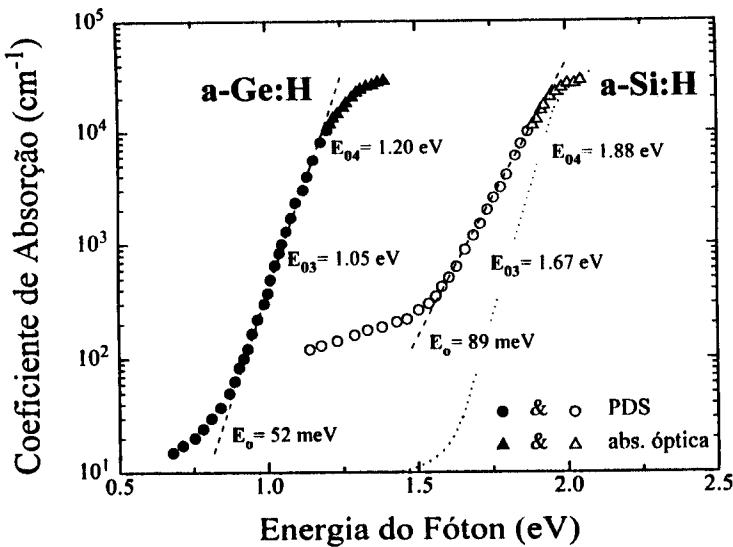


Figura 3.2- Representação do coeficiente de absorção em função da energia do fóton, obtida a partir de medidas de espectroscopia NIR-VIS (absorção óptica) e de PDS, em filmes de a-Si:H e de a-Ge:H (depositados por *rf sputtering*). O espectro correspondente a um a-Si:H de qualidade eletrônica também está representado (linha pontilhada). Os *gaps* E_{03} e E_{04} , bem como os respectivos valores das caudas de Urbach E_0 , estão indicados.

Várias são as maneiras pelas quais pode-se definir o *gap* óptico (melhor denominado pseudo *gap*) de um semiconductor amorfo. Entre as mais simples e diretas estão as denominadas E_{03} e E_{04} , indicando as energias correspondentes a coeficientes de absorção iguais a 10^3 e 10^4 cm^{-1} , respectivamente. Outra forma de se expressar o *gap* óptico é através do chamado *gap* de Tauc E_{Tauc} , que será discutido na seção seguinte.

Quanto à densidade de defeitos num semiconductor amorfo, a mesma pode ser determinada diretamente a partir de medidas de ESR (*Electron Spin Resonance* [9]) ou, indiretamente através de medidas do coeficiente de absorção ($\alpha \leq 10^2 \text{ cm}^{-1}$). Neste último caso, a densidade de defeitos é dada pelo produto entre o coeficiente de absorção (a uma energia específica) e constantes de calibração (obtidas a partir de medidas absolutas-ESR, por exemplo) [10], [11]. Maiores detalhes podem ser obtidos em [9]-[11].

3.III. Método de Tauc

Na realidade, considerando-se a presença de estados localizados entre as bandas de valência e de condução, o estabelecimento do *gap* óptico nos semicondutores amorfos não é trivial. Para tanto, costuma-se fazer uso de definições prévias (E_{03} e E_{04} , por exemplo) e/ou de extrapolações como no caso do método de Tauc [12]. Vale salientar, no entanto, que independentemente do critério utilizado, E_{03} , E_{04} e E_{Tauc} costumam apresentar valores auto-consistentes entre si.

Utilizando-se da aproximação de fase aleatória (ou completa relaxação das regras de seleção do vetor de onda $\mathbf{k}$) e assumindo bandas de valência e de condução com formato parabólico (ao menos na região de altos coeficientes de absorção), Tauc [12] definiu um *gap* óptico E_{Tauc} largamente empregado no campo experimental, quando referindo-se aos semicondutores amorfos tetraedricamente coordenados. Assim sendo, em combinação com o coeficiente de absorção α , E_{Tauc} é dado pela seguinte relação empírica [12]:

$$(\alpha \text{ hv})^{1/2} = B^{1/2} (\text{hv} - E_{\text{Tauc}}) \quad (3.3),$$

hv sendo a energia do fóton e $B^{1/2}$ um parâmetro que inclui informações relativas à convolução dos estados de valência e de condução e do elemento de matrix de transições ópticas (refletindo não apenas a relaxação nas regras de seleção do vetor de onda $\mathbf{k}$, mas também a desordem espacial envolvendo transições ópticas entre as bandas de valência e de condução [13]). No caso das ligas à base de a-Si ou de a-Ge, um decréscimo no valor do parâmetro $B^{1/2}$, por exemplo, pode ser associado à "erosão" das bordas das bandas

(acima dos estados de cauda, $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) em consequência de uma menor densidade de ligações Si-Si ou Ge-Ge, à medida que um maior número de átomos estranhos é incorporado na rede. Na região em que o modelo de Tauc aplica-se ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) tanto E_{Tauc} quanto $B^{1/2}$ não incluem informações relativas aos estados de cauda (estes estados, associados à desordem topológica do semiconductor, determinam a cauda de Urbach E_0 para baixos coeficientes de absorção). Este assunto será retomado em detalhe no próximo Capítulo (Propriedades Estruturais).

Na prática, o *gap* E_{Tauc} é determinado a partir de representações do tipo $(\alpha n E)^{1/2}$ ou $(\alpha E)^{1/2}$ vs E (α , n e E simbolizam o coeficiente de absorção, o índice de refração e a energia do fóton, respectivamente); a partir da extrapolação da região linear de tais curvas, a $(\alpha n E)^{1/2}$ ou $(\alpha E)^{1/2}$ iguais a zero, encontra-se E_{Tauc} [8], [14]. Na Figura 3.3 tem-se ilustrado este tipo de procedimento para uma série de amostras de a-GeN, com diferentes concentrações de nitrogênio [15].

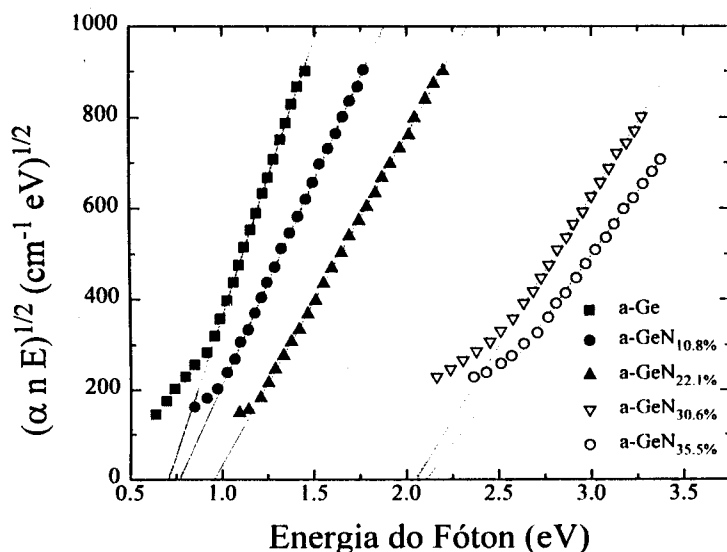


Figura 3.3- Representação de $(\alpha n E)^{1/2}$ em função da energia incidente, para a determinação de E_{Tauc} , em uma série de amostras de a-GeN. As linhas pontilhadas correspondem à extrapolação da região linear das curvas, através das quais encontra-se E_{Tauc} . Note-se a forma como E_{Tauc} e respectivas inclinações das curvas ($B^{1/2}$) se comportam, à medida que a concentração de nitrogênio aumenta nas amostras,

Conforme pode ser apreciado a partir da Figura 3.3, uma maior concentração de nitrogênio na rede do a-Ge é responsável por uma considerável abertura do *gap* óptico (de 0.71 a 2.11 eV) além de claras mudanças envolvendo o parâmetro $B^{1/2}$.

Os comportamentos exibidos por E_{Tauc} e por $B^{1/2}$ estão associados a modificações nos estados eletrônicos na região de absorção intrínseca do material e, são

uma consequência direta da substituição dos estados do topo da banda de valência, originalmente caracterizado apenas por ligações Ge-Ge, que vão se alterando à medida que mais átomos de nitrogênio são introduzidos na rede do a-Ge (este assunto será retomado, em detalhe, no Capítulo 6 com o auxílio de técnicas de fotoemissão).

3.IV. Características Opto-Eletrônicas

Mudanças nas características opto-eletrônicas dos semicondutores amorfos, através da introdução de impurezas não são novidade e, diga-se de passagem, representam um dos grandes atrativos para a confecção de dispositivos (veja a Figura 2.3, Capítulo 2, por exemplo). A incorporação de impurezas a nível de dopagem, essencialmente determina as propriedades de transporte (no Capítulo 5 tratar-se-á deste tipo de análise) enquanto, concentrações acima de $\approx 1\%$ são responsáveis por mudanças nas características ópticas do semicondutor considerado. Conforme discutido ao final do Capítulo 2, a presença de hidrogênio é essencial para a obtenção de semicondutores amorfos com baixa densidade de defeitos (fundamental para determinadas aplicações tecnológicas). Além de passivar ligações pendentes (*dangling bonds*), reduzindo assim a densidade de defeitos, os átomos de hidrogênio também exercem a função de abertura do *gap* óptico do material. De forma análoga ao caso das ligas a-GeN, os estados característicos do topo da banda de valência VBM (ligações Si-Si ou Ge-Ge) são substituídos por estados mais ligados energeticamente (ligações Si-H ou Ge-H), fazendo com que o VBM receda ou, aumentando a separação entre banda de valência e de condução do semicondutor [9]. Este processo tende a ser proporcional à concentração de átomos de hidrogênio, dependendo das condições impostas durante a deposição. Na Figura 3.4 tem-se representado o *gap* óptico E_{04} em função da concentração de hidrogênio [H] em filmes de a-Si:(H) e a-Ge:(H), depositados por *rf sputtering*. Uma maior hidrogenação foi conseguida utilizando-se maiores pressões parciais de hidrogênio durante as deposições. Em uma representação similar (E_{Tauc} em função da concentração de nitrogênio [N]), na Figura 3.5 observa-se a forma pela qual os *gaps* ópticos do a-Si:(H) e o a-Ge comportam-se frente à introdução de átomos de nitrogênio. Com relação às Figuras 3.4 e 3.5 cabem alguns comentários: muito embora o comportamento similar de E_{04} vs [H] e de E_{Tauc} vs [N], apresentado por ambos materiais, pequenas particularidades podem ser observadas (valores característicos dos *gaps* ópticos e respectivos intervalos, por exemplo). Isto, em parte, reflete algumas das características químicas do Si e do Ge e, também do método de deposição utilizado [16].

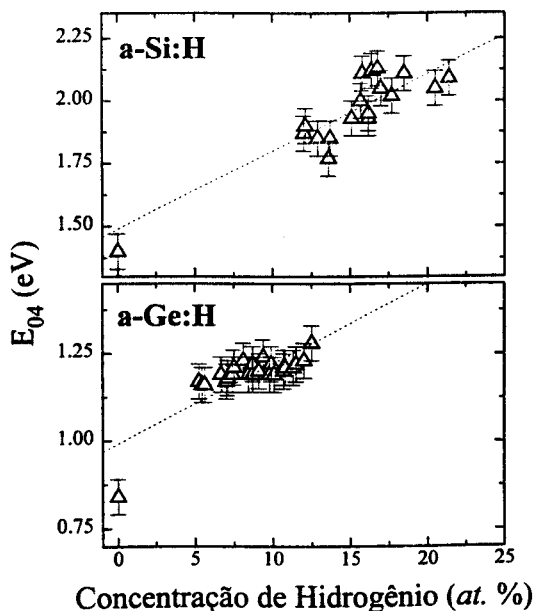


Figura 3.4- Representação de E_{04} em função da concentração de átomos de hidrogênio em amostras de $a\text{-Si}$ e de $a\text{-Ge}$, depositadas por *rf sputtering*. Note-se a correspondência existente entre as duas quantidades. Ambas as séries de amostras foram depositadas mediante condições similares. As linhas tracejadas correspondem a ajustes lineares dos dados experimentais.

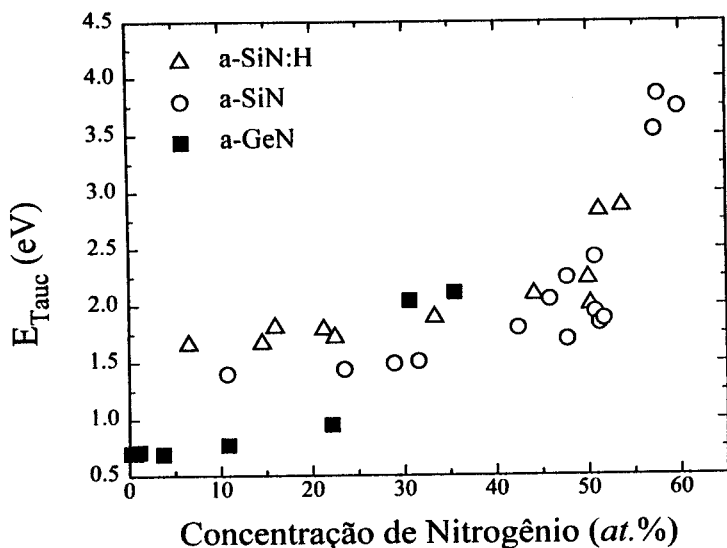


Figura 3.5- Representação de E_{Tauc} em função da concentração de átomos de nitrogênio em amostras de $a\text{-Si}$ e de $a\text{-Ge}$, depositadas por *rf glow discharge* e *rf sputtering*, respectivamente. Também aqui, maiores concentrações de nitrogênio são alcançadas utilizando-se maiores pressões parciais de nitrogênio, durante as deposições. Os dados relativos às amostras $a\text{-SiN}$ e $a\text{-SiN:H}$ foram extraídos de E.A. Davis, N. Piggins and S.C. Bayliss, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, 4415 (1987).

3.V. Resumo

Ao longo deste Capítulo tratou-se de vários aspectos relativos às propriedades ópticas dos semicondutores amorfos. Foram discutidas também, algumas características envolvendo duas das mais empregadas técnicas de caracterização óptica em semicondutores amorfos: espectroscopia NIR-VIS e espectroscopia de deflexão térmica PDS. As principais informações contidas neste Capítulo podem ser brevemente resumidas: na identificação das diferentes regiões de absorção óptica nos semicondutores amorfos, bem como respectivas técnicas empregadas para analisá-las; nas informações obtidas a partir deste tipo de análise (os *gaps* ópticos E_{03} , E_{04} e E_{Tauc} e o parâmetro $B^{1/2}$, por exemplo) e; em algumas das implicações, nas propriedades ópticas, devidas à presença de átomos estranhos (H e N) nas redes do a-Si e do a-Ge.

REFERÊNCIAS

Capítulo 3

- [1]. J.H. Moore, C.C. Davis and M.A. Coplan in *Building Scientific Apparatus*, (Addison Wesley Pub. Comp., 1983).
- [2]. Operator's Manual, *Lambda 9 UV/VIS/NIR Spectrometer*, Perkin-Elmer (1980).
- [3]. R. Swanepoel, *J. Phys. E* **16**, 1214 (1983).
- [4]. Maiores detalhes quanto à obtenção destas informações podem ser encontradas em "*Nitrogênio como um dopante em filmes de a-Ge:H*", A.R. Zanatta, Tese de Mestrado (UNICAMP, 1991), por exemplo.
- [5]. O.S. Heavens in *Optical Properties of Thin Solid Films*, (Dover Pub. Inc., 1965).
- [6]. W.B. Jackson and N.M. Amer, *Phys. Rev. B* **25**, 5559 (1982).
- [7]. H. Curtins and M. Favre in *Amorphous Silicon and Related Materials*, Ed. H. Fritzsche, Vol. A, (World Scientific Pub. Comp., 1988), p. 329.
- [8]. F. Urbach, *Phys. Rev.* **92**, 1324 (1953).
- [9]. R.A. Street in *Hydrogenated Amorphous Silicon*, (Cambridge Univ. Press, 1991).
- [10]. M.S. Brandt, A. Asano and M. Stutzmann, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 297 (1993), p. 201. No caso do a-Si:H, utiliza-se $N_d[\text{cm}^{-3}] = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \alpha_{1.3\text{eV}}[\text{cm}^{-1}]$.
- [11]. C.F.O. Graeff, M. Stutzmann and K. Eberhardt, *Philos. Mag. B* **69**, 387 (1994). No caso do a-Ge:H, utiliza-se $N_d[\text{cm}^{-3}] = 9 \times 10^{15} \alpha_{0.7\text{eV}}[\text{cm}^{-1}]$.
- [12]. J. Tauc, R. Grigorocivi and A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* **15**, 627 (1966).
- [13]. S. Abe and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Japan* **50**, 2185 (1981).
- [14]. L. Ley in *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II*, Ed. J.D. Joannopoulos and G. Lucovsky, (Springer-Verlag, 1984), Chap.3.
- [15]. A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* **48**, 4560 (1993).
- [16]. A.R. Zanatta, F. Fajardo, M. Mulato and I. Chambouleyron, não publicado.

4.1. Introdução

Conceitos Gerais

Muitas das propriedades opto-eletrônicas dos semicondutores amorfos são extremamente sensíveis a pequenas modificações, premeditadas ou não, em sua respectiva disposição atômica (SRO). "Novas" características podem ser obtidas através de dopagens e/ou pela formação de ligas. A propósito, grande parte das aplicações tecnológicas, envolvendo o emprego de semicondutores, procura se aproveitar desta peculiaridade. Como consequência, análises estruturais são de grande importância e utilidade para uma compreensão mais detalhada dos mecanismos envolvidos e correspondentes efeitos nas propriedades finais de semicondutores. Para tanto, as técnicas de espectroscopia de infra-vermelho (IR) [1]-[5] e de espalhamento Raman [4]-[8] são extremamente úteis e eficientes fornecendo informações estruturais através da análise de vibrações atômicas.

Sujeita a determinadas regras de seleção (no caso cristalino), a absorção de primeira ordem no infra-vermelho ocorre quando a frequência da radiação incidente é igual à frequência característica do modo vibracional absorvedor (fenômeno de ressonância [1]-[3]). Segundo a técnica Raman (ou processo de espalhamento inelástico da luz), a radiação incidente (na maior parte das vezes proveniente de um *laser*) é deslocada em frequência por uma quantidade igual à frequência característica do modo vibracional da rede. Este tipo de investigação óptica das vibrações dipolares ou de rede em semicondutores amorfos é favorecida pela ausência da ordem de longo alcance (LRO) ou simetria translacional, juntamente com a existência da ordem de curto alcance (SRO); o que torna possível a observação de todos os modos vibracionais, inclusive aqueles

proibidos nos semicondutores cristalinos devido às regras de seleção. Maiores informações a respeito das técnicas de IR e de Raman (fenômenos físicos e detalhes experimentais) podem ser facilmente encontradas na literatura [1]-[8].

Espectroscopia de Infra-Vermelho

Através da análise de espectros de IR pode-se identificar e, em alguns casos, determinar a concentração de certas espécies. Para fins quantitativos, deve-se possuir uma constante de calibração relacionando a concentração absoluta da espécie em questão e sua correspondente área integrada ($\int \alpha(\omega)/\omega d\omega$, com $\omega \equiv$ número de onda) da absorção no IR. Tais constantes de calibração são geralmente obtidas através de medidas independentes e absolutas (reações nucleares, por exemplo [9]). No caso específico de hidrogênio ligado às redes do a-Si (a-Ge), a concentração de hidrogênio é determinada pelo produto entre a constante de calibração $k_{Si} = 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ($k_{Ge} = 1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) e a área integrada da absorção devida a dipolos Si-H (Ge-H) vibrando sob o modo *wagging* (vibrando a $\omega_{Si} \approx 640 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_{Ge} \approx 570 \text{ cm}^{-1}$) [10], [11]. Costuma-se analisar também, a forma pela qual os átomos de hidrogênio estão ligados à estrutura amorfa: se atuando como passivador de *dangling bonds* (caso denominado *bulk like*) ou se sob a forma polimérica ou de aglomerados (caso denominado *surface like*), conforme mencionado na seção 2.IV do Capítulo 2. Nestes casos a análise é feita sobre as bandas de absorção envolvendo dipolos Si-H (Ge-H) no modo *stretching* correspondendo a frequências de vibração em $\omega_{Si} \approx 2000 \text{ cm}^{-1}$ ($\omega_{Ge} \approx 1880 \text{ cm}^{-1}$) e, $\omega_{Si} \approx 2100 \text{ cm}^{-1}$ ($\omega_{Ge} \approx 1980 \text{ cm}^{-1}$) para os modos *bulk* e *surface like*, respectivamente. Muitas das vezes, a razão entre as áreas integradas destas duas contribuições (denominada parâmetro de microestrutura [12]) pode ser utilizada como um indicativo de qualidade do material [13]. Com fins ilustrativos, na Figura 4.1 tem-se um diagrama com alguns dos modos vibracionais frequentemente observados em a-Si e em a-Ge.

Espalhamento Raman

Uma vez que a ordem local nos semicondutores amorfos é muito parecida àquela exibida pelos similares cristalinos (Capítulo 2), tanto o ambiente químico local quanto a densidade de fônons nos dois casos são similares. Um certo alargamento é esperado, no entanto, no formato das bandas de absorção de IR e nas estruturas devidas ao espalhamento Raman, em consequência da desordem devida a desvios nos comprimentos e ângulos de ligação no caso amorfo. Além de informações estruturais, as medidas de espalhamento Raman fornecem características do tipo de ligação bem como da natureza da desordem. Neste contexto, os estudos de espalhamento Raman provêm valiosas

informações estruturais (e da dinâmica de rede) dos semicondutores amorfos, bem como suas variações segundo a composição e método de preparação [6], [8].

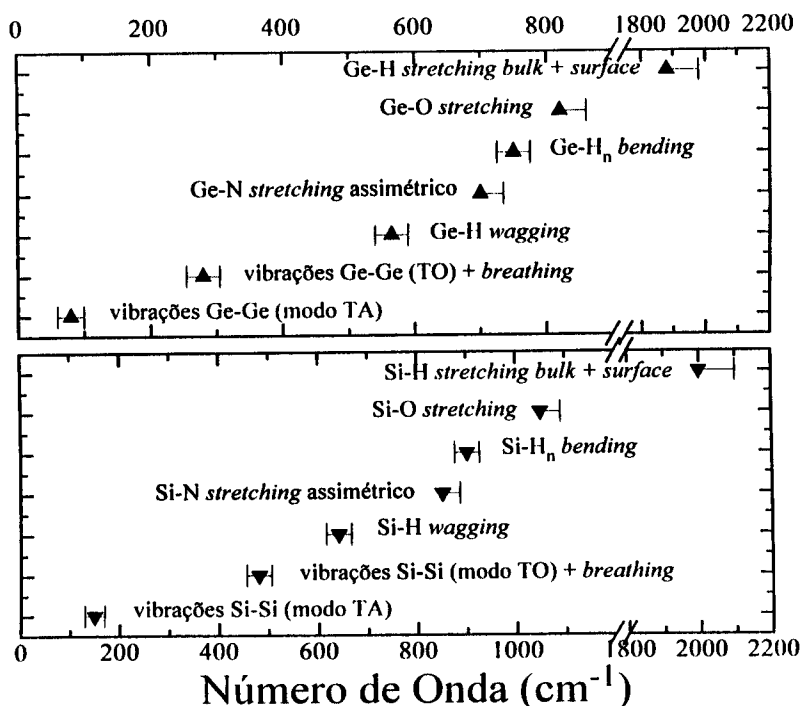


Figura 4.1- Diagrama com alguns dos modos vibracionais observados em a-Si e em a-Ge. No diagrama estão representadas as espécies ligadas, suas geometrias e, respectivas frequências de vibração mais comumente verificadas ($1 \text{ cm}^{-1} \equiv 1.99 \times 10^{-16} \text{ erg} \equiv 1.24 \times 10^{-4} \text{ eV} \equiv 2.99 \times 10^4 \text{ MHz}$). As principais referências utilizadas foram: modos Raman TA e TO e, vibrações IR do tipo *breathing* Si-Si e Ge-Ge– S.C. Chen, C.J. Fang, M. Cardona and L. Genzel, *Phys. Rev. B* **22**, 2913 (1980); vibrações IR do tipo *breathing* Si-Si e Ge-Ge– D.V. Tsu, G. Lucovsky and M.J. Mantini, *Phys. Rev. B* **33**, 7069 (1980); vibrações IR envolvendo ligações Si-H, Si-H_n, Ge-H e Ge-H_n– M. Cardona, *Phys. Stat. Sol. (b)* **118**, 463 (1983) e, referências [5] e [10] e; vibrações IR Si-O e Ge-O– G. Lucovsky, J. Yang, S.S. Chao, J.E. Tyler and W. Czubytyj, *Phys. Rev. B* **28**, 3225 (1983) e D.A. Jishiashvili and E.R. Kutela, *Phys. Stat. Sol. (b)* **143**, K147 (1987), respectivamente.

A partir das curvas de dispersão de fônons (obtidas tanto teoricamente quanto por medidas de espalhamento de nêutrons) pode-se identificar 4 estruturas principais na densidade de estados (DOS) vibracionais em redes cúbicas, que são de importância para os estudos de espalhamento Raman e absorção no intervalo de infra-vermelho distante (*far IR*) e nas propriedades dos semicondutores cristalinos. Estas 4 contribuições são (em ordem crescente de energia): (1) o modo TA, devido a fônons acústicos transversais nos pontos L, X e K da zona de Brillouin; (2) o modo LA, devido a fônons acústicos

longitudinais no ponto L; (3) o modo LO, devido a fônons ópticos longitudinais nos pontos L e K e; (4) o modo TO, associado a fônons ópticos transversais nos pontos X e L. Os formatos da densidade de estados vibracionais entre semicondutores amorfos e cristalinos estão diretamente associados, exceto por um alargamento característico no caso amorfo, em consequência da presença de desordem topológica. O fato de o espectro obtido a partir de um material amorfo ser uma versão "alargada" do caso cristalino é uma consequência direta da presença de ordem de curto alcance nos dois sistemas (tal e qual em outras propriedades dos semicondutores, os modos vibracionais estão determinados pelo caráter químico local, principalmente pelos comprimentos, ângulos e força de ligação entre as espécies químicas envolvidas). Tendo-se em mente tais considerações, é bastante usual a denominação das várias bandas vibracionais em sistemas amorfos de acordo com a nomenclatura adotada no caso dos cristais: TA, LA, LO e TO. Neste trabalho de Tese foram utilizadas apenas as informações relativas ao modo TO (designado por TO*, uma vez que possui contribuições dos modos LA e LO, dada a proximidade entre os mesmos). A partir do tratamento dos dados experimentais podem-se extrair informações tais como: frequência de espalhamento ou deslocamento Raman (ω_{TO*}); intensidade de espalhamento (I_{TO*}) e; correspondentes larguras totais a meia altura ($\Delta\sigma_{TO*}$) do modo vibracional TO*.

Muitos dos estudos de espalhamento Raman em semicondutores amorfos têm apresentado correspondências com as respectivas formas de deposição (técnica e condições) [14]-[17] assim como também com a concentração de diferentes espécies atômicas incorporadas [18]-[20]. Como um consenso geral, em muitos destes trabalhos experimentais, costuma-se associar a largura total a meia altura (FWHM- *full width at half maximum height*) do modo TO ($\Delta\sigma_{TO*}$) e a razão entre intensidades I_{TA}/I_{TO*} como indicadores da desordem estrutural. Valores crescentes de $\Delta\sigma_{TO*}$ correspondem a maior desordem topológica (a grosso modo, $\Delta\sigma_{TO*}$ está associado a modificações na SRO, particularmente da distribuição de ângulos de ligação). Modificações no valor da razão I_{TA}/I_{TO*} estão associados, em primeira aproximação, a modificações no modo TO*; o qual diminui em intensidade como resultado do alargamento. A relativa constância da contribuição devida ao modo TA é consistente com cálculos teóricos [21], os quais indicam pequenas modificações para grandes desvios nos ângulos de ligação. Convém mencionar que os modos do tipo TA são sensíveis apenas à ordem de médio alcance (IRO) [8].

A fim de uma compreensão detalhada da influência do nitrogênio em redes de a-Ge foi realizado um estudo bastante cuidadoso de suas propriedades estruturais [22], [23]. Com relação às propriedades estruturais das ligas a-SiN, vasta é a literatura disponível

[18], [19], [24]-[32]. Passemos então às análises de espectroscopia IR e de espalhamento Raman realizadas em uma série de ligas a-GeN.

4.II. Ligas Amorfas de GeN

A. Principais Características

A série de ligas a-GeN aqui analisada foi depositada pela técnica de *rf sputtering* em uma atmosfera de $\text{Ar}+(\text{N}_2)$; ao longo de toda a série de amostras, o único parâmetro variado foi a pressão parcial de nitrogênio (P_{N_2}) a fim de se obter amostras com diferentes concentrações. A concentração de nitrogênio incorporado nas ligas, foi determinada através de reações nucleares (NRA- *Nuclear Reaction Analysis*) induzidas por dêuterons [9], [22], [33]. Na Figura 4.2 tem-se representadas algumas concentrações de nitrogênio, conforme obtidas por NRA, em função da pressão parcial de nitrogênio P_{N_2} utilizada durante as deposições em um sistema de *rf sputtering*.

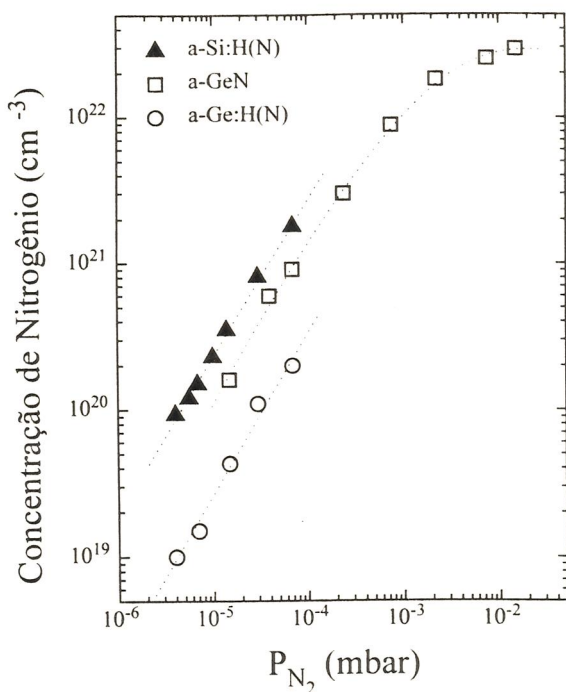


Figura 4.2- Representação da concentração de nitrogênio incorporado [N] (conforme determinado por NRA) em função da pressão parcial de nitrogênio (P_{N_2}) utilizada durante as deposições, em diferentes materiais: a-Si:H e a-Ge:H dopados com N e, as ligas de a-GeN. Em primeira aproximação, os diferentes valores de [N] estão associados à química de incorporação das espécies envolvidas [34] enquanto o fenômeno de saturação apresentado pelas ligas a-GeN, está relacionado às condições de deposição [22].

Relativo a algumas das propriedades opto-eletrônicas, na Figura 4.3 tem-se representados os *gaps* ópticos E_{04} e E_{Tauc} e o parâmetro $B^{1/2}$ em função da concentração de nitrogênio.

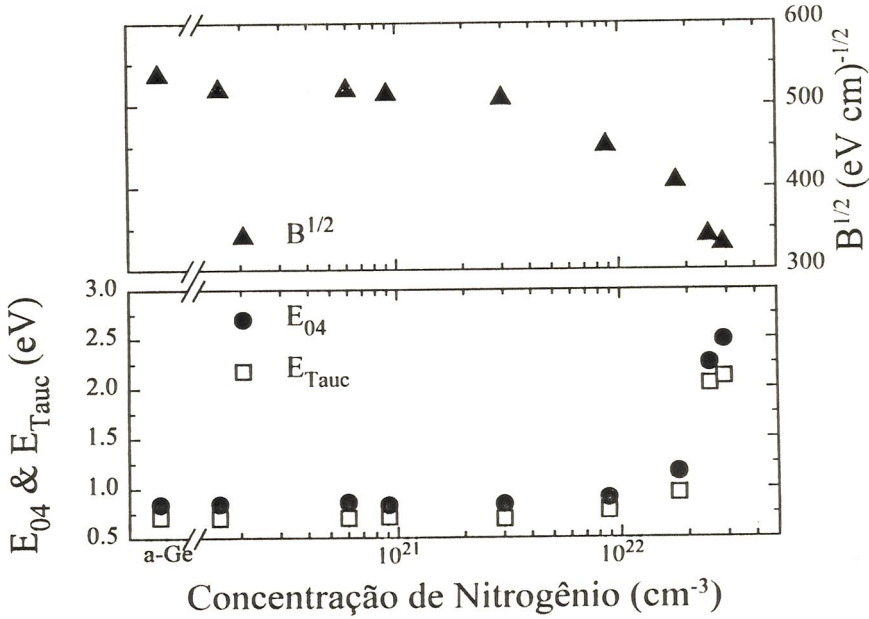


Figura 4.3- E_{04} , E_{Tauc} e $B^{1/2}$ em função da concentração de nitrogênio nas ligas a-GeN. Note-se o comportamento exibido por tais parâmetros para $[N] > 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (ver discussão apresentada no Capítulo 3).

Maiores detalhes com relação à deposição das amostras e técnicas de análise empregadas, podem ser encontradas na referência [22].

B. Espectroscopia de IR

Associado às vibrações envolvendo o grupo Ge_3N (ou esqueleto Ge_3N) podem verificar-se os seguintes modos vibracionais: *breathing*, *stretching* fora do plano, *stretching* simétrico e assimétrico no plano e, *bending* no plano [22], [35]. As principais bandas de absorção associadas às ligações entre átomos de Ge e de N (bem como aquelas induzidas pelas mesmas) estão representadas na Figura 4.4. Nesta Figura tem-se o coeficiente de absorção, para amostras com diferentes concentrações de nitrogênio, em função do número de onda (ou frequência de vibração do correspondente dipolo), compreendendo um intervalo de energias denominado *far*- e *mid*-IR ($\approx 200\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$). O modo vibracional *stretching* assimétrico ($\omega_{ast} \approx 700 \text{ cm}^{-1}$) é bastante ativo no IR e, conforme pode ser visto através da Figura 4.4, torna-se mais intenso à medida que a concentração de nitrogênio aumenta.

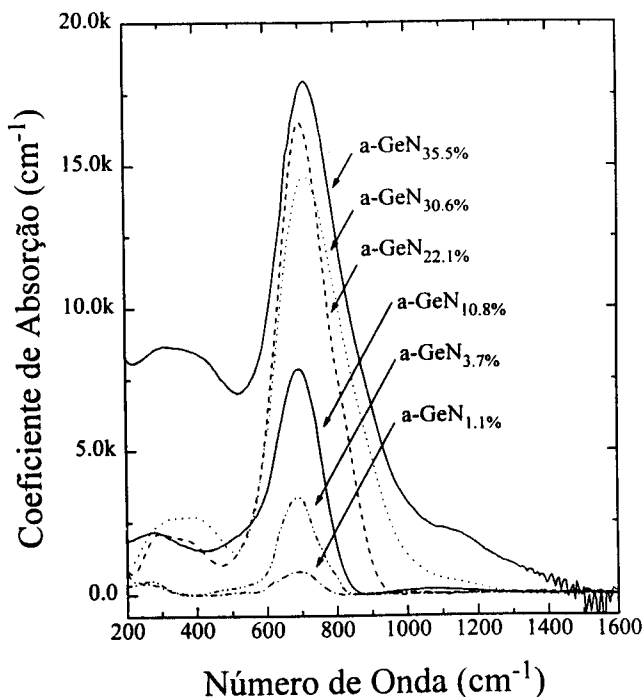


Figura 4.4- Representação das bandas de absorção observadas nas ligas de a-GeN. Na Figura observa-se o coeficiente de absorção em função do número de onda (ou frequência de vibração) para amostras com diferentes concentrações de nitrogênio.

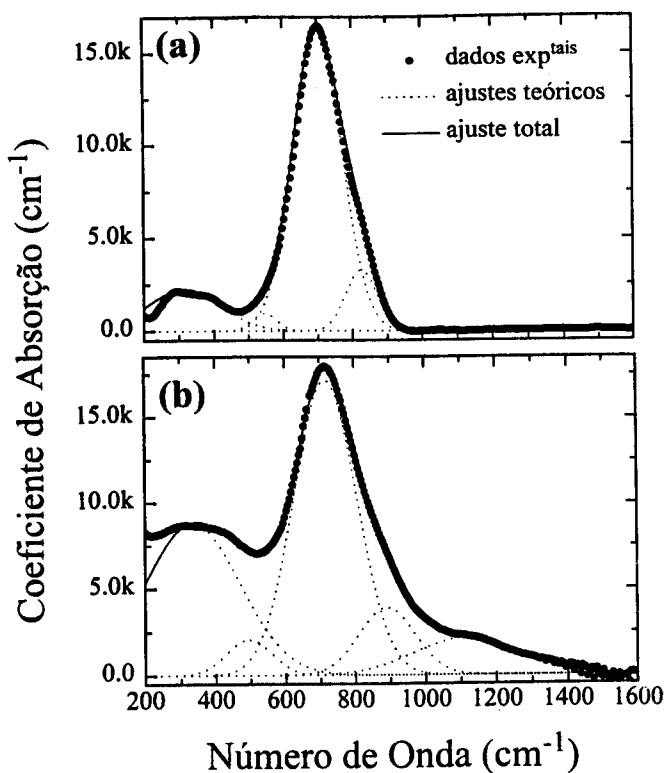


Figura 4.5- Representação das bandas de absorção observadas nas ligas de a-GeN e, correspondente deconvolução para os diferentes modos vibracionais envolvendo ligações entre átomos de Ge e de N (vide texto). Amostras: (a) a-GeN_{22.1%} e, (b) a-GeN_{35.5%}.

Ainda com relação à Figura 4.4, além do aumento no coeficiente de absorção (consequência direta do acréscimo no número de dipolos envolvendo átomos de Ge e de N), verifica-se também o surgimento de novas estruturas à medida que a concentração de nitrogênio aumenta.

A deconvolução de bandas de absorção em sólidos, devida a novos modos vibracionais, não é trivial e, muitas das vezes, requer a utilização de certos critérios:

(a) em primeiro lugar, comparações entre sistemas análogos são extremamente úteis para a identificação precisa dos modos vibracionais (mantidas as devidas proporções, sistemas gasosos podem e devem ser utilizados) e;

(b) mudanças no formato das bandas de absorção devem ser analisadas com cautela:

(i) a correspondência linear entre área integrada e máximo de absorção de uma banda, indica que apenas o número de dipolos oscilantes está variando (devido a um acréscimo na incorporação de uma nova espécie, por exemplo);

(ii) desvios neste tipo de relação podem estar associados ao surgimento de novos modos vibracionais e;

(iii) relações lineares entre áreas integradas (ou máximos do coeficiente de absorção) entre estruturas a diferentes frequências de vibração, indicam que ambas têm a mesma origem (introdução de uma nova espécie e/ou desordem, por exemplo).

Baseando-se nestas considerações, as bandas de absorção presentes nas ligas de a-GeN foram deconvoluídas, através de ajustes matemáticos. Na Figura 4.5 tem-se representados os vários modos vibracionais observados nas bandas de absorção de duas amostras (a-GeN_{22.1%} e a-GeN_{35.5%}). De acordo com o que pode ser apreciado na Figura 4.5, para a amostra com a maior concentração de nitrogênio analisada, chega-se a ter até cinco diferentes modos vibracionais. Em ordem crescente de número de onda (frequência de vibração) tais estruturas foram associadas aos seguintes modos vibracionais: *breathing* envolvendo ligações Ge-Ge ($\omega_{breath} \approx 300 \text{ cm}^{-1}$), *stretching* simétrico Ge-N ($\omega_{sst} \approx 450-480 \text{ cm}^{-1}$), *stretching* assimétrico Ge-N ($\omega_{ast} \approx 690-715 \text{ cm}^{-1}$) e, correspondentes satélites ($\omega_{ast1} \approx 830-900 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_{ast2} \approx 1100 \text{ cm}^{-1}$). Para a identificação destes modos, analogias com as vibrações moleculares da espécie gasosa trigermilamina (GeH₃)₃N foram de grande utilidade [36], [37]. Discutamos cada um dos modos vibracionais separadamente.

Ao contrário do que ocorre no caso cristalino, devido a ligações perfeitamente homopolares e também em função das regras de seleção, todos os modos vibracionais são (em princípio) permitidos nas redes amorfas. Esta, em parte, é a origem do modo vibracional *breathing* a $\omega_{breath} \approx 300 \text{ cm}^{-1}$, melhor denominado *breathing* induzido por desordem, envolvendo ligações Ge-Ge. Em outras palavras, as ligações Ge-Ge presentes na rede amorfa do a-Ge, tornam-se ativas no IR à medida que mais átomos de N são

incorporados (em consequência da transferência de carga e, também devido ao aumento da desordem topológica). Redes de a-Si costumam apresentar o mesmo tipo de modo vibracional a $\approx 500 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.1).

As bandas de absorção a ≈ 450 e a $\approx 700 \text{ cm}^{-1}$, estão associadas aos modos vibracionais, no plano, *stretching* simétrico e *stretching* assimétrico, respectivamente. Nestes casos, as identificações foram realizadas em base a uma cuidadosa analogia com os modos vibracionais da molécula de trigermilanima [22] para o ω_{sst} e segundo informações da literatura [38].

De fato, todos os modos vibracionais identificados até aqui, apresentam o mesmo tipo de comportamento em relação à presença de nitrogênio na rede do a-Ge. Na Figura 4.6 tem-se representados os máximos valores dos coeficientes de absorção dos modos vibracionais Ge-N *stretching* assimétrico, Ge-N *stretching* simétrico e Ge-Ge *breathing*, em função da concentração de nitrogênio. O mesmo tipo de correspondência verifica-se para representações da área integrada do coeficiente de absorção destes modos em função da concentração de nitrogênio.

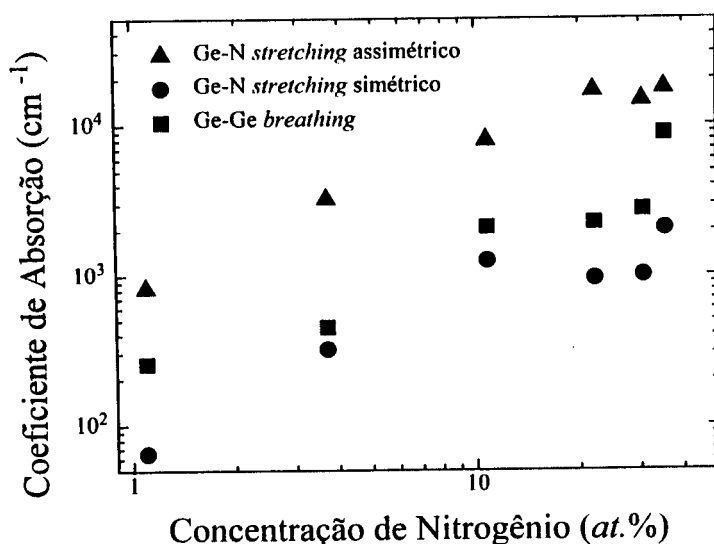


Figura 4.6- Representação dos máximos coeficientes de absorção encontrados nas bandas correspondentes aos modos Ge-N *stretching* assimétrico ($\approx 700 \text{ cm}^{-1}$), Ge-N *stretching* simétrico ($\approx 450 \text{ cm}^{-1}$) e Ge-Ge *breathing* ($\approx 300 \text{ cm}^{-1}$). Note-se que os três modos vibracionais apresentam o mesmo tipo de comportamento em relação à presença de nitrogênio incorporado.

Conforme se sabe [39], átomos de diferente eletronegatividade quando ligados a uma rede, são responsáveis por certa transferência de carga (tanto mais intensa quanto maior a diferença de eletronegatividade entre as espécies consideradas). A ausência de

átomos ligados (*dangling bonds*) também dá origem a transferência de carga [40]. Além de efeitos indutivos, para as amostras com as maiores concentrações de nitrogênio, surgem outros dois modos vibracionais. Tais estruturas estão também associadas ao modo *stretching* assimétrico porém, rodeadas por diferentes arranjos de ligações entre átomos (daí a denominação de satélites) [22]. Na Figura 4.7 tem-se representados, em duas dimensões, os ambientes atômicos propostos para tais modos vibracionais.

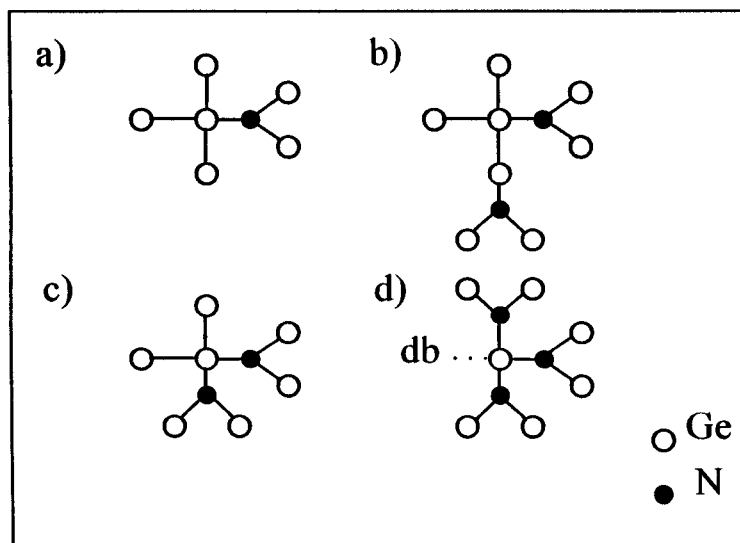


Figura 4.7- Representação esquemática dos ambientes atômicos associados aos modos vibracionais: (a) *stretching* assimétrico ($\omega_{ast} \approx 690 \text{ cm}^{-1}$); (b) *stretching* assimétrico com efeito indutivo ($\omega_{ast} > 690 \text{ cm}^{-1}$); (c) primeiro satélite do *stretching* assimétrico ($\omega_{ast1} \approx 830 \text{ cm}^{-1}$) e; (d) segundo satélite do *stretching* assimétrico ($\omega_{ast2} \approx 1100 \text{ cm}^{-1}$).

Na Figura 4.7(a) está esquematizado o modo *stretching* assimétrico. À medida que a concentração de nitrogênio aumenta podem-se observar vibrações Ge-N tendo átomos de N como segundos vizinhos (Figura 4.7(b)). Neste caso, verifica-se o fenômeno de transferência de carga ou efeito indutivo ($\omega_{ast} \approx 690 \rightarrow 715 \text{ cm}^{-1}$), tanto mais intenso quanto maior o número de átomos de N como segundos vizinhos. As concentrações ainda maiores de nitrogênio na rede do a-Ge ($[N] > 20\%$), dipolos Ge-N terão átomos de N como primeiros vizinhos (Figura 4.7(c)). Surge então, o primeiro satélite do modo *stretching* assimétrico, o qual, também apresenta efeitos indutivos de acordo com a concentração de nitrogênio. E, por fim, para valores de $[N] \geq 30\%$ tem origem o segundo satélite do modo *stretching* assimétrico (Figura 4.7(d)). A presença de tal modo está associada à proximidade de *dangling bonds* aos dipolos Ge-N considerados [22]. Vale

mencionar, no entanto, que estas associações baseadas no esqueleto Ge_3N não descartam outras possíveis interpretações com respeito às variantes do modo *stretching* assimétrico.

Ainda com relação ao modo *stretching* assimétrico ($\omega_{ast} \approx 690 \text{ cm}^{-1}$) foi possível o estabelecimento de uma constante de calibração. Conforme mencionado anteriormente, por meio deste tipo de constante de calibração é possível determinar a concentração de N através da área integrada do modo vibracional considerado, dispensando assim, a necessidade de medidas de concentração absoluta. Na Figura 4.8 tem-se representada a concentração de nitrogênio incorporado (conforme determinada através de NRA) em função da área integrada da banda de absorção correspondente ao modo *stretching* assimétrico. A constante de calibração assim determinada foi, $k_{\text{Ge}} = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ [22], [41]. O mesmo tipo de procedimento foi realizado em algumas amostras de a-Si:H dopadas com nitrogênio e, a constante encontrada foi $k_{\text{Si}} = 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ [34].

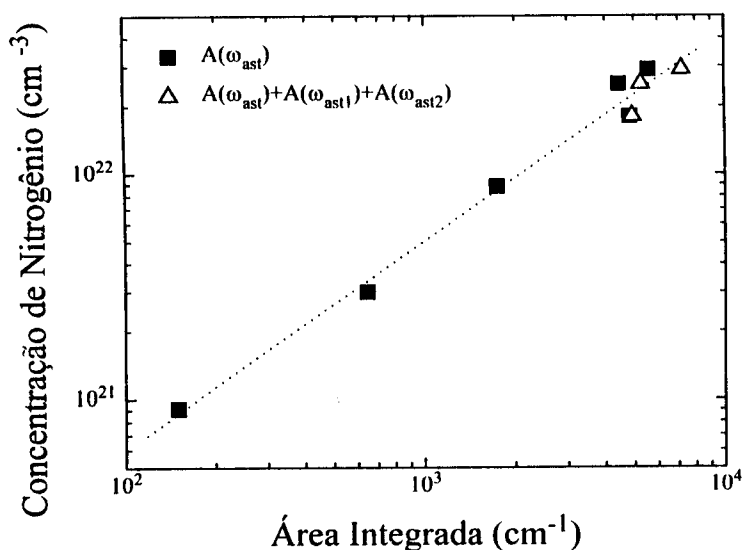


Figura 4.8- Concentração de nitrogênio incorporado nas ligas de a-GeN (conforme determinado por NRA) em função da área integrada da banda de absorção correspondente ao modo vibracional *stretching* assimétrico no plano ($\omega_{ast} \approx 690 \text{ cm}^{-1}$). Além das áreas integradas do modo *stretching* assimétrico, estão representadas também as áreas totais envolvendo os seus respectivos satélites $A(\omega_{ast}) + A(\omega_{ast1}) + A(\omega_{ast2})$.

C. Desordem

Além de mudanças nas propriedades ópticas (Figura 4.3) e do surgimento de novos modos vibracionais (Figuras 4.4 e 4.5), a introdução de nitrogênio é também responsável por um apreciável aumento da desordem topológica na rede do a-Ge. Isto, por sua vez, já era de se esperar considerando-se as grandes diferenças envolvendo os átomos de Ge e de N (coordenação química, raio atômico e, eletronegatividade, por

exemplo). De forma análoga às outras propriedades, o aumento na desordem topológica também está diretamente associado à concentração de nitrogênio na rede do a-Ge. Na Figura 4.9 tem-se representados os valores da cauda de Urbach E_0 (obtidos segundo medidas de PDS) em função da concentração de nitrogênio incorporado. Conforme pode ser observado, dentro do intervalo de concentrações analisado, o nitrogênio gera consideráveis modificações na estrutura do material.

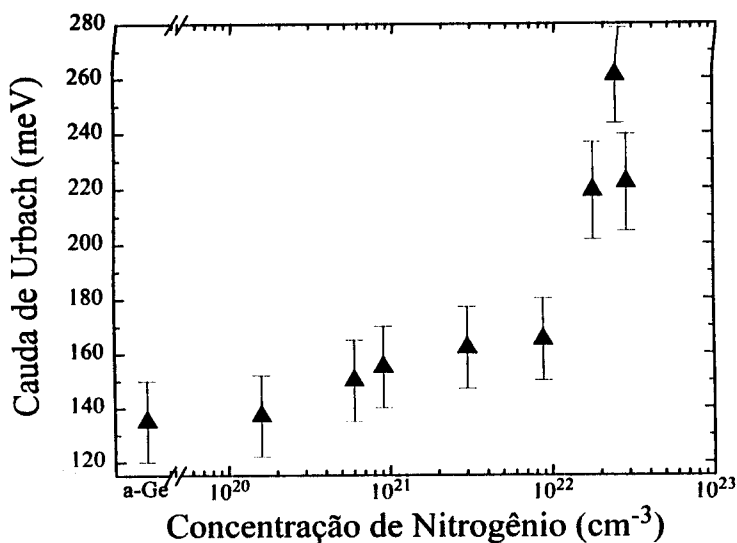


Figura 4.9- Representação da cauda de Urbach E_0 em função da concentração de nitrogênio incorporado na rede do a-Ge. De acordo com a Figura, vêm-se claramente dois comportamentos distintos correspondentes às concentrações rica em Ge ($[\text{N}] < 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) e rica em N ($[\text{N}] > 10^{22} \text{ cm}^{-3}$).

Vale mencionar que o mesmo tipo de comportamento pode ser verificado por meio das medidas de espalhamento Raman [23]. Neste último caso, através da FWHM do modo TO^* , $\Delta\sigma_{\text{TO}^*}$, obtém-se informações relativas à distribuição dos ângulos entre ligações (Figura 4.10). E, de fato, as amostras ricas em nitrogênio apresentam um maior valor para $\Delta\sigma_{\text{TO}^*}$ ou, para a desordem topológica (lembre-se que $\Delta\sigma_{\text{TA}}$ é sensível apenas à ordem de médio alcance). Com relação à desordem observada nestas ligas, à medida que uma maior concentração de nitrogênio é introduzida, é importante ressaltar que a mesma deve-se não apenas às diferenças físicas entre os átomos de Ge e de N (raio covalente, por exemplo). Considerações quanto ao caráter químico das espécies consideradas também devem ser observados, tais como o número de coordenação e a geometria dos orbitais envolvidos nas ligações químicas entre átomos de Ge e de N [42]. Tais informações podem ser obtidas diretamente através de medidas de fotoemissão

(Capítulo 6) ou, indiretamente por meio da análise do parâmetro $B^{1/2}$ de Tauc (cujo valor pode ser associado ao caráter dos orbitais responsáveis pelo topo da banda de valência VBM).

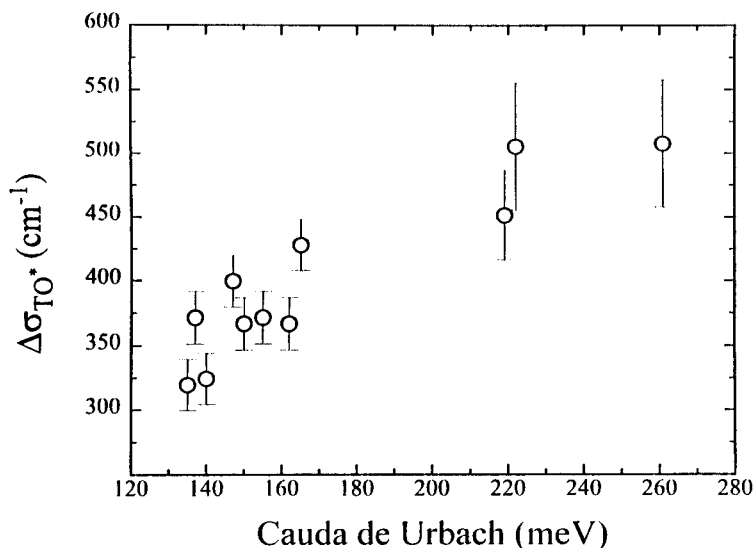


Figura 4.10- Representação das larguras totais à meia altura FWHM ($\Delta\sigma_{TO^*}$) relativas ao modo TO* em função da correspondente cauda de Urbach, obtida para amostras da série de ligas a-GeN. Note-se o comportamento exibido por $\Delta\sigma_{TO^*}$ e E_0 .

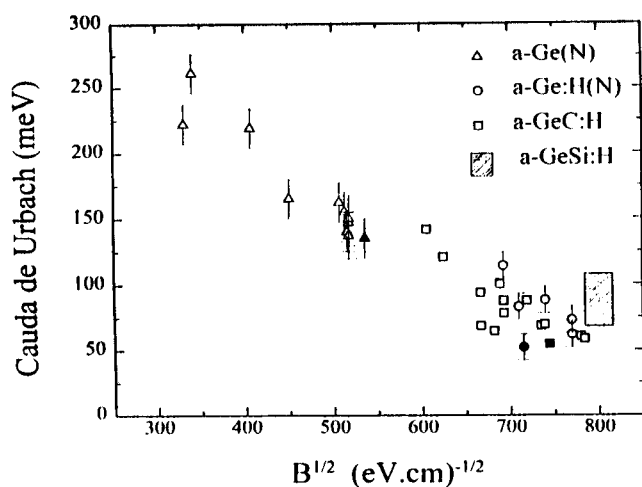


Figura 4.11- Representação da cauda de Urbach E_0 em função do correspondente parâmetro $B^{1/2}$ de Tauc, para amostras de a-Ge com diferentes concentrações de nitrogênio. Algumas das referências utilizadas foram: a-Ge:H dopado com N– A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* **46**, 2119 (1992); ligas de a-GeC:H– T.P. Druessedau, A. Annen, B. Schroeder and H. Freistedt, *Philos. Mag. B* **69**, 1 (1994); ligas de a-GeSi:H– A. Skumanjch, A. Frova and N.M. Amer, *Sol. Stat. Commun.* **54**, 597 (1985) e referências internas e; ligas a-GeN– presente trabalho.

Durante muito tempo pensou-se que o parâmetro $B^{1/2}$ de Tauc estivesse associado exclusivamente à desordem topológica dos semicondutores amorfos [43], [44]. O parâmetro $B^{1/2}$ de Tauc, no entanto, está relacionado ao elemento de matriz de transições ópticas (conforme discutido no Capítulo 3) e, para a obtenção de informações referentes à desordem topológica, as técnicas mais indicadas são o PDS e o espalhamento Raman. O parâmetro $B^{1/2}$ apenas indica mudanças no caráter dos estados do topo da banda de valência, conforme pode ser apreciado através da Figura 4.11. De acordo com a Figura, uma clara e marcada tendência para o parâmetro $B^{1/2}$ só ocorre para altas concentrações de nitrogênio nas ligas de a-GeN. Neste último caso, os estados do topo da banda de valência estão sofrendo alterações: de um caráter exclusivamente sp^3 para uma combinação de orbitais sp^3+sp^2 [42]. Ainda com relação à Figura 4.11, o parâmetro $B^{1/2}$ não apresenta grandes mudanças nas ligas envolvendo átomos de Ge, Si e C (todos átomos com hibridização do tipo sp^3), muito embora a desordem topológica mude claramente (E_0). Os maiores valores de $B^{1/2}$ para as ligas de a-GeC:H muito provavelmente devem estar associados à presença de ligações do tipo grafiticas [44]. Resumindo, o parâmetro $B^{1/2}$ não pode ser utilizado como um indicador de desordem nos semicondutores amorfos. Está associado à desordem topológica apenas se envolvendo átomos com diferentes hibridizações e, na região de altas concentrações (como no caso das presentes ligas de a-GeN).

D. Transferência de Carga

Outro aspecto interessante associado à presença de nitrogênio na rede do a-Ge está relacionado à transferência de carga. Este processo se dá uma vez que os átomos de nitrogênio são muito mais eletronegativos que os de Ge ($\chi_{\text{Ge}} = 3.59$ e $\chi_{\text{N}} = 4.49$ [45]) e é observado tanto na posição das bandas de absorção de IR quanto nos modos vibracionais observados em Raman. Conforme pode ser observado por meio da Figura 4.3, o *gap* óptico E_{04} apresenta um comportamento bastante peculiar com relação à concentração de nitrogênio. Na Figura 4.12 tem-se representadas as frequências de vibração relativas aos modos *stretching* assimétrico no plano (ω_{ast} e ω_{astI}) bem como aquelas observadas em Raman (modo TO^*), em função do *gap* óptico E_{04} . Segundo esta Figura, todos os modos vibracionais analisados apresentam um aumento na frequência de vibração à medida que a concentração de nitrogênio incorporado aumenta (aumento de E_{04}). Fenômeno que, por sua vez, está associado a uma maior transferência de carga entre os átomos de Ge e de N. Com relação às frequências observadas em IR, convém notar as diferentes taxas de aumento de frequência entre o modo *stretching* assimétrico e o seu correspondente primeiro satélite. Segundo os ambientes atômicos representados na Figura 4.7, este

comportamento reforça a idéia de que, neste último caso (o do primeiro satélite do modo *stretching* assimétrico), os átomos de nitrogênio são primeiros vizinhos dos dipolos Ge-N considerados.

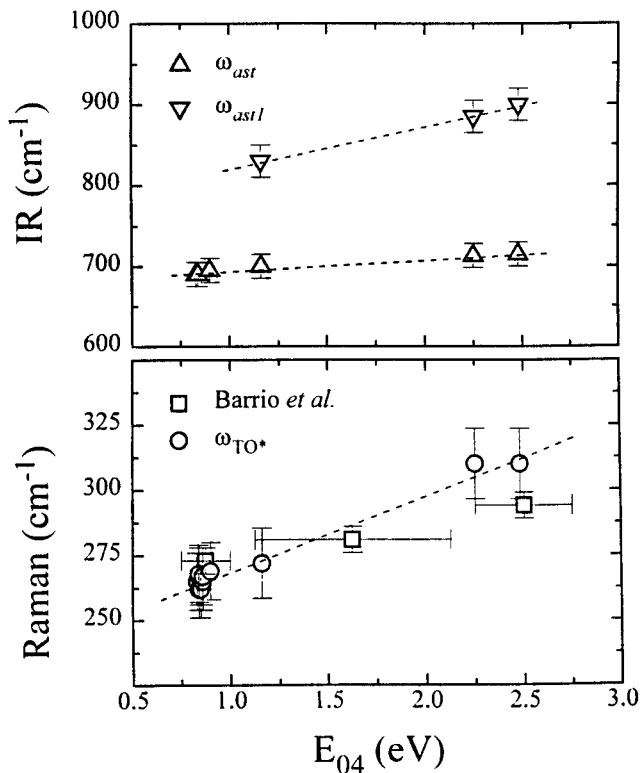


Figura 4.12- Frequências de vibração observadas através da espectroscopia de IR e de espalhamento Raman nas ligas de a-GeN, em função do *gap* óptico E_{04} (ou da concentração de nitrogênio). Na parte superior estão frequências relativas aos modos *stretching* assimétrico no plano ($\omega_{ast} \approx 700 \text{ cm}^{-1}$) e de seu correspondente primeiro satélite ($\omega_{ast1} \approx 850 \text{ cm}^{-1}$). Na parte inferior tem-se as frequências características do modo TO^* (observadas tanto teorica [46] quanto experimentalmente). As linhas pontilhadas correspondem a ajustes lineares dos dados experimentais.

4.III. Considerações Finais

No presente Capítulo foram tratados vários aspectos relativos às propriedades estruturais das ligas de a-GeN. Uma breve discussão das principais características envolvendo as técnicas de espectroscopia de IR e de espalhamento Raman foi feita e, dentre os assuntos explorados pode-se destacar:

(i) muitas das propriedades opto-eletrônicas das ligas de a-GeN estão diretamente associadas à concentração de nitrogênio incorporado nas mesmas (E_{04} , E_{Tauc} , $B^{1/2}$, surgimento de novos modos vibracionais ativos em IR e em Raman, transferência de carga entre átomos, etc.);

(ii) um estudo cuidadoso dos espectros de absorção no IR permitiu a identificação de vários modos vibracionais, bem como suas possíveis simetrias de vibração e vizinhança local (ω_{breath} , ω_{sst} , ω_{ast} , ω_{ast1} e ω_{ast2}). Análises quantitativas também permitiram o estabelecimento de uma constante de calibração para o modo *stretching* assimétrico;

(iii) entre os vários efeitos devidos à presença do nitrogênio na rede do a-Ge, verifica-se também um considerável aumento na desordem topológica do material. Neste caso, tanto as informações obtidas através de espectroscopia por deflexão térmica (PDS) e de espectroscopia de NIR-VIS (por meio do parâmetro $B^{1/2}$ de Tauc) quanto aquelas obtidas através de espalhamento Raman, fornecem informações similares;

(iv) especificamente relacionado ao parâmetro $B^{1/2}$ de Tauc, o mesmo pode ser utilizado para verificar mudanças nos estados eletrônicos no topo da banda de valência VBM. Isto só aplica-se, no entanto, entre átomos de diferente hibridização e sob o regime de altas concentrações (ligas). Na Figura 4.13, ilustra-se este tipo de fenômeno em ligas de a-GeN e a-SiN.

Segundo os resultados experimentais, pode-se dizer que o parâmetro $B^{1/2}$ apresenta os mais altos valores para materiais com uma estrutura eletrônica específica ou bem definida (ou só do tipo sp^3 ou só do tipo sp^2). Pequenos valores de $B^{1/2}$ indicam combinações intermediárias entre as contribuições sp^3 e sp^2 (e/ou "erosão" nos estados do topo da banda de valência [42]).

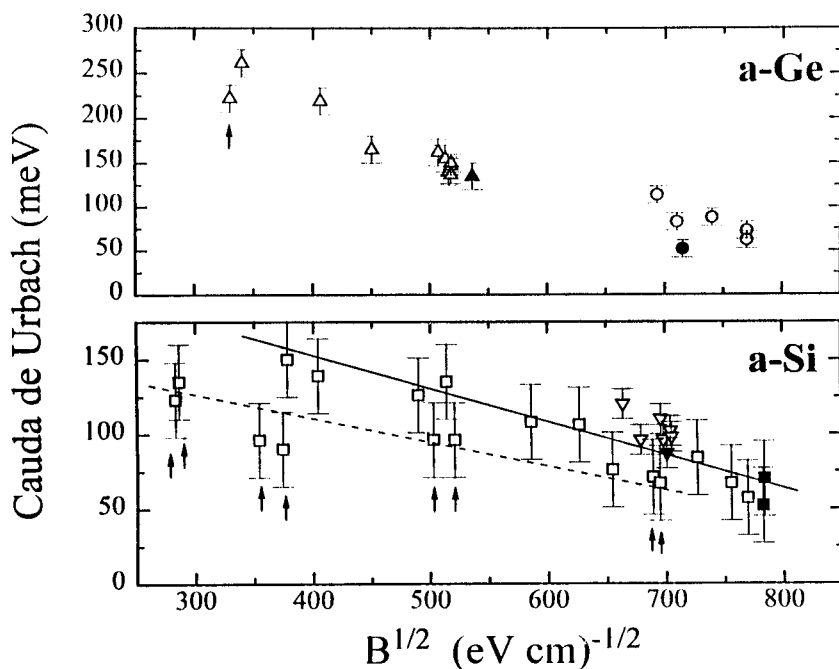


Figura 4.13- Representação dos valores da cauda de Urbach em função do parâmetro $B^{1/2}$ de Tauc para ligas de a-GeN e a-SiN. Baixas concentrações de nitrogênio em ambas as redes amorfas apenas causa dispersão nos valores de $B^{1/2}$ (círculos– A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* **46**, 2119 (1992) e triângulos invertidos– A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, não publicado). Para as amostras com maior concentração de nitrogênio, $B^{1/2}$ indica mudanças no VBM. As setas apontam amostras com características puramente de nitretos estequiométricos [42]. Triângulos– presente trabalho e, quadrados–S. Hasegawa, M. Matuura and Y. Kurata, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1272 (1986).

REFERÊNCIAS

Capítulo 4

- [1]. N.L. Alpert, W.E. Keiser and H.A. Szymanky in *IR, Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, (Plenum Press, 1964).
- [2]. J.R. Ferraro and K. Krishnan in *Practical FT Infrared Spectroscopy*, (Academic Press, 1990).
- [3]. P.J. Zanzucchi in *The Vibrational Spectra of α -Si:H, Semiconductors and Semimetals*, Vol. 21, Part B, (Academic Press Inc., 1984), Chap. 4.
- [4]. R.A. Street in *Hydrogenated Amorphous Silicon*, (Cambridge Univ. Press, 1991).
- [5]. M. Stutzmann in *Amorphous Semiconductors*, não publicado.
- [6]. M.H. Brodsky in *Light Scattering in Solids I, Topics in Applied Physics*, Vol. 8, Ed. M. Cardona, (Springer-Verlag, 1983), Chap. 5.
- [7]. N.B. Colthup, L.H. Daly and S.E. Wiberly in *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, (Academic Press Inc., 1975).
- [8]. J.S. Lannin in *Raman Scattering of Amorphous Si, Ge, and Their Alloys, Semiconductors and Semimetals*, Vol. 21, Part B, (Academic Press Inc., 1984), Chap. 6.
- [9]. L.C. Feldman and J.W. Mayer in *Fundamental of Surface and Thin Film Analysis*, (North-Holland Physics Pub., 1986).
- [10]. Para maiores detalhes veja, por exemplo, A.R. Zanatta em "*Nitrogênio como um dopante em filmes de α -Ge:H*", Tese de Mestrado (UNICAMP, 1991).
- [11]. H. Shanks, C.J. Fang, L. Ley, M. Cardona, F.G. Demond and S. Kalbitzer, *Phys. Stat. Sol. (b)* **100**, 43 (1980).
- [12]. E. Bhattacharya and A.H. Mahan, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1587 (1988).
- [13]. A.R. Zanatta, F. Fajardo, M. Mulato and I. Chambouleyron, não publicado.
- [14]. J.S. Lannin, L.J. Pilione, S.T. Kshisagar, R. Messier and R.C. Ross, *Phys. Rev. B* **26**, 3506 (1982).
- [15]. L.J. Pilione, N. Maley, N. Lustig and J.S. Lannin, *J. Vac. Sci. Technol.* **A1**, 388 (1983).
- [16]. J.E. Yehoda and J.L. Lannin, *J. Vac. Sci. Technol.* **A1**, 392 (1983).
- [17]. N. Maley, J.S. Lannin and B.A. Scott, *J. Non-Cryst. Solids* **59&60**, 201 (1983).
- [18]. A. Morimoto, S. Oozora, M. Kumeda and T. Shimizu, *Sol. Stat. Commun.* **47**, 773 (1983).

- [19]. T. Shimizu, *J. Non-Cryst. Solids* **59&60**, 117 (1983).
- [20]. M.B. Tzolov, N.V. Tzenov and D.I. Dimova-Malinovska, *J. Appl. Phys.* **74**, 2731 (1983).
- [21]. D. Beeman and B.L. Bobbs, *Phys. Rev. B* **12**, 1399 (1975).
- [22]. A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* **48**, 4560 (1993).
- [23]. A.R. Zanatta, P.V. Santos and I. Chambouleyron, não publicado.
- [24]. A. Morimoto, M. Kumeda and T. Shimizu, *J. Non-Cryst. Solids* **59&60**, 537 (1983).
- [25]. A. Motimoto, S. Oozora, M. Kumeda and T. Shimizu, *Phys. Stat. Sol. (b)* **119**, 715 (1983).
- [26]. D. Della Sala, C. Coluzza, G. Fortunato and F. Evangelisti, *J. Non-Cryst. Solids* **77&78**, 933 (1985).
- [27]. S. Hasegawa, M. Matuura, H. Anbutu and Y. Kurata, *Philos. Mag. B* **56**, 633 (1987).
- [28]. S. Hasegawa, H. Anbutu and Y. Kurata, *Philos. Mag. B* **59**, 365 (1989).
- [29]. K.C. Lin and S.C. Lee, *J. Appl. Phys.* **72**, 5474 (1992).
- [30]. M.J. Williams, S.M. Cho, S.S. He and G. Lucovsky, *J. Non-Cryst. Solids* **164-166**, 67 (1993).
- [31]. Y. Masaki, R.A.G. Gibson and P.G. LeComber, *J. Appl. Phys.* **73**, 5088 (1993).
- [32]. S. Hasegawa, L. He, Y. Amano and T. Inokuma, *Phys. Rev. B* **48**, 5315 (1993).
- [33]. As medidas de NRA, induzidas por dêuterons [$^{14}\text{N}(d,p)^{15}\text{N}$], foram realizadas na PUC-RJ pelo Prof. F.L. Freire Jr, em um acelerador van de Graaff (4MeV).
- [34]. A.R. Zanatta, F.L. Freire Jr and I. Chambouleyron, não publicado.
- [35]. G. Lucovsky and W.B. Pollard in *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II*, Ed. J.D. Joannopoulos and G. Lucovsky, Topics in Applied Physics Vol. 56, (Springer, 1984), Chap. 7.
- [36]. D.W.H. Rankin, *J. Chem. Soc. A* 1926 (1969).
- [37]. C. Glidewell, D.W.H. Rankin and A.G. Robiette, *J. Chem. Soc. A* 2935 (1970).
- [38]. I. Chambouleyron, F.C. Marques, J.I. Cisneros, F. Alvarez, S. Moehlecke and I. Pereyra, *J. Non-Cryst. Solids* **77&78**, 1309 (1985).
- [39]. G. Lucovsky, *Sol. State Commun.* **29**, 571 (1979) e, referências internas.
- [40]. T.S. Shi, S.N. Sahu, G.S. Oehrlein, A. Hiraki and J.W. Corbett, *Phys. Stat. Sol. (a)* **74**, 329 (1982).
- [41]. A.R. Zanatta, F.L. Freire Jr and I. Chambouleyron, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, A313 (1993).
- [42]. A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, não publicado.

- [43]. N. Mott and E.A. Davis in *Electronic Processes in Non-Crystalline Semiconductors*, (Claredon Press, 1979).
- [44]. J. Bullo and M.P. Schmidt, *Phys. Stat. Sol. (b)* **143**, 345 (1987) e, referências internas.
- [45]. R.T. Sanderson in *Chemical Bonds and Bond Energy*, (Academic Press, 1976).
- [46]. R.A. Barrio, A.S. Carriço, F.C. Marques, J. Sanjurjo and I. Chambouleyron, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 69 (1989).

5.1. Introdução

Considerações Gerais

Grande parte da pesquisa desenvolvida ao longo deste trabalho de Tese originou-se a partir do estudo das propriedades de transporte em filmes de germânio amorfo hidrogenado (a-Ge:H) dopados com nitrogênio [1]. Em função dos resultados obtidos e, motivados também por novas idéias, vários outros aspectos foram explorados (propriedades ópticas, estruturais e eletrônicas, por exemplo) buscando um entendimento mais detalhado dos fenômenos associados à presença de N nos semicondutores amorfos.

Entre os elementos da coluna V na Tabela Periódica, o N como uma impureza em Si e em Ge assume um papel bastante peculiar. Enquanto P, As, Sb e Bi são doadores rasos típicos em Si e em Ge, diversas tentativas em se utilizar N como um doador ativo na rede cristalina destes semicondutores elementares têm proporcionado resultados, na maioria das vezes, completamente distintos. Nitrogênio implantado em c-Si, por exemplo, pode dar origem a níveis doadores tanto rasos quanto profundos (com energias variando de uns poucos até algumas centenas de meV) dependendo da energia e temperatura de implantação bem como dos procedimentos adotados durante o posterior tratamento térmico [2]. A referência 2 apresenta uma breve revisão das várias investigações neste sentido, trazendo como conclusão o fato de o comportamento elétrico de N em c-Si ainda estar longe de ser entendido. A Figura 5.1 apresenta alguns dos principais resultados referentes à presença de N em c-Si. É importante salientar que estes resultados dizem respeito a c-Si implantados e analisados sob diferentes formas (informações mais detalhadas podem ser encontradas nas referências que acompanham a Figura 5.1) podendo ser, portanto, a causa para pequenas diferenças nas informações encontradas.

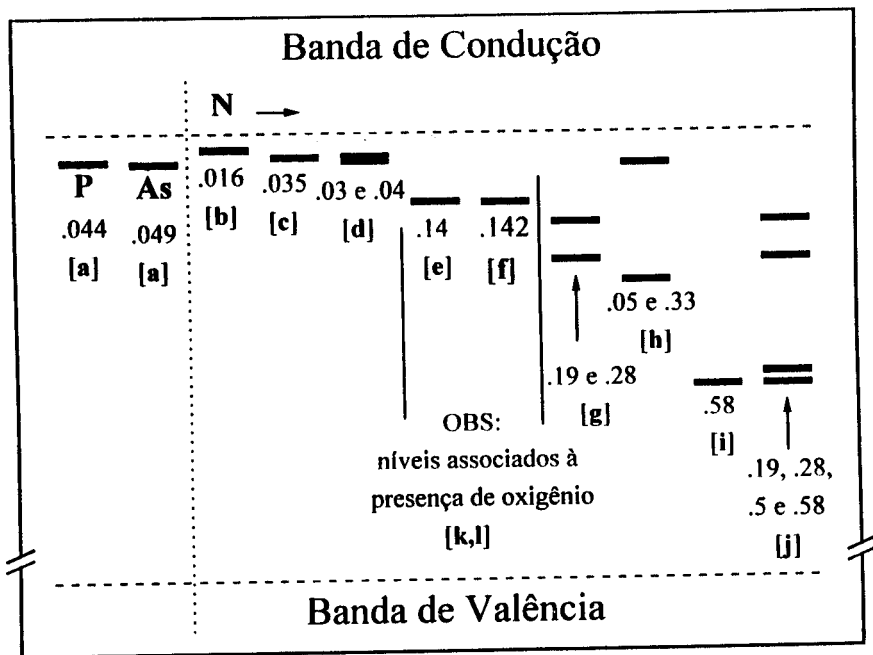


Figura 5.1- Diagrama esquemático dos níveis encontrados em c-Si, associados à presença de átomos de nitrogênio, obtidos mediante diferentes formas de implantação e técnicas de caracterização. Para fins comparativos, os níveis devidos ao P e ao As estão representados bem como aqueles relacionados ao O. [a]- W. Kohn in *Shallow Impurity States in Si and Ge*, Solid State Physics 5, 257 (1957); [b]- J.B. Mitchell, J. Shewchun and D.A. Thompson, *J. Appl. Phys.* 46, 335 (1975); [c]- T.B. Karashev in *Radiation Physics of Nonmetallic Crystals* (1970); [d]- A.H. Clark, J.D. MacDougall, K.E. Manchester, P.E. Roughan and F.W. Anderson, *Bull. Amer. Phys. Soc.* 13, 376 (1968); [e]- A.G. Milnes in *Deep Impurities in Semiconductors*, (John Wiley & Sons, 1973); [f]- W.J. Kleinfelder, *Techn. Rep.* (Stanford Electronics Labs, 1967); [g]- Y. Tokumaro, H. Okushi, T. Masui and T. Abe, *Jpn. J. Appl. Phys.* 21, L443 (1982); [h]- S.T. Pantelides and C.T. Sah, *Phys. Rev. B* 10, 638 (1974); [i]- K.L. Brower, *Phys. Rev. Lett.* 44, 1627 (1980); [j]- K. Nauka, M.S. Goorsky, H.C. Gatos and J. Lagowski, *Appl. Phys. Lett.* 47, 1341 (1985); [k]- L.C. Kimerling and J.L. Benton, *Appl. Phys. Lett.* 39, 410 (1981); [l]- D. Wruck and P. Gaworzewski, *Phys. Stat. Sol. (a)* 56, 557 (1979). Níveis relativos a defeitos também devem ser considerados nesta análise. Divacâncias em c-Si dão origem a níveis a 0.42 e 0.56 eV quando dupla e simplesmente carregadas com sinal negativo, respectivamente [H.J. Stein in *Radiation Effects Semiconductors*, Eds. J. Corbett and G. Watkins (Gordon & Breach Science Publ., 1971)].

Muito embora a ausência de informações conclusivas, o assunto merece especial atenção uma vez que o nitrogênio apresenta claras vantagens sobre os outros elementos da coluna V: (1) em primeiro lugar, o N é o único elemento encontrado naturalmente na forma gasosa dispensando, assim, a necessidade da utilização de hidretos ou de organometálicos (o que, às vezes, pode ser traduzido em problemas indesejáveis); (2) além de ser abundante é não-tóxico e barato e, por fim, (3) dependendo da concentração, o nitrogênio combina a possibilidade de dopagem ativa com a de deposição de camadas isolantes (tais como Si_3N_4 e Ge_3N_4 estequiométricos, por exemplo) uma interessante perspectiva dentro da tecnologia eletrônica. De qualquer forma, se não atraente (e/ou conveniente) sob o ponto de vista tecnológico, o estudo da presença do nitrogênio em Si e em Ge ainda representa um grande desafio.

Nitrogênio em silício, na faixa de altas concentrações, foi amplamente estudado e é, atualmente, muito utilizado na indústria eletrônica sob a forma de filmes dielétricos ou camadas isolantes. Contudo, a utilização de N como dopante permanece um tanto quanto marginalizada devido, em parte, aos insucessos e desencontros apresentados pela literatura. A grande diferença envolvendo características químicas dos elementos considerados parece ser também um fator limitante (considere-se, por exemplo, o raio covalente do N quando comparado aos do Si e do Ge, $r_{\text{N}}=0.70$, $r_{\text{Si}}=1.17$ e $r_{\text{Ge}}=1.22\text{\AA}$). O que parece ser a origem do problema no caso dos semicondutores cristalinos, não se aplica rigorosamente ao caso amorfo uma vez que, as restrições impostas quanto a comprimentos e ângulos de ligação são parcialmente "relaxadas" em estruturas amorfas. Além disto, as condições de deposição do a-Si:H e do a-Ge:H (geralmente, condensação rápida a partir da fase de vapor) permitem a incorporação (no filme em crescimento) de átomos, íons ou radicais de complexos de moléculas. Como consequência, átomos de nitrogênio coordenados trigonal e tetragonalmente podem coexistir em redes de a-Si e de a-Ge, suas estabilidades sendo determinadas por efeitos combinados da ordem química local e das imposições da rede hospedeira.

Tendo em mente tais considerações e, buscando por mais informações que pudessem ser úteis na compreensão dos efeitos do nitrogênio em redes de silício e de germânio, quanto às propriedades de transporte, realizaram-se dopagens no a-Si:H e no a-Ge:H. Os resultados relativos às dopagens do a-Ge:H com nitrogênio serão utilizados ao longo deste Capítulo para fins comparativos; informações mais detalhadas podendo ser encontradas em [1], [3]-[5].

5.II. Transporte em Semicondutores Amorfos

A. Condutividade no Escuro em Função da Temperatura

Principais Conceitos e Detalhes Experimentais

Entre as várias propriedades utilizadas para a caracterização dos semicondutores amorfos estão as chamadas eletrônicas. Especificamente neste Capítulo, trataremos das propriedades de transporte obtidas a partir de medidas de condutividade no escuro em função da temperatura, bem como de suas respectivas interpretações em a-Si:H e em a-Ge:H dopados com nitrogênio. Antes de mais nada, convém que se faça a definição de alguns dos conceitos a serem utilizados daqui por diante. Dada a complexidade do assunto, poucos tópicos serão explorados e, em alguns casos, convenientemente endereçados a referências mais completas como os livros de Mott & Davis [6], [7], Street [8], Stutzmann [9] e Overhof & Thomas [10], por exemplo.

A distinção entre estados eletrônicos localizados e estendidos é um dos conceitos fundamentais no estudo dos semicondutores amorfos. À temperatura zero, os portadores nos estados estendidos participam do fenômeno da condução, enquanto aqueles em estados localizados não. Grande parte das medidas experimentais relativas à distribuição dos estados localizados está baseada nesta propriedade. Muito embora o conceito de condução elétrica e suas medidas possam parecer simples, as mesmas são processos extremamente complexos. A condutividade em si, é uma quantidade macroscópica que representa o comportamento "médio" (ou global) de portadores movendo-se ao longo do semicondutor. O cálculo da condutividade envolve então, taxa de transferência de portadores, processos de espalhamento e de aprisionamento, bem como a distribuição de estados que caracteriza o semicondutor. Este chamado comportamento "médio", levando-se em conta os efeitos da desordem, é o mais complicado e também responsável por muitos efeitos interessantes. Vale mencionar que a teoria de condutividade próxima às bordas de mobilidade, em sistemas desordenados, têm sido razão de muitas discussões que por sua vez, ainda não estão totalmente encerradas [10].

A grosso modo, a condutividade pode ser definida como o produto entre a densidade n e a mobilidade μ dos portadores (e é a carga do elétron) [6], [7], [10]:

$$\sigma = n e \mu \quad (5.1).$$

As contribuições a σ devem ser então, consideradas sobre a densidade de estados (dentro de um dado intervalo de energias):

$$\sigma(E,T) = \int N(E') e^{\mu(E')} f(E',T) dE' \quad (5.2)$$

onde $f(E',T)$ é a distribuição de Fermi. A integral em (5.2) contém contribuições do transporte tanto de elétrons acima do nível de Fermi E_F quanto de buracos abaixo de E_F . Para situações em que a condutividade se dá a energias bastante diferentes de E_F , por um único tipo de portador, a estatística de portadores não-degenerados pode ser aplicada:

$$\sigma(E,T) = \int N(E') e^{\mu(E')} \exp [-(E'-E_F)/k_B T] dE' \quad (5.3)$$

(com k_B sendo a constante de Boltzmann) ou, mais convenientemente escrita como:

$$\sigma(E,T) = (k_B T)^{-1} \int \sigma^*(E') \exp [-(E'-E_F)/k_B T] dE' \quad (5.4)$$

com $\sigma^*(E,T) \equiv N(E) e^{\mu(E) / k_B T}$. Na prática (durante a medida, têm-se acesso às informações correspondentes ao material como um todo), a Eq.(5.4) assume a forma:

$$\sigma(T) = \sigma_0(T) \exp [-(E-E_F)/k_B T] \quad (5.5)$$

onde σ_0 representa o chamado fator pré-exponencial (ainda objeto de longas e não conclusivas discussões a respeito de seu real significado, veja por exemplo [6]-[8], [10]) e, $E-E_F \equiv E_a$ representa a chamada energia de ativação que caracteriza o mecanismo de transporte de portadores termicamente ativados. É importante enfatizar que E_a é, essencialmente, um conceito químico [11] (no caso de transporte de portadores, corresponde à energia mínima necessária para que o fenômeno de transporte, termicamente ativado, ocorra). E_a pode, contudo, ser utilizada para identificar E_F .

Ainda relacionado às medidas de condutividade, vale lembrar que o mecanismo de condução dominante é determinado principalmente pela densidade de estados e pela mobilidade dos portadores em questão. Neste sentido, quando o semiconductor caracteriza-se por possuir uma densidade de defeitos muito alta no *pseudo-gap* (como no caso de materiais não-hidrogenados), a condução se dá por *hopping* no nível de Fermi. Em contrapartida, a baixa densidade de defeitos nos materiais hidrogenados faz com que a condução por elétrons e por buracos seja entre estados estendidos e/ou estados de cauda, onde as mobilidades destes portadores são consideravelmente maiores. A identificação dos diferentes mecanismos de transporte será discutida logo a seguir. O problema central no estudo da condutividade dos semicondutores amorfos reside pois, em se encontrar as dependências em temperatura e em energia de $\sigma(E,T)$ e de $\mu(E,T)$ e, entender os

diferentes processos físicos envolvidos no transporte. Em princípio, a movimentação de portadores, a temperaturas diferentes de zero, pode ser tanto entre estados estendidos quanto através de *hopping* entre estados localizados e, o valor da condutividade está determinado pelos diferentes mecanismos de espalhamento elástico e inelástico. Além disto, no caso de inomogeneidades locais, a condutividade medida representa o comportamento global dos valores locais de σ . Existem quatro principais técnicas para a obtenção das propriedades de transporte em semicondutores: condutividade *dc*, mobilidade de arraste, termopotência e efeito Hall. Neste Capítulo trataremos apenas da condutividade *dc*.

As medidas de condutividade no escuro em função da temperatura foram realizadas sob vácuo, em um criostato com temperatura controlável ($\approx 450-100\text{K}$). Durante as medições, tanto o controle de temperatura (no presente estudo, adotou-se uma taxa de $\pm 3\text{K/min}$, para aquecimento e resfriamento) quanto a aquisição de dados foram realizadas mediante o auxílio de um microcomputador. Filmes depositados sobre substratos de vidro (com eletrodos de Cr dispostos sob a forma coplanar) foram utilizados e, em todas situações o comportamento ôhmico foi verificado. A partir de representações convenientes (curvas do tipo $\log \sigma$ vs $10^3/T$, $\log \sigma$ vs $T^{-1/4}$, por exemplo) podem-se extrair informações tais como: a energia de ativação (E_a), o fator pré-exponencial (σ_0) bem como identificar os possíveis tipos de mecanismos de transporte. Informações estas, que passamos a discutir.

B. Mecanismos de Transporte

Grande parte do tratamento teórico dos fenômenos de transporte está voltado para a determinação da condutividade em função da energia $\sigma(E)$ [8]. Nestes casos (para simplificar o tratamento), utiliza-se do fato de que não há condução entre estados localizados à temperatura zero. No entanto, comparações diretas entre teoria e experimento são dificultadas uma vez que todas as medidas de condutividade são realizadas a temperaturas diferentes de zero. Neste sentido, efeitos térmicos alteram consideravelmente a teoria de condução entre estados estendidos bem como possibilitam a condução por *hopping* entre estados localizados. Em geral, o transporte de portadores entre estados localizados (regiões de baixa mobilidade) quase sempre se caracteriza por *hopping* (a muito altas temperaturas, o processo de condução ativada pode ocorrer).

Sob este contexto, três principais mecanismos de transporte de portadores podem ser identificados nos semicondutores amorfos: (1) transporte termicamente ativado entre estados estendidos (*extended state conduction- ESC*), (2) transporte termicamente ativado

assistido por fônons (*near neighbor hopping- NNH*) e, (3) transporte por *hopping* em torno do nível de Fermi (*variable range hopping- VRH*). Uma representação artística dos mencionados mecanismos de transporte pode ser vista na Figura 5.2.

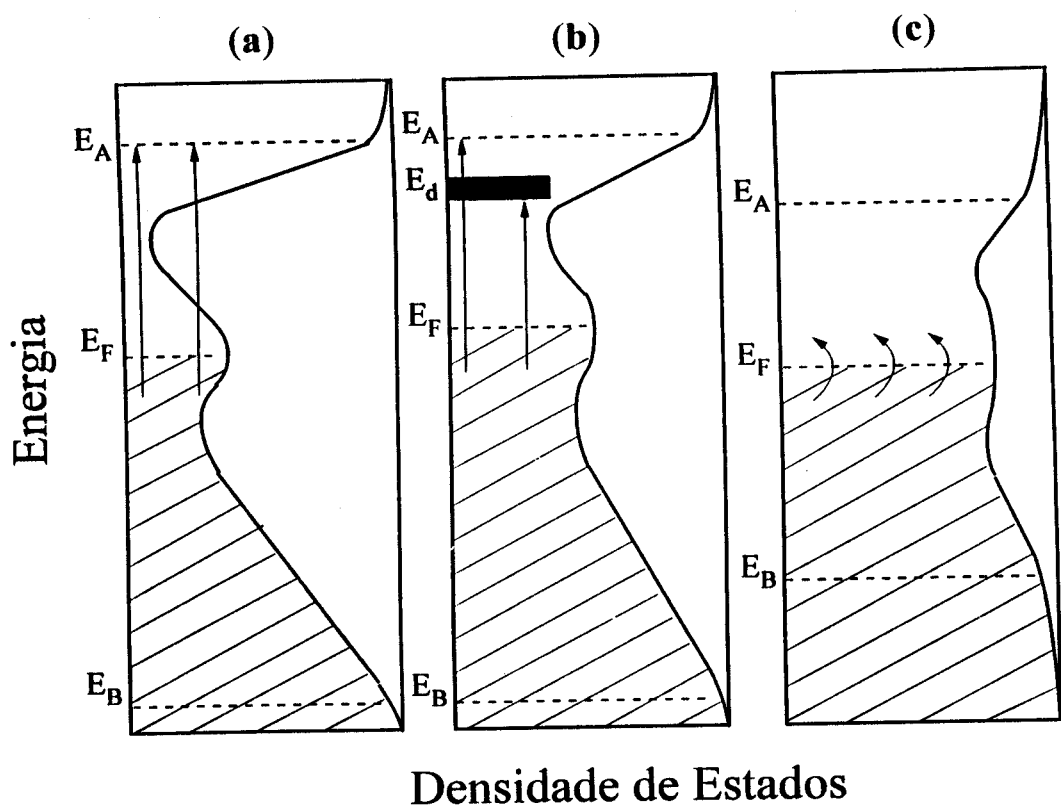


Figura 5.2- Representação esquemática dos três principais mecanismos de transporte observados em semicondutores amorfos. Na Figura está representada a densidade de estados em função da energia, para materiais com distintas características eletrônicas. E_A , E_F , E_B e E_d correspondem à energia da borda de mobilidade da banda de condução, nível de Fermi, energia da borda de mobilidade da banda de valência e energia associada à presença de um nível doador, respectivamente. (a) transporte termicamente ativado entre estados estendidos (ESC), (b) além de ESC, transporte termicamente ativado assistido por fônons (NNH) e, (c) transporte por *hopping* em torno do nível de Fermi (VRH). Os mecanismos experimentados pelos portadores estão esquematicamente representados por setas. Note-se que os diferentes mecanismos de transporte são determinados pelas correspondentes densidades de defeitos.

Tomemos cada caso em particular:

Este é o mecanismo de transporte de portadores que caracteriza os semicondutores com baixas densidades de defeitos, em torno de $\approx 10^{15}$ - 10^{16} cm⁻³, (Figura 5.2(a)). Está presente na maioria dos semicondutores amorfos hidrogenados de qualidade eletrônica, inclusive a baixas temperaturas (≤ 100 K, por exemplo). Em representações do tipo $\log \sigma$ vs $10^3/T$, costuma se apresentar sob a forma linear. Neste caso, a inclinação da curva indica a energia de ativação. A Figura 5.3 ilustra medidas da condutividade no escuro em função da temperatura realizadas em amostras de a-Ge e de a-Ge:H, segundo duas representações distintas ($10^3/T$ e $T^{-1/4}$).

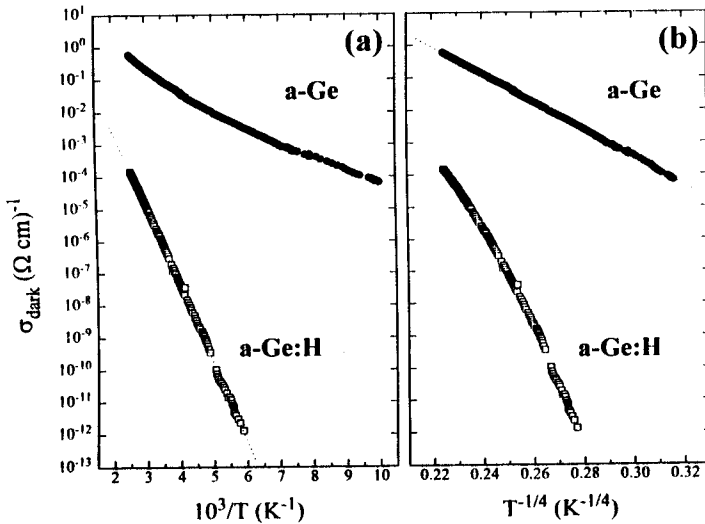


Figura 5.3- Curvas de condutividade no escuro em função da temperatura (segundo as representações $10^3/T$ e $T^{-1/4}$) para amostras de a-Ge, hidrogenada e não-hidrogenada. No caso do a-Ge:H verifica-se claramente o mecanismo de transporte entre estados estendidos (ESC) enquanto o a-Ge, apresenta condução por *hopping* (VRH) em torno do nível de Fermi (observe-se que o mesmo se adapta perfeitamente na representação $T^{-1/4}$). As linhas pontilhadas servem de guia para os olhos, indicando os casos em que as amostras melhor se adaptam.

De acordo com a Figura 5.3, comportamentos bastante diferenciados entre as duas amostras podem ser verificados. No caso do material hidrogenado (baixa densidade de defeitos) identifica-se claramente o mecanismo de condução entre estados estendidos (ESC) em todo o intervalo de temperaturas considerado; o que deixa de ser verdade para o caso do a-Ge (material com uma alta densidade de defeitos). Este tipo de análise pode

ser aplicado a todos os tipos de semicondutores amorfos (sob a forma de ligas hidrogenadas ou não, dopados, etc.). A energia de ativação E_a que caracteriza este mecanismo de transporte pode, então, ser utilizada para identificar E_F . (Note-se, no entanto, que este tipo de procedimento sugere que todos os portadores estejam à temperatura zero).

B.2. Transporte Termicamente Ativado Assistido por Fônons (NNH)

Este tipo de mecanismo verifica-se, por exemplo, quando da presença de algum tipo de nível (de impureza ou de defeito) no *pseudo-gap* do material (Figura 5.2(b)). Pode ocorrer, também, quando as caudas de condução ou de valência apresentam uma densidade de estados considerável (ou um aumento na mobilidade dos portadores, nestas regiões). Em outras palavras, este tipo de mecanismo pode ser considerado como um caminho alternativo de condução: à medida que diminuimos a temperatura, os portadores passam a ter a assistência de fônons. Nestes casos, a condutividade total é dada pela composição dos diferentes mecanismos de transporte.

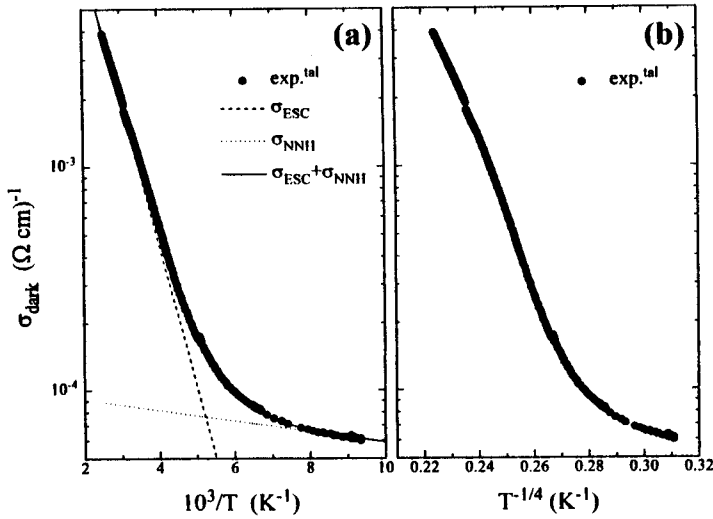


Figura 5.4- Curvas de condutividade no escuro em função da temperatura (segundo as representações $10^3/T$ e $T^{-1/4}$) para uma amostra de a-Ge:H dopada com nitrogênio [3]. Em (a) pode-se ver os dois diferentes mecanismos de transporte que caracterizam a amostra: ESC a altas temperaturas (σ_{ESC}) e NNH a temperaturas mais baixas (σ_{NNH}), a condutividade total sendo uma combinação dos dois tipos de mecanismos. Em (b) verifica-se, claramente, que os dois mecanismos identificados como ESC e NNH são incompatíveis com a representação de $T^{-1/4}$ (*hopping* em torno do nível de Fermi).

A Figura 5.4 apresenta medidas de condutividade no escuro em função da temperatura para uma amostra de a-Ge:H dopada com nitrogênio [3]. A altas temperaturas (acima de ≈ 200 K) verifica-se claramente (na curva experimental), o mecanismo de transporte entre estados estendidos (ESC). Para temperaturas menores, o transporte termicamente ativado assistido por fônons (NNH) passa a ter importância. A condutividade total pode então ser representada por:

$$\sigma_{\text{Total}} = \sigma_{\text{ESC}} + \sigma_{\text{NNH}} \quad (5.6).$$

Note-se ainda, na Figura 5.4(b), que o mecanismo de transporte identificado como ESC apresenta o mesmo tipo de comportamento exibido pela amostra de a-Ge:H quando representada segundo $T^{-1/4}$ (Figura 5.3(b)).

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

Mott em 1968 foi o primeiro a considerar que, a muito baixas temperaturas, o mecanismo de transporte mais frequente nos materiais amorfos não seria o caracterizado por *near neighbor hopping* [6], [7]. Segundo a sua argumentação, dentro de um raio R (relativo a uma dada posição), a densidade de estados próximos ao nível de Fermi seria diretamente proporcional a:

$$(4\pi/3) R^3 N(E_F) \quad (5.7).$$

Logo, o processo de *hopping* através de uma distância R , seria caracterizado pela menor energia de ativação possível δE , a qual poderia ser aproximada por:

$$\delta E = [(4\pi/3) R^3 N(E_F)]^{-1} \quad (5.8).$$

Contudo, considere-se que *hopping* a uma certa distância envolve processos de tunelamento cuja probabilidade de ocorrência pode ser expressa da forma:

$$\exp (-2\alpha R) \quad (5.9)$$

onde α^{-1} representa o comprimento de decaimento da função de onda do estado localizado. Haverá portanto, uma distância ótima para o processo de *hopping*, na qual:

$$\exp(-2\alpha R) \exp(-\delta E/k_B T) \quad (5.10)$$

assume um valor máximo. Isto ocorre quando

$$2\alpha R + 1/[(4\pi/3) R^3 N(E) k_B T] \quad (5.11)$$

apresenta um valor mínimo, isto é, quando:

$$R = [8\pi N(E) \alpha k_B T]^{-1/4} \quad (5.12).$$

De onde vê-se que a probabilidade de *hopping* (e também a condutividade) pode ser expressa sob a forma:

$$A \exp(-B/T^{1/4}) \quad (5.13).$$

Daí então, o fato dos mecanismos de transporte por *hopping* em torno de E_F , apresentarem um comportamento do tipo $T^{-1/4}$. Vários são os valores atribuídos aos índices A e B , dependendo dos métodos utilizados para a obtenção da Eq. 5.13 [6], [7], [10]. A Figura 5.5 ilustra o mecanismo de transporte de *variable range hopping* (VRH) em uma série de amostras de a-Ge com diferentes concentrações de nitrogênio [12].

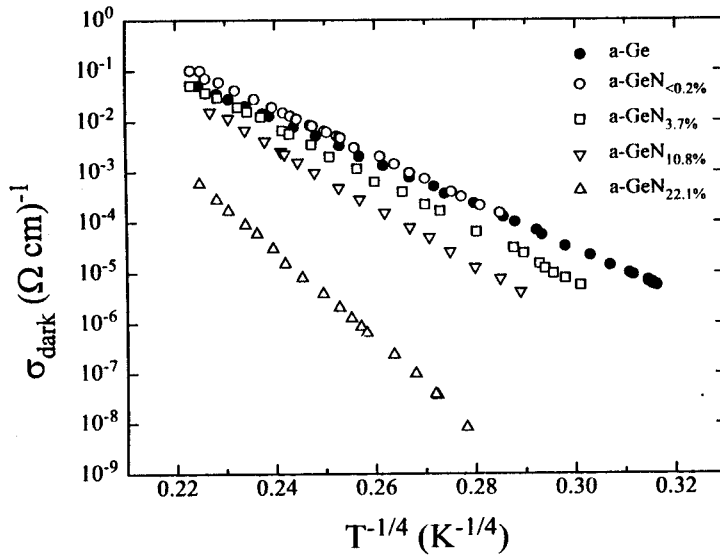


Figura 5.5- Curvas de condutividade no escuro em função da temperatura (segundo a representação $T^{-1/4}$) para uma série de amostras de a-GeN. Dada a alta densidade de estados que caracteriza este material, todas exibem o mecanismo de transporte denominado *variable range hopping* (VRH).

Uma vez que esta série corresponde a amostras não hidrogenadas, caracterizam-se por uma alta densidade de estados no *pseudo-gap* ($\approx 10^{18}$ - 10^{19} cm⁻³). Isto faz com que todas apresentem uma dependência de σ sob a forma de $T^{-1/4}$ (VRH). Por fim, a denominação *variable range hopping* indica que o tamanho dos "saltos" varia de acordo com a energia (temperatura) considerada. Utilizando-se os índices A e B e as curvas apresentadas na Figura 5.5 pode-se, em princípio, calcular a densidade de estados no nível de Fermi bem como o comprimento de *hopping* do material [6], [12].

C. Dopagem

Até 1975 acreditava-se que os semicondutores amorfos não poderiam ser dopados. Esta argumentação estava fundamentada em várias tentativas não bem sucedidas de dopagem e também na chamada "regra 8- N " (8- N para $N > 4$ e, N para $N < 4$ onde N representa o número de valência), através da qual a "flexibilidade" de uma estrutura amorfa permitiria que todos os átomos se coordenassem de acordo com suas próprias valências. Sendo assim, átomos das colunas V e III da Tabela Periódica, coordenar-se-iam obedecendo unicamente suas características químicas. Isto tornaria impossível a dopagem substitucional, tal e qual a conhecemos em semicondutores cristalinos. A não-aplicabilidade da regra 8- N em materiais do grupo IV tornou-se óbvia quando a dopagem substitucional, utilizando-se P e B, foi verificada experimentalmente em a-Si:H [13], [14]. Entre as provas mais concretas do fenômeno de dopagem nestes semicondutores, verificaram-se a movimentação do nível de Fermi e mudanças no valor da condutividade. Atualmente, várias são as formas pelas quais realizam-se dopagens nos semicondutores amorfos. Entre as mais utilizadas está a chamada dopagem de fase gasosa (geralmente através de deposições assistidas por plasma) muito embora outras formas menos comuns também sejam empregadas (implantação iônica, através da transmutação de nêutrons, etc. [8]).

Relativo ao mecanismo de dopagem nos semicondutores amorfos, existem duas (principais) possíveis interpretações. A primeira delas considera que os átomos de impureza coordenados sob a forma tetraédrica ocorrem de maneira mais ou menos acidental na superfície do material, durante o crescimento do mesmo. O "excesso" de energia fornecido através dos processos de deposição por plasma tornariam possíveis a presença de configurações mais energéticas. Uma análise crítica a respeito desta hipótese é bastante difícil, uma vez que não se tem acesso àquilo que exatamente ocorre na superfície do filme em crescimento. Contudo, o mecanismo de dopagem certamente é susceptível aos vários processos que ocorrem durante o crescimento do filme. A segunda

possibilidade considera a energia global das impurezas coordenadas tetraedricamente (apesar de envolverem mais energia que aquelas coordenadas sob a forma trigonal) pequena o bastante para sua existência em concentrações razoáveis.

Tomemos como exemplo o P em redes de a-Si:H. Neste caso, a presença de impurezas doadoras com configuração modificada pode ser explicada por simples extensão da regra 8-*N*: considerando-se impurezas carregadas [15]. Neste caso, um átomo de P positivamente carregado contém apenas 4 elétrons de valência, de forma que sua coordenação passa a ser 4 (P_4^+). Exatamente a mesma configuração do Si, exceto pela carga em excesso. Assim sendo, átomos doadores ionizados obedecem a regra 8-*N*, enquanto átomos doadores neutros não. Experimentalmente, verifica-se que a posição do nível de Fermi E_F indica quando um doador está ionizado ou não. Quando E_F está próximo à metade do *pseudo-gap*, os estados P_4^+ são favorecidos. A densidade de estados doadores é reduzida, no entanto, quando E_F está muito próximo à borda da banda de condução. Isto em função do fato de não ser possível a existência de doadores ionizados sem um igual número de outros estados para compensar as cargas em excesso (considere-se que o material deve exibir neutralidade de carga). Neste caso, os centros eletricamente ativos, necessariamente, são constituídos por doadores ionizados e defeitos profundos compensantes (*dangling bonds*). As medidas experimentais indicam que é exatamente isto o que ocorre (mais para frente retomaremos este assunto).

5.III. Apresentação e Discussão de Resultados

Filmes de a-Si:H Dopados com Nitrogênio

Para a realização deste estudo, as amostras foram depositadas pela técnica de *rf sputtering* e, nas dopagens utilizou-se o gás nitrogênio como fonte de impurezas doadoras [16]. De forma análoga aos trabalhos realizados em a-Ge:H dopado com N [1], [3]-[5], pequenas concentrações de nitrogênio foram introduzidas no a-Si:H. Em função do teor de nitrogênio [N] presente em tais amostras, várias propriedades foram investigadas, em especial as de transporte. Tal e qual no caso do a-Ge:H dopado com N, a concentração de nitrogênio das amostras foi determinada a partir de medidas de reação nuclear (conforme mencionado no Capítulo 4). A Figura 5.6 apresenta curvas de condutividade no escuro em função da temperatura para algumas amostras de a-Ge:H e a-Si:H dopadas com nitrogênio. Claramente podem ser vistos os efeitos de dopagem devidos à presença do N (variação de E_a e da condutividade a 300K, σ_{300K}) nos dois materiais.

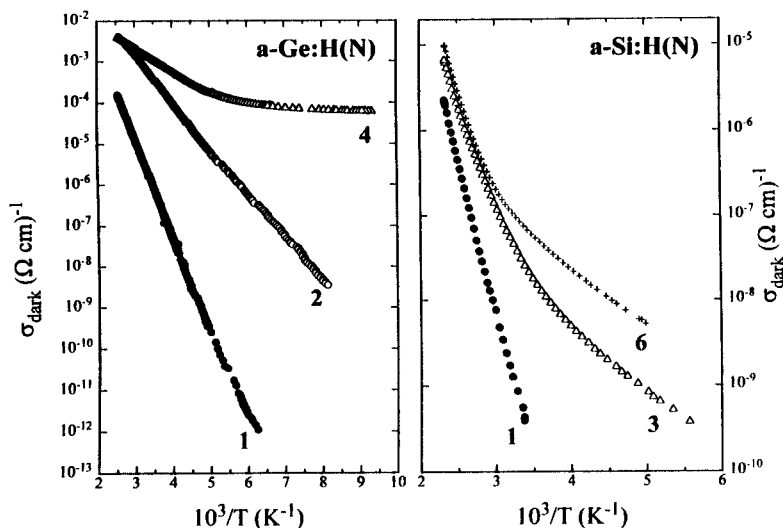


Figura 5.6- Curvas de condutividade no escuro em função da temperatura (segundo a representação $10^3/T$) para amostras de a-Ge:H e a-Si:H dopadas com nitrogênio. À medida que a concentração de nitrogênio [N] nas amostras aumenta, são evidentes os efeitos nas propriedades de transporte (além de novos valores para E_a e σ_{300K} , outros mecanismos de condução de portadores podem ser verificados). Série a-Ge:H(N): 1- não intencionalmente dopada, 2- [N] $\approx$ 0.02% e, 4- [N] $\approx$ 0.1%. Série a-Si:H(N): 1- não intencionalmente dopada, 3- [N] $\approx$ 0.3% e, 6- [N] $\approx$ 1.6%.

Uma idéia geral dos efeitos de dopagem nos filmes de a-Ge:H e a-Si:H pode ser vista na Figura 5.7 onde têm-se representados E_a e σ_{300K} , em função da concentração de nitrogênio presente nas amostras. Antes porém, cabem alguns comentários. Em primeiro lugar, convém salientar a grande diferença de incorporação de espécies (H e N) nos filmes de a-Si:H, sob condições similares às adotadas no a-Ge:H [16]. Outro aspecto está associado à qualidade opto-eletrônica dos dois materiais. O a-Ge:H utilizado nos estudos de dopagem, caracterizava-se por possuir uma baixa densidade de estados ($\approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Várias tentativas foram feitas no sentido de obtenção de um a-Si:H de qualidade opto-eletrônica (densidade de defeitos da ordem de $\approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) sem, contudo, muito sucesso [17]. Neste contexto, uma densidade de defeitos de aproximadamente 10^{18} cm^{-3} nos filmes de a-Si:H pode ser responsável por algumas características apresentadas no fenômeno de dopagem com nitrogênio além, é claro, daquelas relativas às propriedades químicas dos dois elementos.

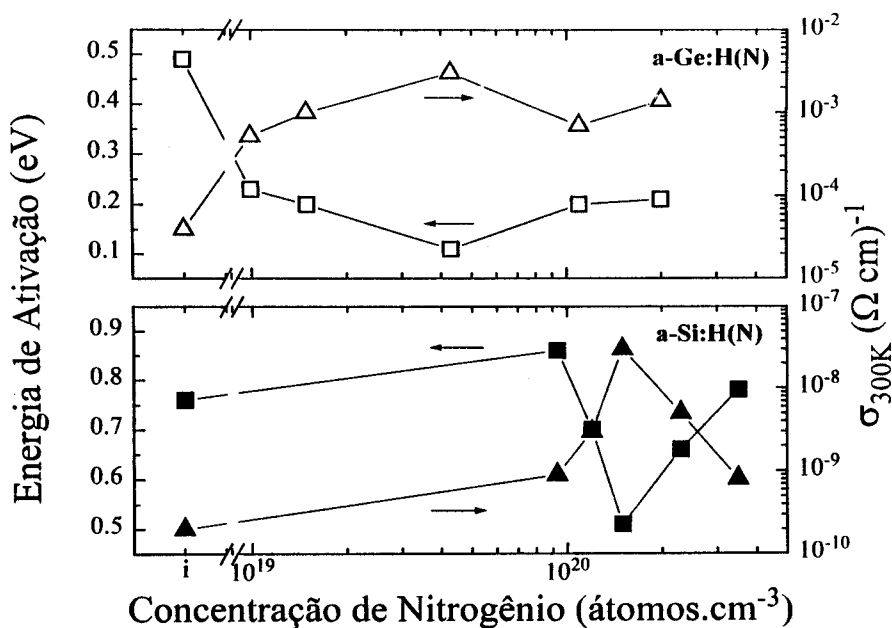


Figura 5.7- Energia de ativação (E_a) e condutividade a 300K (σ_{300K}) para amostras de a-Ge:H e a-Si:H em função da concentração do dopante nitrogênio. Note-se as diferentes concentrações de dopante para as quais a-Ge:H e a-Si:H exibem as maiores variações. Para os filmes de a-Ge:H e de a-Si:H os *gaps* ópticos E_{04} permaneceram constantes e iguais a 1.2 e 1.9 eV, respectivamente.

De maneira análoga ao caso de nitrogênio em c-Si, existe uma grande dispersão de informações relativas a dopagens do a-Si:H com N. Neste último caso porém, não apenas os detalhes experimentais devem ser considerados mas também, a ausência de certos tipos de informação. Tal e qual no caso cristalino, o estudo de dopagens em semicondutores amorfos só tem sentido se realizado entre amostras comparáveis (exceto pela concentração de impurezas) dentro de uma mesma série. Em outras palavras, amostras que apresentem diferentes valores de hidrogenação, *gap* óptico, estrutura atômica, etc., podem também apresentar diferentes mecanismos de transporte e valores de E_F e/ou de σ_{300K} (veja-se por exemplo as grandes diferenças entre o a-Ge:H e o a-Ge, Figura 5.3). De igual importância são as comparações realizadas apenas a nível de dopagem ($\approx 1\%$) evitando assim, possíveis modificações na estrutura do material amorfo. No entanto, isto nem sempre é observado e inevitavelmente, dificulta a interpretação do fenômeno de dopagem nestes materiais. Feitas as devidas considerações quanto a estes tipos de problemas, alguns trabalhos apresentam informações bastante úteis, representadas na Figura 5.8. Uma delas está relacionada aos extremos alcançados quando da dopagem do a-Si:H com N.

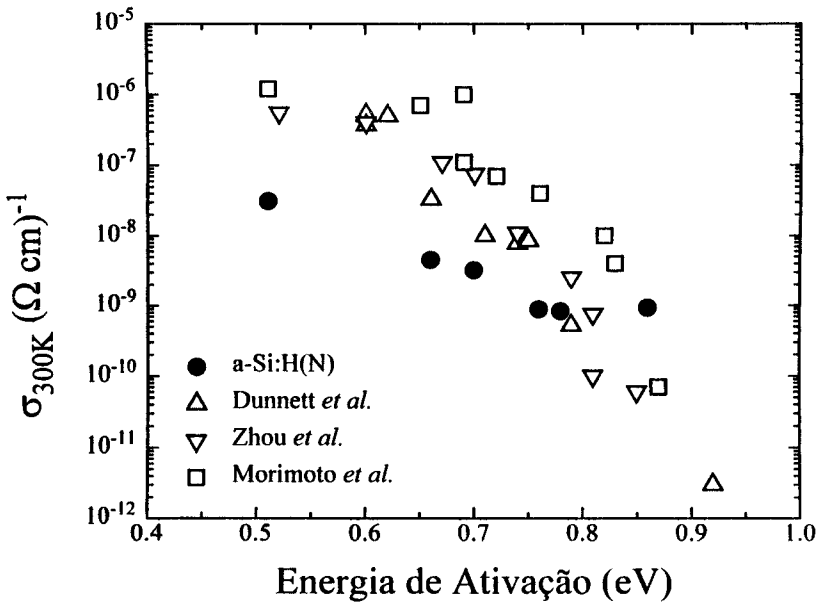


Figura 5.8- Representação dos valores da condutividade a 300K (σ_{300K}) em função da energia de ativação (E_a), obtidos por diferentes autores, ilustrando os valores extremos alcançados através da utilização de nitrogênio como um dopante em a-Si:H. Os círculos preenchidos correspondem aos resultados obtidos neste trabalho. Referências: B. Dunnett, D.I. Jones and A.D. Stewart, *Philos. Mag. B* **53**, 159 (1986); A. Morimoto, M. Matsumoto, M. Yoshita, M. Kumeda and T. Shimizu, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2130 (1991); J. Zhou, K. Yamaguchi, Y. Yamamoto and T. Shimizu, *J. Appl. Phys.* **74**, 5086 (1993).

Conforme pode ser observado, a presença de nitrogênio em a-Si:H parece dar origem a efeitos bastante semelhantes. O ponto principal no entanto, está associado ao mínimo valor de E_a alcançado por estes trabalhos ($E_a \approx 0.5$ eV). O que, de certa forma, deve estar associado à energia do nível doador ou de defeito, gerado pela presença do N. Valores menores de E_a têm sido descritos na literatura, contudo, apresentam claras evidências de problemas relacionados à análise dos dados (variação na hidrogenação e gap óptico, bem como contribuição de processos de transporte por *hopping* em torno do nível de Fermi) [18], [19]. Ainda com respeito aos estudos de dopagem de a-Si:H com N, poucos são os autores que compartilham a idéia de dopagem substitucional. Muitas das vezes, preferem uma estreita analogia com o caso cristalino onde, certamente, dadas as características físicas do sistema (raios covalentes do Si e do N), torna-se bastante improvável tal hipótese. Improvável mas não absurda, diga-se de passagem. Experimentos de *channeling* e caracterizações elétricas foram realizados em c-Si [2], [20]

e em c-Ge [21] implantados com N. De acordo com estes estudos, uma pequena porcentagem dos átomos de N está presente sob a forma tetraédrica nestes semicondutores: $\approx 5\%$ e $\approx 10\%$, da dose total implantada, no c-Si e no c-Ge, respectivamente.

Considerando-se que estruturas amorfas caracterizam-se por apresentar variações nos ângulos e comprimentos das ligações químicas, a hipótese de dopagem substitucional por parte do N é bastante razoável. Esta interpretação foi recentemente sugerida para explicar os fenômenos de dopagem em a-Ge:H por átomos de N [1], [3]-[5]. Em a-Si:H no entanto, poucos são os trabalhos que propõem esta interpretação [22], [23], [24], muitas das vezes preferindo optar por átomos de nitrogênio ligados sob a forma tetraédrica somente se próximos a complexos com átomos de hidrogênio [25], [26].

5.IV. Defeitos e Eficiência de Dopagem

Princípios Gerais

Nos semicondutores cristalinos, a densidade de dopantes (doadores ou aceitadores) é equivalente à concentração do mesmo (até o limite de solubilidade) e não existe outro tipo de densidade de estados introduzida no *gap* do material que não o relativo ao nível dopante. Em contrapartida, a densidade de doadores ou aceitadores nos semicondutores amorfos representa uma pequena fração das impurezas presentes e, além disto, o processo de dopagem introduz uma grande densidade de ligações pendentes ou não-satisfeitas (*dangling bonds*). O aspecto essencial no mecanismo de dopagem nos semicondutores amorfos é: o átomo doador ou aceitador apenas pode assumir a posição de dopante ativo no caso da existência de um correspondente estado compensante. Neste sentido, as *dangling bonds* são parte fundamental do processo de dopagem e não podem ser consideradas como uma propriedade à parte do material. Tomemos, novamente, o exemplo do P em a-Si:H. Uma visão artística do mecanismo de dopagem pode ser vista na Figura 5.9. Na Figura, os índices inferiores aos elementos indicam a coordenação e, os índices superiores correspondem ao estado de carga. Si_4^0 diz respeito a átomos de Si coordenados sob a forma tetraédrica e, Si_3^- corresponde às chamadas *dangling bonds*.

Expressando-se de uma maneira mais formal o mecanismo de dopagem verificado nos semicondutores amorfos, podemos representar o processo de criação de centros doadores do seguinte modo:



onde um átomo de P eletricamente inativo pode dar origem a um centro doador e,



a presença deste centro doador é responsável pelo surgimento de uma *dangling bond*. Maiores detalhes quanto à geração de defeitos durante o processo de dopagem, por exemplo, podem ser encontradas em [8], [27], [28].

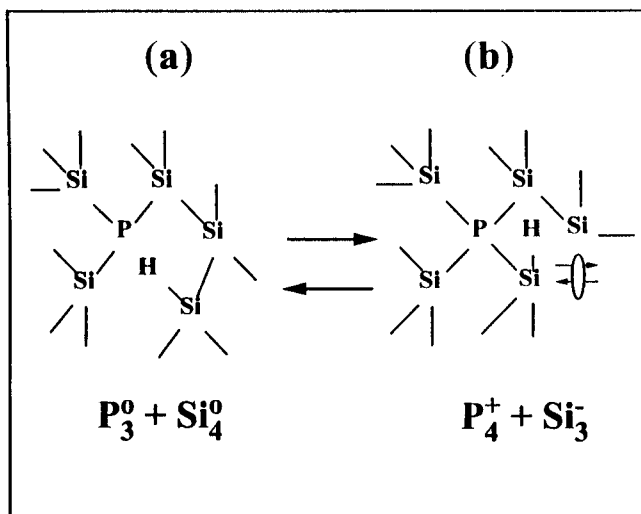


Figura 5.9- Visão artística do mecanismo de dopagem do P em a-Si:H. Em (a) temos representada a configuração denominada eletricamente inativa, onde o átomo de fósforo se coordena de acordo com a sua valência natural (trigonalmente). Na situação (b) têm-se representada a configuração eletricamente ativa, quando o átomo de fósforo coordena-se sob a forma tetragonal dando origem a uma *dangling bond*.

O processo de criação de *dangling bonds*, durante a dopagem, é também acompanhado pelo aumento das caudas de Urbach (lembre-se que as caudas de Urbach estão associadas à desordem topológica do material: variações nos ângulos e comprimentos de ligação) [29]. Uma visão geral dos efeitos causados pela dopagem dos filmes de a-Ge:H e a-Si:H com nitrogênio pode ser vista na Figura 5.10, por meio da cauda de Urbach E_0 em função da concentração de nitrogênio. Novamente vale lembrar que, além das características químicas dos dois elementos serem bastante distintas, a qualidade opto-eletrônica (densidade de defeitos, por exemplo) é diferente. De qualquer forma, pode-se verificar, claramente, um acréscimo da desordem topológica à medida que mais átomos de N estão presentes nos dois materiais.

Comq último aspecto relativo a dopagem nos semicondutores amorfos, discutamos brevemente a respeito da chamada eficiência total de dopagem (η_T). A

eficiência total de dopagem inclui tanto a probabilidade de um átomo dopante ser incorporado na rede amorfa (≈ 1) quanto a probabilidade de que este átomo esteja sob a forma eletricamente ativa (no caso do Si e do Ge: tetraedricamente coordenado).

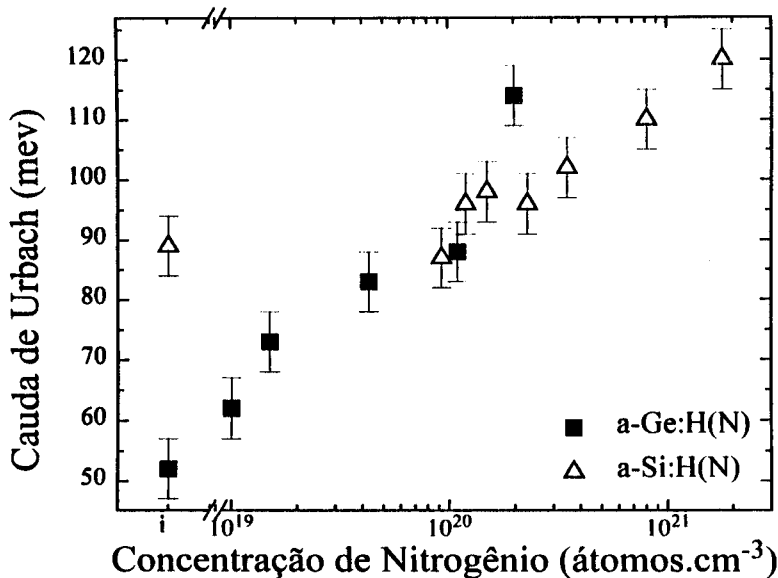


Figura 5.10- Representação da cauda de Urbach em função da concentração do dopante nitrogênio, em filmes de a-Ge:H e a-Si:H. Os correspondentes gaps ópticos E_{04} e densidade de defeitos N_d dos materiais não intencionalmente dopados são: $E_{04}(\text{a-Ge:H}) = 1.2 \text{ eV}$; $N_d(\text{a-Ge:H}) = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; $E_{04}(\text{a-Si:H}) = 1.9 \text{ eV}$ e $N_d(\text{a-Si:H}) = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Apesar de ilustrativo o uso de η_T requer certa cautela, a começar que a sua definição está sujeita ao modelo adotado no mecanismo de dopagem. Em outras palavras (supondo-se que a densidade de defeitos profundos é muito maior que a densidade de estados de cauda), a eficiência total η_T é dada pela razão entre a densidade n de centros dopantes ativos (igual à densidade de *dangling bonds*) e a densidade total de impurezas N_0 ($N_0 = n + \text{centros eletricamente inativos}$):

$$\eta_T = n / N_0 \quad (5.16).$$

Aplicando-se a Lei de Ação de Massas [11] à relação (5.14), podemos escrever:

$$[P_3^0] / ([P_4^+] [Si_3^-]) = k \quad (5.17)$$

onde k é uma constante de proporcionalidade (relacionada com a "velocidade" com que as espécies químicas são formadas [11]) e, assumindo-se que $N_0 \gg n$ (como de fato ocorre), têm-se para a eficiência total de dopagem:

$$\eta_T = k^* / N_O^{1/2} \quad (5.18).$$

A grosso modo, verifica-se experimentalmente (em materiais de qualidade eletrônica) que η_T de fato segue um comportamento do tipo previsto segundo (5.18). Uma ilustração da eficiência total de dopagem encontra-se na Figura 5.11, para diferentes amostras de a-Si:H e a-Ge:H dopadas com P e com N. Observe que tanto a-Ge:H dopado com N quanto a-Si:H dopado com P apresentam eficiências de dopagem bastante semelhantes. O mesmo não se aplica ao caso do a-Ge:H dopado com P, em consequência da alta densidade de defeitos que caracteriza o mesmo [30]. Este é também o caso para as amostras de a-Si:H dopadas com N, estudadas neste trabalho.

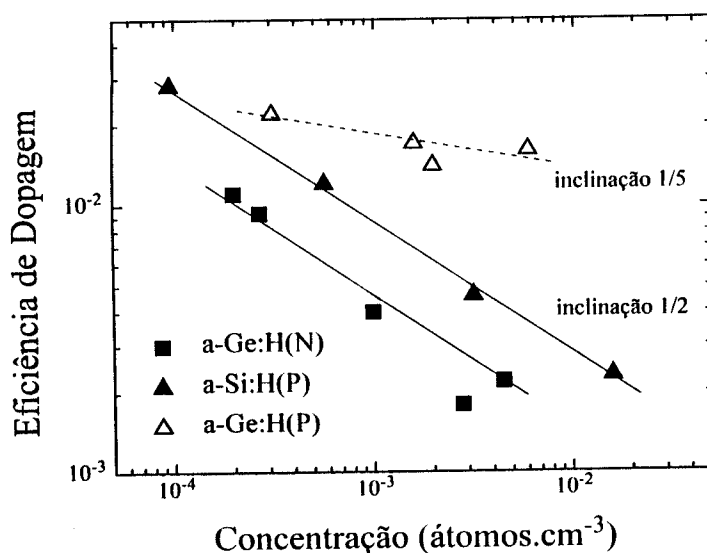


Figura 5.11- Eficiência total de dopagem determinada em amostras com diferentes tipos de dopantes. Observe-se o comportamento exibido pelas séries a-Si:H(P) e a-Ge:H(N) em acordo com a relação (5.18). A série a-Ge:H(P), contudo, comporta-se de maneira diferente como consequência da alta densidade de defeitos que caracteriza o material. Quadrados preenchidos- I. Chamboleyron and A.R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 58 (1993); triângulos preenchidos- R.A. Street, D.K. Biegelsen, W.B. Jackson, N.M. Johnson and M. Stutzmann, *Philos. Mag. B* **52**, 235 (1985) e; triângulos vazios- M. Stutzmann, *Philos. Mag. B* **53**, L53 (1986).

5.V. Considerações Finais

Neste Capítulo foram apresentadas e discutidas várias informações relativas às propriedades de transporte em semicondutores amorfos. Com uma ênfase especial tratou-se dos problemas associados às dopagens utilizando-se nitrogênio. É oportuno ressaltar que muito mais trabalho experimental e teórico são necessários para uma perfeita compreensão dos fenômenos envolvidos nas dopagens com nitrogênio (tanto nos semicondutores cristalinos quanto nos amorfos). Ao longo deste Capítulo tratou-se dos seguintes temas:

(i) desde o início, procurou se estabelecer os maiores problemas relativos ao estudo do nitrogênio em semicondutores (uma breve revisão bibliográfica foi utilizada para salientar a importância do tema). Além de pertinente, estudos deste tipo apresentam grande interesse tecnológico na construção de dispositivos;

(ii) vários conceitos referentes às propriedades de transporte nos semicondutores amorfos foram discutidos de forma geral (condutividade, mecanismos de transporte, modelos de dopagem, defeitos e eficiência de dopagem);

(iii) os principais resultados obtidos em dopagens de a-Ge:H e a-Si:H com N foram apresentados e discutidos. Têm-se evidências que o nitrogênio desempenha distintos papéis no a-Ge:H e no a-Si:H. Contudo, maiores investigações são necessárias (a começar pela realização de dopagens com N, segundo a técnica de *rf sputtering*, em um a-Si:H de qualidade eletrônica). De qualquer forma, pode-se inferir a respeito de alguns dos efeitos do N no Si. A partir dos resultados obtidos, e também da literatura disponível, acredita-se que o N dá origem a um nível doador raso no a-Ge:H [3], enquanto é responsável por níveis de defeito no a-Si:H.

Na Figura 5.12 têm-se uma representação artística dos tais níveis de defeito (DF_1 e DF_2 associados a ligações fracas [31] e a *dangling bonds* duplamente ocupadas [32], respectivamente). Antes contudo, convém deixar claro que os níveis de energia associados a impurezas são extremamente dependentes da forma pela qual se adaptam à rede hospedeira (estão sujeitos à forma pela qual se ajustam à estrutura atômica e eletrônica). São dependentes pois, do tamanho, posição e estrutura das camadas eletrônicas em questão [33]. A vizinhança imediata à impureza também influi no resultado final (no caso dos semicondutores amorfos, por exemplo, a proximidade de *dangling bonds* pode alterar a energia associada ao nível dopante [26]). Esta representação esquemática está baseado nos níveis apresentados na Figura 5.1 (considere-se que em estruturas amorfas, ao contrário das cristalinas, os níveis podem ser consideravelmente alargados), por estudos recentes a respeito da presença de defeitos em

a-Si:H [31] e, também na existência do mecanismo de transporte assistido por fônons (responsável pela condução a baixas temperaturas) verificado neste trabalho e, em vários outros [34]-[36].

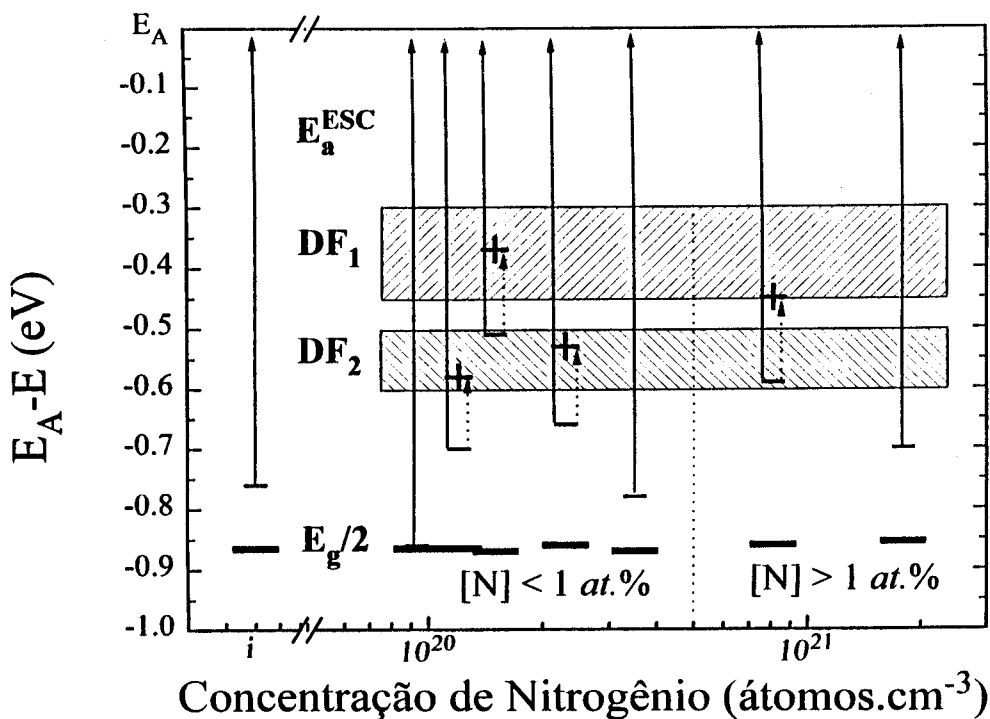


Figura 5.12- Representação artística do provável mecanismo de transporte no Si, devido à presença de níveis gerados (e/ou realçados) pelo nitrogênio. E_A , E_a^{ESC} , $DF_{1,2}$ e $E_g/2$ correspondem a: energia da borda de mobilidade da banda de condução, energia de ativação segundo o processo de condução entre estados estendidos (ESC), níveis de defeito devidos ao N e metade do *gap* óptico, respectivamente. As setas contínuas estão associadas a E_a^{ESC} e as setas pontilhadas ao mecanismo de transporte assistido por fônons (NNH).

REFERÊNCIAS

Capítulo 5

- [1]. A.R. Zanatta em "*Nitrogênio como um Dopante em Filmes de a-Ge:H*", Tese de Mestrado (UNICAMP, 1991).
- [2]. J.B. Mitchell, J. Shewchun, D.A. Thompson and J.A. Davies, *J. Appl. Phys.* **46**, 335 (1975).
- [3]. A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* **46**, 2119 (1992).
- [4]. I. Chambouleyron and A.R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 58 (1993).
- [5]. A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, *Proc. 11th EPSECE*, Eds. L Guimarães, W. Palz, C. de Reyff, H. Kiess and P. Helm, (Harwood, 1993), p. 629.
- [6]. N. Mott and E.A. Davis in *Electronic Processes in Non-Crystalline Semiconductors*, (Clarendon Press, 1979).
- [7]. N. Mott in *Conduction in Non-Crystalline Materials*, (Clarendon Press, 1993).
- [8]. R.A. Street in *Hydrogenated Amorphous Semiconductors* (Cambridge University Press, 1991).
- [9]. M. Stutzmann in *Amorphous Semiconductors*, não publicado.
- [10]. H. Overhof and P. Thomas in *Electronic Transport in Hydrogenated Amorphous Semiconductors* (Springer-Verlag, 1989).
- [11]. P.W. Atkins in *Physical Chemistry*, (Oxford University Press, 1990), Chap. 26.
- [12]. A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* **48**, 4560 (1993).
- [13]. W.E. Spear and P.G. LeComber, *Sol. Stat. Commun.* **17**, 1193 (1975).
- [14]. W.E. Spear, *Adv. Phys.* **26**, 811 (1977).
- [15]. R.A. Street, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1187 (1982).
- [16]. A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, *Braz. J. Phys.* **24**, 434 (1994).
- [17]. Várias informações relativas ao trabalho de otimização do a-Si:H depositado por rf *sputtering* podem ser encontradas em relatórios científicos apresentados à FAPESP (FAPESP, Processo 91/3039-4, relatórios de número 3 e 4).
- [18]. J. Baixeras, D. Mencaraglia and P. Andro, *Philos. Mag. B* **37**, 403 (1978).
- [19]. M.G. Hack and W.I. Milne, *Proc. 2nd ECPSEC*, Eds. R. van Overstraeten and W. Palz, (D. Riedel Publ. Comp., 1979), p. 278.
- [20]. J.B. Mitchell, J. Shewchun, D.A. Thompson and J.A. Davies, *J. Appl. Phys.* **46**, 332 (1975).

- [21]. A.B. Campbell, J.B. Mitchell, J. Schewchun, D.A. Thompson and J.A. Davies, *Can. J. Phys.* **53**, 303 (1975).
- [22]. H. Watanabe, K. Katoh and M. Yasui, *Thin Solid Films* **106**, 263 (1983).
- [23]. A. Morimoto, M. Matsumoto, M. Yoshita, M. Kumeda and T. Shimizu, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2130 (1991).
- [24]. J. Zhou, K. Yamaguchi, Y. Yamamoto and T. Shimizu, *J. Appl. Phys.* **74**, 5086 (1993).
- [25]. J. Robertson, *Philos. Mag. B* **69**, 307 (1994).
- [26]. G. Lucovsky, M.J. Williams, S.S. He, S.M. Cho, Z. Jing and J.L. Whitten, *MRS Soc. Symp. Proc.* **336**, 637 (1994).
- [27]. M. Stutzmann, *Philos. Mag. B* **60**, 531 (1989).
- [28]. K. Winer, *Phys. Rev. B* **41**, 12150 (1990).
- [29]. G. Müller, G. Krötz, S. Kalbitzer and G.N. Greaves, *Philos. Mag. B* **69**, 177 (1994).
- [30]. M. Stutzmann, *Philos. Mag. B* **53**, L15 (1986).
- [31]. K.B. Lee and K.H. Lee, *J. Non-Cryst. Sol.* **181**, 116 (1995).
- [32]. J. Kocka, C.E. Nebel and C.D. Abel, *Philos. Mag. B* **63**, 221 (1991).
- [33]. A.G. Milnes in *Deep Impurities in Semiconductors*, (John Wiley & Sons, 1973).
- [34]. F.J. Kampas and R.W. Griffith, *Solar Cells* **2**, 385 (1980).
- [35]. G. Sasaki, M. Kondo, S. Fujita and A. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, 1394 (1982).
- [36]. R.W. Griffith, F.J. Kampas, P.E. Vanier and M.D. Hirsch, *J. Non-Cryst. Sol.* **35&36**, 391 (1980).

6.1. Introdução

Considerações Gerais

Neste Capítulo serão apresentados e discutidos alguns dos resultados obtidos através do emprego de técnicas de fotoemissão na caracterização das ligas de a-GeN. Para tanto, espectroscopia de elétrons excitados por fótons com energia na faixa dos raios-x moles (XPS- *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) e por fótons com energia na faixa do ultra-violeta (UPS- *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) foram empregadas.

Nos dias atuais, o estudo de superfícies e de interfaces desempenha um papel fundamental no campo da tecnologia, tanto na construção de dispositivos opto-eletrônicos quanto no auxílio do entendimento de alguns fenômenos físicos. Apesar da incontestável importância deste tipo de estudo, apenas ao longo das últimas três décadas grandes avanços e um considerável grau de entendimento têm sido alcançados. Isto se deve aos progressos obtidos tanto experimentalmente (emprego de sistemas de ultra-alto vácuo (UHV), aprimoramentos na área de instrumentação de feixes de partículas, etc.) quanto teoricamente (cálculo de estruturas de bandas de materiais construídos artificialmente, por exemplo). No que diz respeito ao estudo de superfícies, a simples definição de "a camada atômica mais externa separando o volume sólido do material de uma fase adjacente" é inadequada. Uma definição mais apropriada é considerá-la como uma camada de fronteira com profundidade variável, isto é, não apenas algo em duas dimensões. Neste sentido, o conceito de superfície deve possuir um certo grau de flexibilidade dependendo não apenas da natureza do material e de sua história prévia mas, principalmente do papel que desempenha. Tal e qual em outras técnicas de caracterização, na de fotoemissão utiliza-se de certas peculiaridades para extrair o máximo possível de informações.

O Quadro 6-A ilustra, muito resumidamente, algumas das principais técnicas empregadas para o estudo de materiais/superfícies bem como suas características mais importantes.

Quadro 6.A: Algumas técnicas comumente empregadas para a caracterização de materiais/superfícies e principais características (partícula incidente e correspondente energia e, partícula analisada). Nota: * e • correspondem a técnicas potencialmente sensíveis às seguintes profundidades: < 10 nm e $\approx 1 \mu\text{m}$, respectivamente [1].

Técnica	Partícula Incidente	Energia	Partícula Analisada
AES*	Elétrons	0.5-10 keV	Elétrons
SEM•	Elétrons	0.5-40 keV	Elétrons
RHEED*	Elétrons	2-30 keV	Elétrons
SIMS*	Íons	0.5-30 keV	Íons
RBS•	Íons	1-3 MeV	Íons
NRA•	Íons	0.3-6.4 MeV	Fótons
XPS/ESCA*	Fótons	1-15 keV	Elétrons
UPS*	Fótons	10-50 eV	Elétrons
FTIR•	Fótons	0.05-0.5 eV	Fótons

Legendas: AES- Auger Electron Spectroscopy, SEM- Scanning Electron Microscopy, RHEED- Reflection High Energy Electron Diffraction, SIMS- Secondary Ion Mass Spectrometry, RBS- Rutherford Backscattering Spectroscopy, NRA- Nuclear Reaction Analysis, XPS/ESCA- X-ray Photoelectron Spectroscopy/Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, UPS- Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy e, FTIR- Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

Em linhas gerais, o fenômeno de fotoemissão, nada mais é do que a remoção de elétrons de um dado material a partir do fornecimento de energia, através de fótons. Entretanto, o processo real não se apresenta desta maneira tão simples e vários outros aspectos devem ser ponderados. A primeira consideração a ser feita refere-se ao fato de tanto XPS quanto UPS serem técnicas extremamente sensíveis apenas às primeiras camadas atômicas do material em estudo. Muito embora, dependendo da energia inicial, fótons possam percorrer algumas centenas de Ångstrons no interior do material, o mesmo

não ocorre para os elétrons emergentes. Isto se deve ao pequeno livre caminho médio dos elétrons (melhor denominado comprimento de atenuação), em grande parte devido às perdas quando da criação de plasmons [2], [3].

Ainda com respeito à sensibilidade de XPS e de UPS apenas às primeiras camadas atômicas, faz-se necessária a realização das medidas em uma atmosfera extremamente bem controlada como por exemplo, sob ultra-alto vácuo (pressões menores que 10^{-8} mbar). Isto se faz necessário não por considerações do livre caminho médio dos elétrons entre amostra e analisador mas, principalmente, pela necessidade de superfícies não oxidadas. De acordo com a literatura [1], apenas a pressões menores que 10^{-8} mbar podemos estar seguros de que a superfície mantém-se inalterada por tempos relativamente longos. A título de ilustração, a uma pressão de trabalho de $\approx 10^{-6}$ mbar o tempo de formação de uma monocamada de óxido é da ordem de alguns poucos segundos, enquanto a $\approx 10^{-10}$ mbar este tempo passa a ser de várias horas. Em ambos os casos, o livre caminho médio dos elétrons fotoemitidos a estas pressões chega a ser da ordem de quilômetros. Não apenas a formação de camadas de óxido devem ser evitadas mas, toda e qualquer espécie de material adsorvido sobre a superfície em questão (desde que, é claro, não estejamos interessados neste tipo de estudo). Contudo, a presença ou não de oxigênio desempenha um papel crucial na análise de superfícies, em função de sua grande seção de choque [4], [5]. Sob este aspecto, átomos de oxigênio podem comprometer a análise final dos resultados, obscurecendo estruturas relativas a outro tipo de contribuição e/ou alterando energias de ligação. O problema da presença de oxigênio, bem como o de camadas superficiais de óxido, será discutido em maior detalhe a seguir, quando passarmos à análise dos resultados.

Sendo assim, além da necessidade de uma energia mínima para excitar um dado orbital o mesmo está sujeito à sua correspondente seção de choque (que é uma função da energia). Neste sentido, uma vez que fótons com diferentes energias são responsáveis por distintas informações, costuma-se empregar distintas fontes de fótons para o estudo de materiais. De maneira geral, UPS caracteriza-se por fornecer informações relativas aos elétrons dos estados de valência enquanto XPS por tornar possível a análise de níveis de caroço (elétrons mais fortemente ligados ao átomo). Hoje em dia, várias são as opções comerciais para fontes de fótons. Dentre elas, as mais comuns são as de raios-x à base de alvos de Mg ($h\nu=1253.6$ eV) e de Al ($h\nu=1486.6$ eV) para sistemas de XPS e, lâmpadas de descarga luminosa à base de gás He ($h\nu=21.2$ e 40.8 eV) para sistemas de UPS. Deve-se mencionar também, a possibilidade de utilização de fontes luminosas sintonizáveis, os Síncrotrons, com energia de fótons desde uns poucos eV até GeV [1], [2], [3].

Uma vez que em fotoemissão temos acesso a informações através da coleta de elétrons podemos inferir a respeito de sua distribuição em energia. Formalmente, o processo de fotoemissão pode ser compreendido através do Modelo dos 3 Passos [2], [6]. De acordo com este modelo, a fotoemissão pode ser tratada como uma sequência de 3 processos independentes: (i) a excitação óptica de um elétron; (ii) o seu transporte através do sólido, incluindo a possibilidade de espalhamento inelástico por outros elétrons e, (iii) a emissão através da superfície do sólido. A distribuição de elétrons fotoemitidos em função da energia é uma combinação entre a distribuição de elétrons primários $I_p(E, \nu)$ (que não sofreram colisões antes de serem emitidos) e a de elétrons secundários $I_s(E, \nu)$ (elétrons submetidos a perdas energéticas através de uma ou mais colisões [7]). A distribuição de elétrons primários está sujeita ao Modelo dos 3 Passos e pode ser separada nas seguintes componentes: uma distribuição de elétrons fotoexcitados [$P(E, \nu)$ - levando em conta a probabilidade de excitação de um dado elétron], uma função de transmissão [$T(E)$ - que considera comprimentos de atenuação de elétrons] e, uma função de escape [$D(E)$ - que leva em conta o fato de o elétron fotoexcitado ter de vencer uma barreira de potencial antes de sair do material]. Apesar da relativa complexidade do processo, $T(E)$ e $D(E)$ são funções com fraca dependência energética de modo que $I_p(E, \nu)$ reflete o comportamento de $P(E, \nu)$ ou seja, a distribuição de elétrons do material [6]. Podemos então, por meio de estudos de superfície de materiais, obter informações relativas à distribuição de elétrons bem como identificar e, em alguns casos, quantificar absolutamente a presença de elementos.

Muito embora estudos de superfície forneçam informações relativas apenas às camadas mais externas do material, indiscutivelmente eles podem contribuir em muito no entendimento de novos materiais. Sob o ponto de vista microscópico, a análise dos níveis de caroço, por exemplo, resulta em interessantes detalhes do ambiente atômico de um dado sólido, tal como o papel desempenhado por átomos vizinhos e correspondente influência nas propriedades macroscópicas (comportamento óptico, características elétricas, principais mecanismos de transporte de portadores, estrutura, etc.).

A Figura 6.1 ilustra um espectro de a-GeN obtido por XPS com energia de fótons igual a 1486.6 eV (linha Al $K\alpha_{1,2}$). De acordo com a Figura vários níveis de caroço podem ser observados bem como contribuições devidas a elétrons Auger. Em destaque está representado o nível de caroço Ge 3d e as componentes devidas à presença de nitrogênio ligado e de óxido superficial.

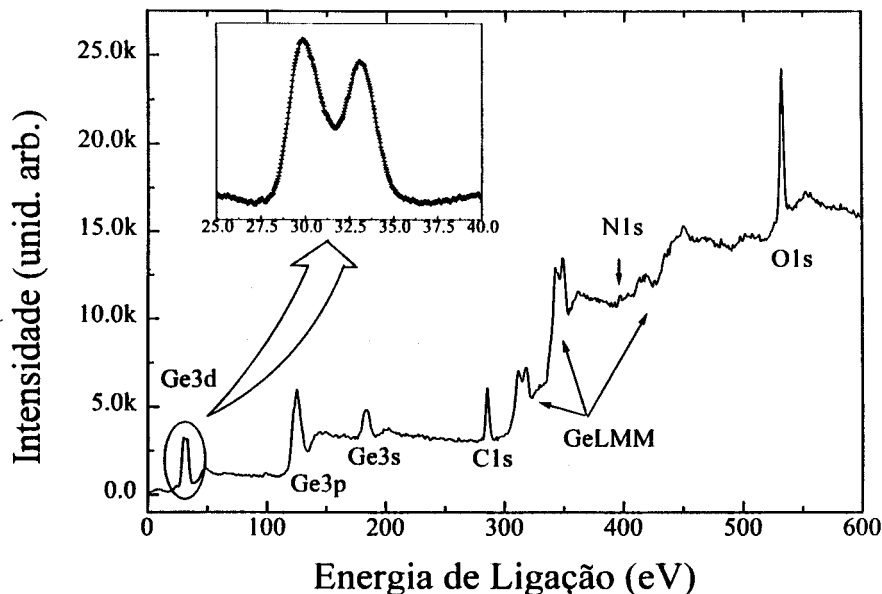


Figura 6.1- Espectro de XPS para uma amostra de a-GeN_{10.8%}. Na Figura está representado o número de elétrons em função da energia correspondente. Vários níveis de caroço (Ge 3d, Ge 3p, Ge 3s, C 1s, N 1s e O 1s) podem ser observados, assim como também contribuições devidas a elétrons Auger. Em destaque podem ser apreciados os níveis de caroço Ge 3d correspondentes às ligações Ge-Ge, Ge-N e a de óxido superficial.

6.II. Análise de Aspectos Químicos Locais

Os princípios físicos envolvidos em mudanças na energia de ligação de elétrons dos níveis de caroço são bastante simples [2]. Mudanças no ambiente químico de um átomo qualquer envolve um rearranjo espacial em suas cargas de valência além de um potencial diferente criado pelas cargas nucleares e eletrônicas em todos os outros átomos do composto, dando origem ao chamado deslocamento químico (*chemical shift*). O estudo dos deslocamentos químicos pode ser dividido em dois grupos principais: (*a*) aqueles com fins de identificação de um ambiente químico, por meio de comparação entre energias de ligação (usualmente com o auxílio de Tabelas de Referência) e, muito mais interessante e importante, (*b*) aqueles procurando por um entendimento detalhado dos fatores que governam o deslocamento químico bem como o tipo de informação contida neste fenômeno.

Conforme mencionado anteriormente, o ambiente químico local é um fator decisivo na energia de ligação final dos níveis de caroço. Ambientes químicos locais são determinados essencialmente pela composição local e pela ordem de curto alcance de um dado átomo, isto é, pela natureza dos primeiros vizinhos (simetria dos orbitais das ligações químicas e, ângulos e forças de ligação característicos). Sendo assim, a estrutura

atômica, perfeitamente ordenada ou não, também deve ser considerada uma vez que, flutuações no potencial eletrostático podem ser responsáveis por alargamentos no sinal dos níveis de caroço. A resolução experimental, incluindo as principais características da fonte de fótons e do analisador de elétrons devem também ser observadas. A fim de ilustrar esta discussão consideremos a Figura 6.2, onde o nível de caroço Ge 3d de distintas amostras, medidas sob diferentes condições, está representado.

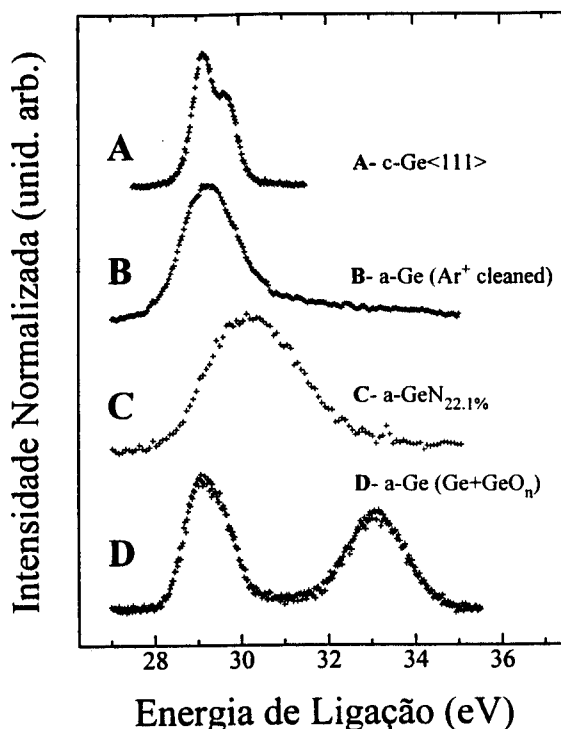


Figura 6.2- Níveis de caroço Ge 3d obtidos através de medidas de XPS ($h\nu=1486.6$ eV) para diferentes tipos de amostras de Ge. A curva A corresponde ao nível Ge 3d medido com alta resolução ($\text{FWHM} \approx 0.4$ eV) em c-Ge. Neste caso é possível identificar claramente a separação spin-órbita com energias de ligação $E_{\text{B}}^{\text{Ge}3\text{d}5/2} \approx 29.0$ eV e $E_{\text{B}}^{\text{Ge}3\text{d}3/2} \approx 29.6$ eV. A curva B representa o nível Ge 3d para uma amostra de a-Ge cuja superfície foi limpa através de *sputtering* de Ar^+ , medida sob baixa resolução ($\text{FWHM} \approx 1.2$ eV). A presença de N na rede do a-Ge é responsável pelo deslocamento químico do Ge 3d (curva C), em aproximadamente 1 eV. Embora a baixa resolução empregada para a curva C é possível observar um alargamento de linha, em consequência de novos tipos de ligação (Ge-N). A estrutura amorfa é responsável pela não resolvida separação spin-órbita na curva D, igualmente medida com alta resolução. Ainda com respeito à curva D, observe o deslocamento químico entre o nível Ge 3d correspondente a ligações Ge-Ge e a componente de óxido a ≈ 33 eV.

Segundo a Figura, ao menos três importantes aspectos experimentais podem ser identificados. O primeiro deles refere-se à estrutura do material. As amostras **A** e **D** foram medidas por meio de um sistema de XPS de alta resolução (utilizando-se de uma fonte monocromatizada de radiação $\text{Al K}\alpha_{1,2}$, com uma largura a meia altura FWHM ≈ 0.4 eV). Apesar das mesmas condições experimentais, a estrutura amorfa da amostra **D** obscurece parcialmente a separação spin-órbita do nível de caroço, isto é, a visualização das componentes $\text{Ge } 3d_{5/2}$ e $\text{Ge } 3d_{3/2}$. O segundo aspecto está associado às amostras **B** e **D**, ambas amorfas e medidas utilizando-se baixa (FWHM ≈ 1.2 eV) e alta resolução (FWHM ≈ 0.4 eV), respectivamente. O alargamento do nível de caroço na amostra **B** deve-se principalmente à resolução experimental (um certo alargamento pode também ser esperado em função da limpeza da superfície com íons Ar^+). Para isto é importante observar que a presença da camada superficial de óxido (amostra **D**) não afeta significativamente a informação contida na energia de ligação nem na separação spin-órbita do $\text{Ge } 3d$. A propósito, convém que fique claro que, nem a estrutura amorfa nem a presença de átomos estranhos afetam apreciavelmente a separação spin-órbita (Δ_{SO}) e a razão entre as componentes $\text{Ge } 3d_{5/2}$ e $\text{Ge } 3d_{3/2}$, denominada *branching ratio* (BR). Os aspectos relacionados a flutuações no potencial eletrostático, acima mencionados, modificam apenas a FWHM das estruturas amorfas. A Tabela 6.I mostra uma relação de dados experimentais extraídos da literatura em suporte às considerações acima.

É importante salientar a clara separação entre as energias associadas exclusivamente a ligações Ge-Ge ($E_{\text{B}}^0 \approx 29$ eV) e aquela correspondente a Ge ligado a átomos de oxigênio ($E_{\text{B}}^{\text{Ox}} \approx 33$ eV), uma consequência direta da resolução experimental e da profundidade do material que está sendo analisada. A uma energia de fóton igual a 1486.6 eV, elétrons provenientes dos níveis $\text{Ge } 3d$ podem ter sido originados a uma profundidade de, aproximadamente, 30-40 Å [7], que é maior que a espessura da camada de óxido nativo. Apesar disto, uma pequena contribuição devida a grupos sub-estequiométricos ($E_{\text{B}}^{\text{Ox}} \approx 31$ eV) pode ser observada, na pior das hipóteses, da ordem de 10% da intensidade máxima de sinal. Baseados nas considerações anteriores e, considerando-se o interesse em estudar a distribuição de ligações Ge-N, é conveniente a não utilização de qualquer processo de limpeza da superfície em estudo (especialmente limpezas envolvendo grandes energias como, por exemplo, *sputtering* por íons de Ar^+). Para tanto, procurou-se tirar proveito do fato de ser possível separar as contribuições devidas exclusivamente às ligações Ge-Ge e Ge-O_n , uma vez que possuíamos amostras já expostas à atmosfera (possuindo uma camada superficial de óxido).

Tabela 6.I- Separação spin-órbita e *branching ratio* do nível de caroço Ge 3d em diferentes amostras de c-Ge e a-Ge, de acordo com vários autores. Δ_{SO} é a separação spin-órbita e BR o *branching ratio* entre as componentes Ge 3d_{5/2} e Ge 3d_{3/2}. A FWHM representada é a mesma para ambas componentes. Notas: a-Ge* corresponde a a-Ge limpo com íons de Ar⁺ e medida sob baixa resolução; # indica que, para estas amostras, a FWHM varia de 0.5 a 1.5 eV dependendo da concentração de nitrogênio presente.

Amostra	BR (eV)	Δ_{SO} (eV)	FWHM (eV)
c-Ge [a]	0.58	0.585	-
c-Ge [b]	-	0.53	-
c-Ge [c]	0.55	0.60	0.65
c-Ge [d]	0.62	0.59	0.56
a-Ge [c]	0.55	0.60	0.70
a-Ge [d]	0.57	0.60	0.95
a-Ge* [d]	0.57	0.60	1.50
a-Ge:H [c]	0.55	0.60	0.75
a-Ge:N [d]	0.57	0.60	#
a-GeO _n [d]	0.57	0.60	1.50

Referências: [a]. D. Schmeisser, R.D. Schnell, A. Bogen, F.J. Himpsel, D. Rieger, G. Landgren and J.F. Morar, *Surf. Science* **172**, 455 (1986); [b]. M. Cardona, F. Sette, N.J. Shevchik and D.W. Langer, *Phys. Stat. Sol. (b)* **58**, 483 (1973); [c]. F. Patella, F. Sette, P. Perfetti, C. Quaresima, C. Capasso, M. Capozzi, A. Savoia and F. Evangelisti, *Sol. Stat. Commun.* **49**, 749 (1984); [d]. Presente trabalho.

6.III. Análise por XPS

A. Detalhes Experimentais e Análise de Dados- Ligas de a-GeN

Grande parte das medições de XPS utilizadas neste trabalho foram realizadas em Roma (Laboratórios sob a coordenação do Prof. Florestano Evangelisti) em um sistema de análise de superfície de UHV. Além da disponibilidade de uma fonte monocromatizada de fótons energéticos (Al K $\alpha_{1,2}$, $h\nu=1486.6$ eV) várias outras caracterizações são possíveis no mesmo sistema. Um diagrama esquemático de tal equipamento pode ser observado na Figura 6.3. Considerando-se a importância de

caracterizações *in situ* (entre crescimento e análise não há exposição à atmosfera), duas câmaras de deposição de filmes finos (tanto amorfos quanto cristalinos) estão acopladas às câmaras de análise, muito embora caracterizações *ex situ* também possam ser realizadas (como no presente caso). Conforme mencionado, além de XPS pode-se estudar a superfície desejada através de UPS ($h\nu=21.2$ e 40.8 eV), Auger, RHED bem como as seguintes variantes do processo de fotoemissão: *Total Yield*, CFS (*Constant Final State*) e CIS (*Constant Initial State*). Maiores detalhes a respeito destas técnicas podem ser encontrados em [1], [3].

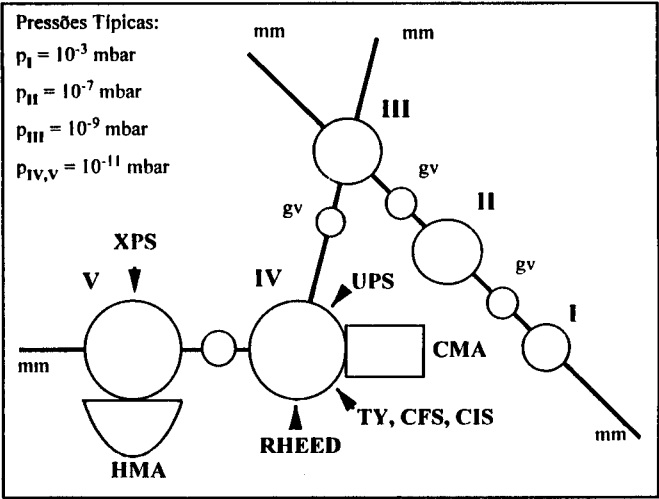


Figura 6.3- Representação esquemática do equipamento para análise de superfícies, em câmaras de UHV (Laboratórios da Università di Roma). Na Figura constam as pressões características de cada câmara. Apesar de câmaras independentes, todas as espécies a serem analisadas e/ou sobre as quais serão depositados algum tipo de material, entram pela chamada pré-câmara I ou *load-lock*. Toda a movimentação de amostras no interior do sistema é feita através de manipuladores magnéticos (mm) e, o isolamento entre câmaras adjacentes garantido por válvulas para UHV (gv- *gate valve*). As câmaras II e III correspondem a um sistema de deposição de materiais pela técnica de PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) e por evaporação ou CVD térmico, respectivamente. Finalmente, nas câmaras IV e V são realizadas as medidas. Dois diferentes tipos de analisadores de elétrons são utilizados: CMA (*Cylindrical Mirror Analyzer*, para Auger, UPS, TY, CIS e CFS) e HMA (*Hemispherical Mirror Analyzer*, para XPS) [5], [7].

Vale lembrar que, a mesma série de amostras foi analisada nos Laboratórios do Grupo de Física de Superfícies (UNICAMP) em um sistema de UHV utilizando-se uma fonte não monocromatizada de $Al K\alpha_{1,2}$, neste caso, removendo-se também a camada

superficial de óxido através de *sputtering* com íons de Ar^+ . Em ambos os casos, vários cuidados especiais foram tomados a fim de garantir um perfeito contato ôhmico entre amostra e analisador de elétrons (para evitar efeitos de carregamento [5], [7]).

Os dados correspondentes à análise da série de ligas de a-GeN, com a camada superficial de óxido, podem ser vistos na Figura 6.4. De acordo com a Figura, à medida que mais nitrogênio está presente na amostra (de 0 a 35.5%) um claro deslocamento químico pode ser apreciado nos níveis Ge 3d da camada de sub-superfície, variando de ≈ 29 eV a ≈ 32 eV (representado por meio de uma linha tracejada). Um alargamento no nível Ge 3d também pode ser observado, em função do surgimento de novas componentes Ge-N. Para este intervalo de concentrações, o nível Ge 3d associado a ligações com oxigênio não varia apreciavelmente.

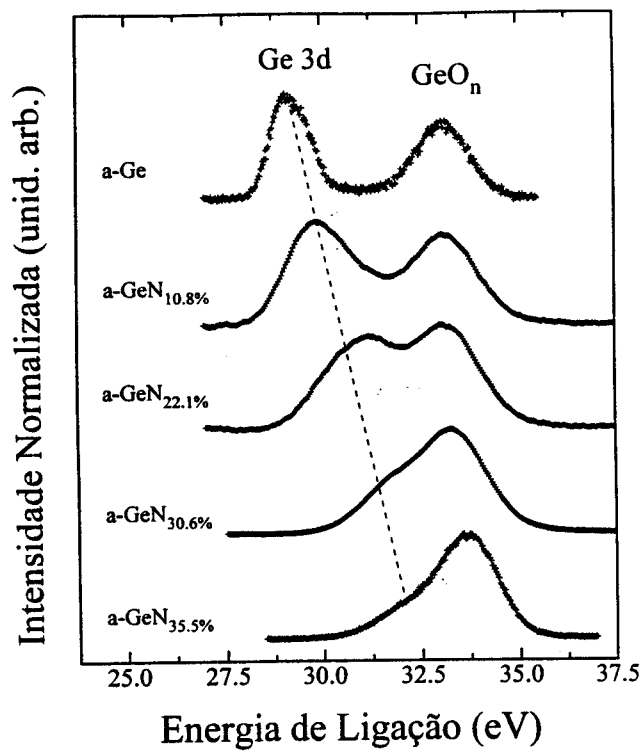


Figura 6.4- Níveis de caroço Ge 3d de amostras com diferentes concentrações de nitrogênio, conforme indicado na Figura. O comportamento do centro de gravidade dos níveis de caroço Ge 3d (conforme determinado por ajuste de curvas) está representado por uma linha tracejada. Enquanto os níveis associados a ligações Ge-N exibem um considerável deslocamento químico (à medida que a concentração de nitrogênio aumenta), a componente associada a Ge-O permanece praticamente inalterada.

Para a maior concentração de N, o que parece ser um deslocamento da componente devida ao óxido, na realidade é uma consequência da grande superposição entre as componentes Ge-N e Ge-O. Estas considerações, no entanto, não excluem a provável contribuição de componentes sub-estequiométricas associadas à presença de átomos de oxigênio.

Com o intuito de determinar os valores exatos das principais características de cada nível de caroço Ge 3d (energia de ligação E_B , *branching ratio* BR, separação spin-órbita Δ_{SO} e FWHM) correspondentes às ligações Ge-N, os dados experimentais foram submetidos a ajustes matemáticos. Para tanto, suposições similares às assumidas por Kärcher *et al.* [8] foram adotadas. Sendo assim:

(i) um número máximo de 5 componentes associadas à presença de nitrogênio contribuem a cada espectro. As mesmas correspondem às seguintes unidades tetraédricas, centradas em átomos de Ge: Ge-Ge₄, Ge-Ge₃N, Ge-Ge₂N₂, Ge-GeN₃ e Ge-N₄;

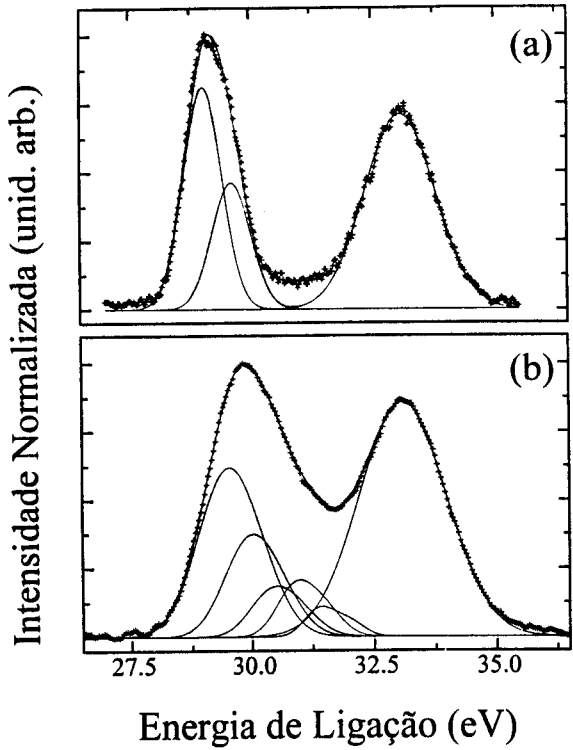


Figura 6.5- Resultado do ajuste de curvas para duas amostras da série analisada. Os sinais + correspondem à medida experimental e as linhas sólidas ao ajuste matemático. (a) a-Ge com a componente de óxido. Apenas para o nível Ge 3d em (a) estão representadas as contribuições Ge 3d_{5/2} e Ge 3d_{3/2}. (b) amostra a-GeN_{10.8%} tendo representadas as 5 possíveis componentes associadas a ligações Ge-N bem como a componente de óxido.

(ii) em primeira instância, o formato de cada componente é o mesmo (gaussiana) sendo uma convolução da separação spin-órbita $\Delta_{SO}=0.60$ eV e do *branching ratio* $BR=0.57$ (veja Tabela 6.I) e,

(iii) os deslocamentos químicos são linearmente aditivos isto é, são diretamente proporcionais ao número de átomos de nitrogênio ligados.

A Figura 6.5 ilustra o procedimento de ajuste matemático através de componentes gaussianas. Nela estão representadas as componentes devidas aos 5 tipos possíveis de contribuição associadas à presença de N, bem como a componente de óxido. Apenas em (a) representou-se a deconvolução spin-órbita da componente $Ge-Ge_4$.

De posse das informações extraídas deste tipo de análise podemos passar à discussão dos deslocamentos químicos e sob que forma se dá a distribuição de ligações $Ge-N$ (se totalmente aleatória ou se obedece a algum tipo de ordem química).

B. Discussão de Resultados (XPS)- Ligas de $\alpha-GeN$

Conforme discutido previamente (Seção 6.II), boa parte do interesse no estudo dos deslocamentos químicos (ΔE_B) está na compreensão detalhada dos fatores que o governam assim como no tipo de informação contida neste fenômeno. O passo imediatamente seguinte pode ser a busca por conexões do fenômeno observado (e devidamente analisado) tanto em materiais similares quanto com propriedades macroscópicas. Possibilitando assim, algum tipo de relação geral que possa ser aplicada facilmente.

Conforme sabemos, várias das propriedades dos elementos químicos (volume e raio atômicos, densidade, ponto de fusão e de ebulição, potencial de ionização, caráter não-metálico, eletroafinidade, eletronegatividade, etc.) podem ser inferidas simplesmente a partir das posições destes elementos na Tabela Periódica. Isto em consequência do fato de tais propriedades estarem associadas ao número e disposição de elétrons no átomo, determinando assim, o tipo de ligação química preferida. No entanto, entre as várias características que podem ser extraídas a partir da disposição dos elementos na Tabela Periódica, a eletronegatividade em si merece uma atenção especial. O conceito de eletronegatividade foi originalmente proposto por Pauling como um parâmetro que "*poderia prever a polaridade aproximada de uma ligação covalente*" [9]. De acordo com esta definição, quando dois átomos estão ligados, o de maior eletronegatividade atrai para si a nuvem eletrônica, tornando-se mais negativo e deixando o outro átomo mais positivo. Baseados em algumas das idéias expostas por Pauling [9], um grande número de definições de eletronegatividade, formas de determinação (grande parte delas, teóricas ou

variações de métodos termoquímicos ou espectroscópicos) e escalas (Gordy [10], Allred-Rochow [11], Mulliken [12], Phillips [13], Sanderson [14], etc., apenas para mencionar algumas) têm sido propostas. Uma discussão bastante interessante a respeito do assunto pode ser encontrada em [15]. Contudo, apesar das grandes variações em números absolutos, é importante salientar que todas as escalas de eletronegatividade exibem exatamente as mesmas tendências entre os elementos (Cs e Fr possuem os menores e F o maior valor de eletronegatividade).

Para os nossos propósitos, a escala de Sanderson [14] foi adotada ao longo da discussão que segue. Segundo tal escala, além da "habilidade" do átomo em manter os seus próprios elétrons agrupados, a configuração eletrônica é também considerada. De acordo com o próprio Sanderson: *"...átomos que não possuem esferas eletrônicas bastante compactadas revelam sua "inabilidade" em manter seus elétrons agrupados, não havendo razão para esperar que exerçam grande atração sobre outros elétrons. Por outro lado, todo átomo que mantém seus próprios elétrons agrupados apesar das repulsões múltiplas, devem, desde que possuidores de uma vacância externa, ser hábeis para atrair elétrons das vizinhanças com uma força considerável..."*. Qualitativamente ao menos, tais argumentos parecem ser razoáveis. Vale lembrar também, que a escala de Sanderson tem sido aplicada com grande sucesso na interpretação de efeitos de transferência de carga (ou efeitos indutivos) em estudos de bandas de absorção no infravermelho, em materiais baseados em a-Si [16]. Seria interessante então, buscar alguma espécie de correlação entre o deslocamento químico ΔE_B e transferência de carga (ou eletronegatividade).

A partir destas idéias, vários deslocamentos químicos (correspondentes ao centro de gravidade dos níveis de caroço) observados em materiais à base de Si e à base de Ge foram coletados da literatura. A Figura 6.6 apresenta o resultado obtido por meio da representação de ΔE_B em função da eletronegatividade local. Conforme pode ser observado, uma grande variedade de compostos foi representada, inclusive espécies gasosas. Os resultados correspondentes a ligações Ge-N e Ge-O, obtidos neste trabalho, estão representados por quadrados vazios. A barra de erro associada à informação do Ge-N compreende o intervalo de concentrações de nitrogênio estudado (de 0 a 35.5%). Para os demais dados tomados da literatura [7], [17], as barras de erro estão associadas às informações de diferentes autores e, muito provavelmente, diferentes composições dos materiais (envolvendo distintas técnicas sob diferentes condições). De acordo com a Figura 6.6, pode-se ver claramente que ΔE_B aumenta à medida que a eletronegatividade local é maior em decorrência de uma maior transferência de carga. Ainda segundo a Figura, os deslocamentos químicos associados às espécies gasosas são maiores,

comparativamente àqueles apresentados pelos compostos sólidos, uma consequência do chamado *solid state effect* [18] (uma espécie de blindagem da radiação eletromagnética incidente em sólidos).

Vale a pena salientar o fato de que o mesmo tipo de representação foi realizado segundo outras escalas de eletronegatividade. A tendência exibida pelas curvas são sempre as mesmas. A escala de Sanderson, no entanto, é a que apresenta a menor dispersão dos dados experimentais.

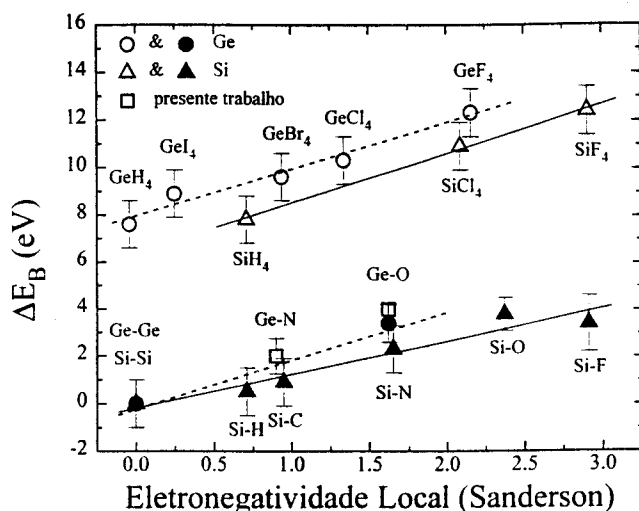


Figura 6.6- Comportamento do deslocamento químico em função da eletronegatividade local para diferentes compostos à base de Si e à base de Ge. As barras de erro correspondem à dispersão de dados encontrada na literatura, segundo diferentes autores; exceto para o caso Ge-N (explorado neste trabalho) onde a barra de erro está associada à concentração de nitrogênio nas amostras. Conforme pode ser observado, o deslocamento químico aumenta à medida que a eletronegatividade local aumenta, um reflexo de que mais carga está sendo transferida. Convém notar a diferença existente, nos valores dos deslocamentos químicos, entre espécies gasosas e sólidas em consequência do *solid state effect*. As curvas correspondem a ajustes lineares dos pontos representados.

De posse dos resultados obtidos por meio do procedimento de deconvolução das curvas experimentais de XPS (Seção 6.III e Figura 6.5) e, uma vez estabelecida a correspondência entre ΔE_B e a eletronegatividade local, vale a pena investigar se o mesmo tipo de correspondência pode ser estendido para o caso dos deslocamentos químicos por ligação ($\Delta E_{B, \text{ligação}^{-1}}$). Segundo o próprio nome sugere, $\Delta E_{B, \text{ligação}^{-1}}$ corresponde ao deslocamento químico experimentado para cada ligação química realizada, em base aos possíveis tipos de ligação (Ge-Ge₄, Ge-Ge₃N, Ge-Ge₂N₂, Ge-GeN₃ e Ge-N₄). Para tanto, foram coletados alguns dos $\Delta E_{B, \text{ligação}^{-1}}$ disponíveis na

literatura e, juntamente com o determinado neste trabalho, representados em função da eletronegatividade. O resultado final deste procedimento pode ser observado na Figura 6.7.

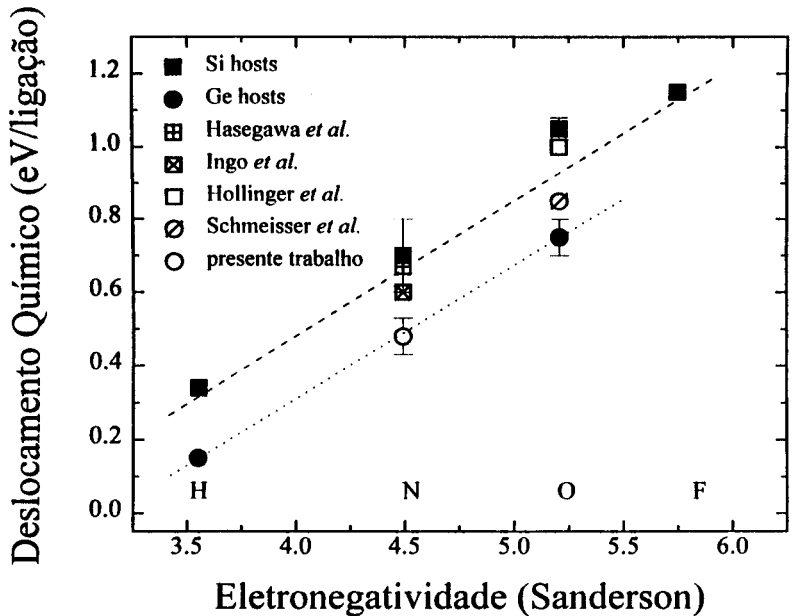


Figura 6.7- Deslocamento químico por ligação ($\Delta E_{B.ligação^{-1}}$) em função do valor da eletronegatividade de distintos elementos em compostos à base de Si e à base de Ge. As barras de erro estão associadas a distintas concentrações do elemento considerado e, em alguns casos, à dispersão de informações segundo a literatura. As linhas representadas correspondem a ajustes lineares dos dados experimentais. Referências: [SiH]- J. Reichardt, R.L. Johnson and L. Ley, *Physica* **117B&118B**, 877 (1983); [GeH]- F. Patella, F. Sette, P. Perfetti, C. Quaresima, C. Capasso, M. Capozzi, A. Savoia and F. Evangelisti, *Sol. State Commun.* **49**, 749 (1984); [SiN]- R. Kärcher, L. Ley and R.L. Johnson, *Phys. Rev. B* **30**, 1896 (1984); S. Hasegawa, T. Tsukao and P.C. Zalm, *J. Appl. Phys.* **61**, 2916 (1987); G.M. Ingo and N. Zacchetti, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**, 3048 (1989); [SiO]- F.G. Bell and L. Ley, *Phys. Rev. B* **37**, 8383 (1988); G. Hollinger, *Appl. Surf. Sci.* **8**, 318 (1981); G. Hollinger and F.J. Himpsel, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 93 (1984); [GeO]- D. Schmeisser, R.D. Schnell, A. Bogen, F.G. Himpsel, D. Rieger, G. Landgren and J.F. Morar, *Surf. Sci.* **172**, 455 (1986); R.A. Riedel, M. Turowski and G. Margaritondo, *J. Appl. Phys.* **55**, 3195 (1984); [SiF]- K.J. Gruntz, L. Ley and R.L. Johnson, *Phys. Rev. B* **24**, 2069 (1981).

Novamente observa-se a correspondência entre $\Delta E_{B.ligação^{-1}}$ e o respectivo valor de eletronegatiyidade, para diferentes elementos em compostos à base de Si e de Ge. De maneira análoga à figura anterior, as barras de erro compreendem distintas concentrações

do respectivo elemento no material e, em alguns casos, a diferentes valores apresentados por distintos autores. É importante salientar, a partir da Figura, a correspondência direta que existe entre transferência de carga e eletronegatividade para uma coleção de dados obtidos a partir de compostos distintos envolvendo vários autores. A partir da Figura 6.7 podem-se fazer especulações com respeito a "novos" valores de eletronegatividade (χ) para Si e Ge, onde $\Delta E_{B.ligação}^{-1}$ é igual a zero ($\chi_{Si} \approx 2.6$ e $\chi_{Ge} \approx 3.1$). Podem-se obter também, os valores de $\Delta E_{B.ligação}^{-1}$ para novos tipos de ligação, a partir da extrapolação dos resultados experimentais.

Ainda com relação às informações obtidas a partir da deconvolução dos espectros experimentais de XPS, convém que se sejam feitos alguns comentários. O principal deles está relacionado à suposição de que todas as componentes Ge-Ge₄, Ge-Ge₃N, Ge-Ge₂N₂, Ge-GeN₃ e Ge-N₄ possuem a mesma FWHM (final da Seção 6.III).

Considerando-se que boa parte da largura de cada componente pode estar associada a interações locais (ação de campos eletrostáticos), não é muito razoável de se esperar que todas tenham a mesma FWHM uma vez que diferentes cargas parciais estão envolvidas. Em outras palavras, um número diferente de átomos de N deve dar origem a distintas transferências de carga.

Para o estudo deste tipo de consideração foram feitas deconvoluções das curvas experimentais utilizando-se de diferentes hipóteses: (1) todas as componentes possuem a mesma FWHM e, (2) as FWHM das diferentes componentes possuem uma certa sistematicidade entre si (aumentando ou diminuindo de valores constantes entre as componentes Ge-Ge₄ e Ge-N₄). Ambos os tipos de hipóteses levam a praticamente os mesmos resultados quanto às posições energéticas das componentes não alterando, então, os deslocamentos químicos característicos. A realização da hipótese (2) indica que as FWHMs decrescem à medida que um número maior de átomos de N está presente na unidade tetraédrica. O que, de certa forma, sustenta a idéia de que as ligações Ge-Ge são, de fato, as mais afetadas pela transferência de carga que está ocorrendo em suas vizinhanças imediatas. No outro extremo, as ligações de átomos de Ge exclusivamente com átomos de N experimentam a máxima transferência de carga possível, sendo pois, praticamente insensíveis àquilo que caracteriza a vizinhança local.

A Tabela 6.II ilustra, através das unidades tetraédricas Ge-Ge₄ e Ge-N₄, este comportamento. Na Tabela constam também as correspondentes energias de ligação e os valores $\Delta E_{B.ligação}^{-1}$ determinados experimentalmente.

Tabela 6.II - Concentração de nitrogênio [N] e energia de ligação dos níveis de caroço, FWHM e $\Delta E_{B.ligação^{-1}}$ obtidos a partir das curvas experimentais, para a série de amostras estudada. E_B^0 (E_B^4) e FWHM₀ (FWHM₄) correspondem às energias de ligação e largura total à meia altura, respectivamente, para a componente Ge-Ge₄ (Ge-N₄).

[N] (%)	E_B^0 (eV)	FWHM ₀ (eV)	E_B^4 (eV)	FWHM ₄ (eV)	$\Delta E_{B.ligação^{-1}}$ (eV)
0	29.03	0.95	-	-	-
10.8	29.34	1.38	31.34	0.74	0.50
22.1	29.67	1.41	31.35	0.73	0.42
30.6	30.01	1.28	31.69	0.68	0.42
35.5	29.97	1.37	32.17	0.89	0.55

Relativo à distribuição das ligações Ge-N, as informações foram igualmente obtidas a partir do procedimento de deconvolução das curvas experimentais adotando-se as hipóteses (1) e (2) discutidas acima, entre outras. Os resultados conseguidos podem ser vistos por meio da Figura 6.8(a)-(e) onde estão representadas as probabilidades de ocorrência das 5 unidades tetraédricas, em função da concentração de nitrogênio presente nas amostras. A Figura 6.8(a)-(e) mostra ainda o comportamento esperado segundo o Modelo da Ligação Aleatória (RBM- *Random Bonding Model*) [19]. De acordo com o RBM, a distribuição de ligações Ge-N é estatística ou seja, depende exclusivamente do número de átomos de nitrogênio disponíveis. Além do RBM a distribuição de ligações químicas pode ser caracterizada de acordo com o chamado Modelo da Separação de Fase (PS- *Phase Separation*) onde, apenas duas unidades tetraédricas são possíveis: Ge-Ge₄ e Ge-N₄ as quais, também são proporcionais à concentração de nitrogênio. Vários trabalhos, a respeito da distribuição de ligações em diversos tipos de materiais (a-SiN:(H), a-SiO:(H), a-SiC:(H), etc.), podem ser encontrados na literatura [19], [20], [21], [22]. Há uma certa predominância quanto à ocorrência do RBM e, em alguns casos uma combinação do RBM e do PS [20]. Deve-se ressaltar, contudo, a dependência deste tipo de análise e a forma pela qual o material foi obtido (método e condições de deposição, por exemplo) o qual, por sua vez, determina a estrutura final do composto em questão.

A simples inspeção das Figuras 6.4 e 6.8(a)-(e) leva-nos a crer na existência de uma distribuição aleatória de ligações Ge-N, ou seja, do RBM. Os desvios observados entre experimento e teoria (Figura 6.8) podem ser explicados em função da contribuição de componentes de óxido sub-estequiométrico (conforme argumentado no início da Seção

6.III), principalmente nas unidades tetraédricas Ge-GeN₃ e Ge-N₄. A não remoção da camada superficial de óxido nativo (através do bombardeamento por íons Ar⁺) assegura-nos, contudo, que tanto a concentração relativa [N]/[Ge] superficial quanto a distribuição de ligações Ge-N, determinadas pelo processo de deposição, permaneceram inalteradas. É razoável salientar também, que a distribuição de ligações e as concentrações relativas obtidas possam ser um mero reflexo das principais características do sistema estudado (ligas de a-GeN depositadas pela técnica de rf *sputtering* e, níveis de caroço Ge 3d modulados com a componente de óxido superficial). Outra possível hipótese para a não perfeita correspondência entre experimento e teoria (de acordo com o RBM) pode ser o fato de as concentrações de nitrogênio não serem reais. Conforme mencionado em Capítulos anteriores, as concentrações de nitrogênio foram determinadas por meio de reações nucleares (NRA) induzidas por dêuterons. A partir destas concentrações absolutas, o conteúdo de nitrogênio em porcentagem foi estabelecido através da utilização da densidade do β -Ge₃N₄ [23], [24]. Sendo assim, pequenas diferenças entre a densidade adotada e a real podem ser responsáveis pela forma final da distribuição de ligações obtida. Neste contexto, a adoção de uma densidade $\approx 25\%$ menor (de $\rho = 5.3 \text{ g.cm}^{-3}$ para $\rho = 4.0 \text{ g.cm}^{-3}$) faz com que os dados experimentais se assemelhem mais à previsão teórica. Além do mais, esta hipótese não deve ser descartada considerando-se que uma estrutura amorfa pode conter um número bastante grande de micro-vacâncias (*voids*). Com mais propriedade ainda, ligas amorfas compostas por átomos de tamanho e coordenação completamente distintos (a-GeN, por exemplo). De qualquer forma, isto não exclui a contribuição de componentes de óxido sub-estequiométrico na determinação da distribuição de ligações.

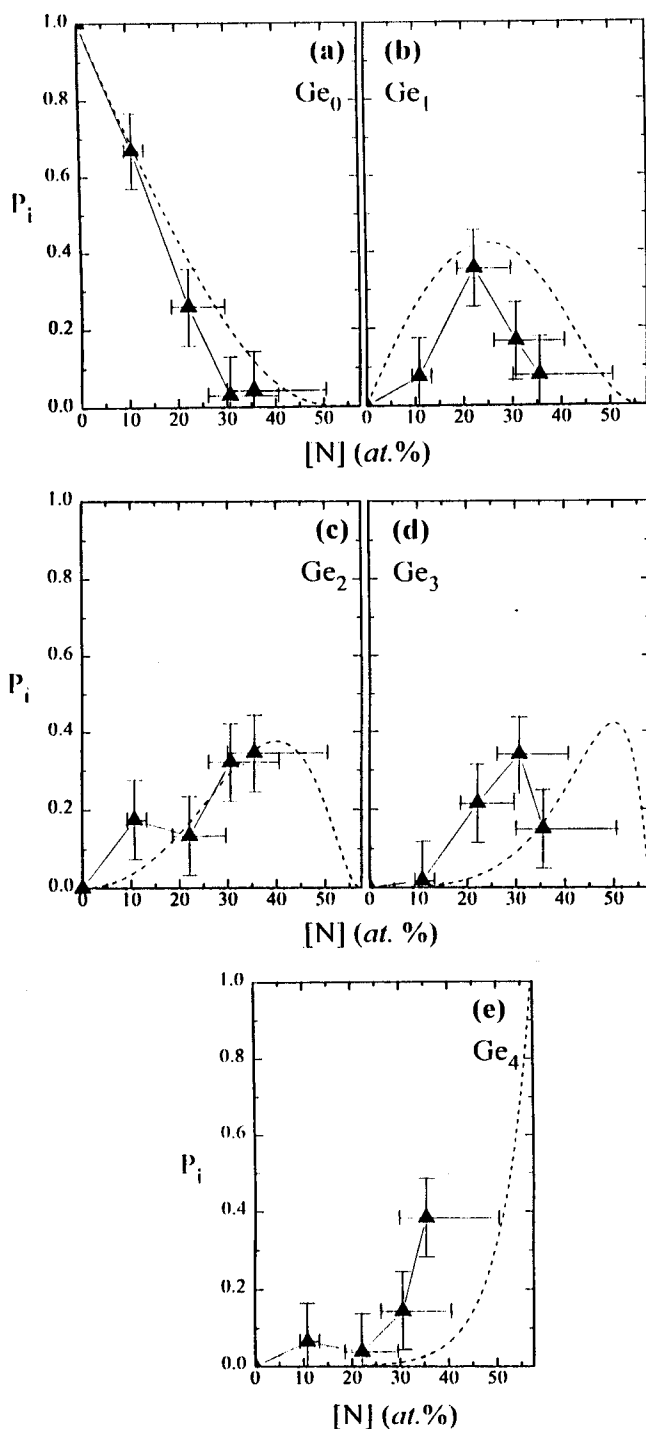


Figura 6.8- Distribuição de ligações em função da concentração de nitrogênio presente nas amostras. As Figuras (a)-(e) contém a denominação da unidade tetraédrica em questão, bem como a representação do Modelo da Ligação Aleatória RBM (por meio de linhas tracejadas). Os triângulos preenchidos correspondem aos resultados obtidos mediante a aplicação da hipótese (2). As barras de erro levam em consideração imprecisões na concentração de nitrogênio presente nas amostras, bem como na determinação das diferentes contribuições.

Por fim, na Figura 6.9 pode-se observar o comportamento das energias de ligação (E_B) dos níveis Ge 3d e Si 2p e correspondentes FWHM em ligas de a-GeN e de a-SiN [8], [20]. Estas informações dizem respeito aos níveis de caroço sem qualquer tipo de deconvolução.

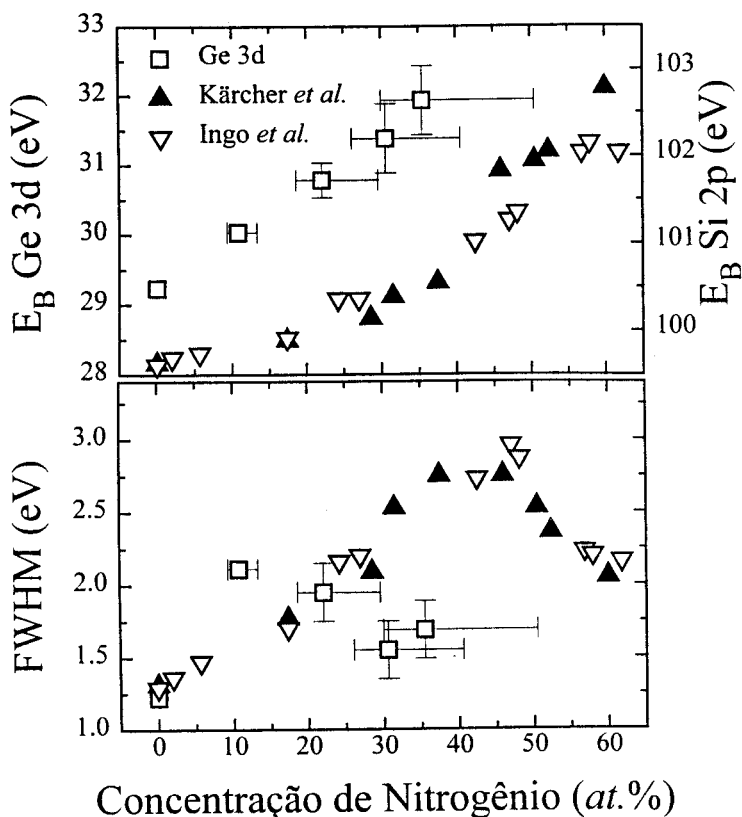


Figura 6.9- Energias de ligação (E_B) e larguras à meia altura FWHM dos níveis Ge 3d e Si 2p para ligas de a-GeN e a-SiN, em função da concentração de nitrogênio. Os dados relativos às ligas de a-SiN foram obtidos de R. Kärcher, L. Ley and R. Johnson, *Phys. Rev. B* **30**, 1896 (1984) e de G.M. Ingo, N. Zacchetti, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 3048 (1989). Note-se as inclinações semelhantes e intervalos explorados pelas energias de ligação nos dois tipos de ligas. FWHM claramente exhibe a forma de uma gaussiana assimétrica em função do teor de nitrogênio tanto para o a-GeN quanto para o a-SiN.

De acordo com a Figura, as energias de ligação apresentam o mesmo tipo de comportamento; E_B variando de até 3 eV e seguindo inclinações similares, para as concentrações de nitrogênio consideradas (novamente, a adoção de uma densidade $\approx 25\%$ menor faz com que os dados se assemelhem muito). O comportamento das FWHMs, no entanto, apresenta novas informações. O formato global de uma gaussiana assimétrica reflete, essencialmente, a distribuição e o caráter de cada unidade tetraédrica (disposição dos átomos de N e transferência de carga envolvidas) e, são bastante semelhantes. A

análise das FWHMs, quanto aos valores máximos e respectivas concentrações de nitrogênio, no entanto, requer uma certa cautela para a interpretação. Uma possível explicação poderia estar associada ao tempo de vida do fotoíon gerado em redes de a-SiN e de a-GeN, simplesmente refletindo características das redes hospedeiras. A simetria dos orbitais considerados (2p e 3d) [25] também deve exercer algum tipo de influência no comportamento das FWHM. Outra possibilidade poderia estar associada à resolução experimental utilizada em cada série de amostras (≈ 0.4 eV para o a-GeN e 0.86 eV [8] e 0.56 eV [20] para o a-SiN). No entanto, estas são apenas proposições (a análise do nível Ge 3p poderia trazer informações mais conclusivas); maiores investigações estão sendo realizadas a fim de esclarecer melhor este fato

6.IV. Análise por UPS

A. Detalhes Experimentais- Ligas de a-GeN

As análises por UPS foram realizadas em nossos próprios laboratórios, em um sistema de UHV por meio de uma lâmpada de He onde, a descarga luminosa tem início através da aplicação de um potencial *dc*. O emprego deste tipo de fonte luminosa torna possível a realização de estudos com duas energias de fótons distintas (dependendo da pressão do gás He utilizada durante a descarga) usualmente denominadas: He I ($h\nu=21.2$ eV) a altas pressões e, He II ($h\nu=40.8$ eV) a baixas pressões. Tal e qual no caso da fonte luminosa para XPS, os fótons assumem a energia da transição radiativa que lhes dá origem. Para o caso do He I, o emprego de altas pressões do gás inibe a presença de átomos ionizados (pequeno livre caminho médio das partículas) dando origem a $h\nu=21.2$ eV. Já para pequenas pressões de He durante a descarga luminosa, aumentam as chances (grande livre caminho médio) de que átomos ionizados contribuam no processo de radiação e que hajam fótons com $h\nu=40.8$ eV. Em ambas as situações a presença de fótons com $h\nu=21.2$ eV é considerável e, a adoção de baixas pressões apenas torna diferente de zero a contribuição de fótons com $h\nu=40.8$ eV. Para maiores detalhes ver [5]. Um diagrama esquemático do sistema empregado para as medidas de UPS pode ser visto na Figura 6.10. O equipamento consta de 3 câmaras acopladas através de válvulas para UHV (gv), sendo: pré-câmara A (ou *load-lock*) onde as amostras são inseridas para posterior análise; câmara B também chamada de câmara de transferência (com possibilidades de tratamento de amostra, tais como: tratamentos térmicos, adsorção de espécies gasosas, etc.) e, câmara C onde são efetuadas as medidas de UPS. Como uma característica fundamental dos sistemas de UHV, a manipulação de amostras no interior

das câmaras é realizada por meio de "garfinhos" (bs) ou *ball sticks* e por trilhos (câmara B). As pressões típicas de trabalho também podem ser apreciadas na Figura 6.10.

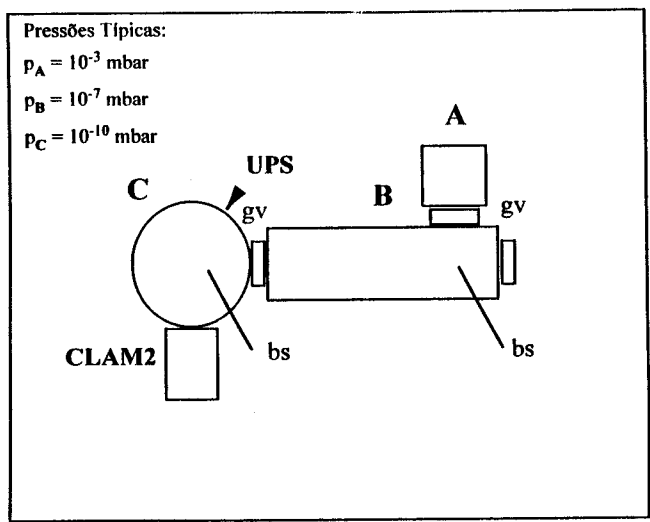


Figura 6.10- Diagrama esquemático do equipamento utilizado para as medidas de UPS. Este sistema ainda conta com um canhão de íons Ar^+ (câmara C) para a limpeza de superfície de amostras. Os elétrons fotoemitidos são coletados pelo analisador CLAM2 (*Combined Lens Analyzer Module 2*) [5] e as informações correspondentes são adquiridas via micro-computador.

Conforme mencionado anteriormente, a técnica de UPS é largamente empregada para estudos da distribuição eletrônica nos estados de valência. Várias das considerações utilizadas para o entendimento de XPS podem ser aplicados aqui, exceto pelo fato de as energias dos fótons serem bem menores. Isto faz com que a técnica seja preferida para a análise de elétrons fracamente ligados ou, nos estados de valência. É importante notar também que as seções de choque, a estas energias, são sensivelmente distintas daquelas a $h\nu=1486.6$ eV (XPS). Níveis de caroço podem também ser estudados, desde que possuam energia de ligação menores que 40.8 eV. Este tipo de aplicação será ilustrado por meio da análise do nível Ge 3d [26].

Uma vez que UPS é também uma técnica sensível à superfície apenas (entre 5 e 20 Å, aproximadamente), deve-se ter extremo cuidado com a limpeza das mesmas. A Figura 6.11 mostra espectros de UPS, tomadas com He I (21.2 eV), para diferentes estados de limpeza da superfície de amostras de a-Si e de a-Ge. Segundo a Figura, a

presença de uma camada de óxido natural impossibilita completamente a identificação de outro tipo de estrutura (que não a de óxido) além de alterar a posição do nível de Fermi (agora o nível de Fermi do óxido). Na Figura estão representados ainda, espectros tomados com distintas concentrações de oxigênio na superfície (após diferentes tempos de *sputtering* com Ar^+). A eliminação do óxido nativo geralmente ocorre após várias horas de *sputtering* (dependendo da estória da amostra) e é "estabelecida" através de comparação com dados da literatura (em materiais ultra-puros, crescidos e analisados *in situ*).

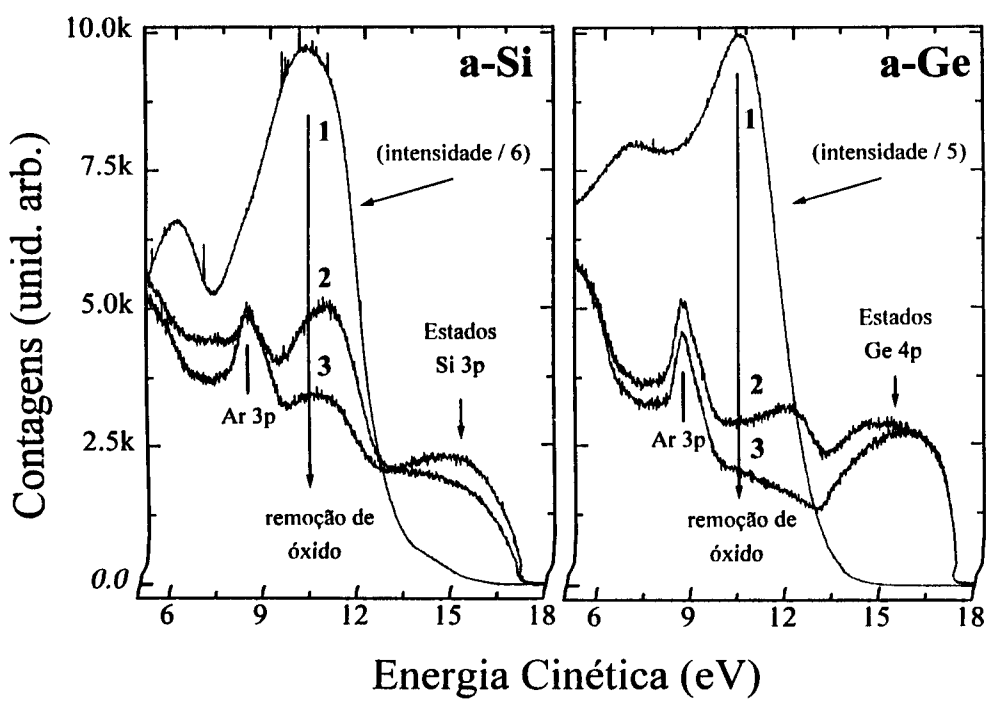


Figura 6.11- Espectros de UPS (He I , $h\nu=21.2\text{ eV}$) tomados em filmes de a-Si e a-Ge, para diferentes concentrações de oxigênio na superfície dos mesmos. Os espectros indicam o número de elétrons fotoemitidos em função de suas respectivas energias cinéticas. À medida que a camada de óxido nativo é removida, vêem-se claramente as estruturas relativas aos estados do topo da banda de valência dos referidos materiais. A título de ilustração, os tempos de *sputtering* (Ar^+ a 1 keV) são: curva 1- superfície oxidada, 0 minutos; curva 2- após 60 minutos e, curva 3- após aproximadamente 300 minutos. Note-se que os espectros correspondentes ao óxido foram divididos por um fator.

É importante mencionar que a componente devida ao óxido não pode ser removida do filme de a-Si. Muito provavelmente, indicando que o mesmo possua

oxigênio incorporado em seu interior (processo ocorrido durante a deposição). Já para o a-Ge, o óxido superficial pode ser completamente eliminado, deixando bem evidentes as estruturas correspondentes aos estados eletrônicos mais externos, Ge 4s e Ge 4p. Pode-se observar também, a contribuição do Ar 3p, uma vez que os filmes foram depositados por *rf sputtering* em uma atmosfera de Ar (em alguns casos, a concentração de Ar aprisionado dentro dos filmes pode chegar a ser de $\approx 4\%$). Da Figura 6.11 podemos ainda, obter a máxima energia do topo da banda de valência E_V (extrapolação da faixa do espectro às mais altas energias cinéticas a contagens iguais a zero).

De posse da superfície de a-Ge completamente livre de oxigênio, podemos passar à análise do nível de caroço Ge 3d ($E_B \approx 29$ eV) e, uma vez que $E_B^{Ge3d} \approx 29$ eV, é necessário o emprego do He II ($h\nu = 40.8$ eV). No entanto, conforme mencionado anteriormente, a utilização de baixas pressões para He II não exclui a presença de He I. O procedimento para a obtenção do nível de caroço Ge 3d deve então, tratar com este tipo de consideração. A Figura 6.12 ilustra a forma de obtenção do Ge 3d a partir dos espectros de UPS.

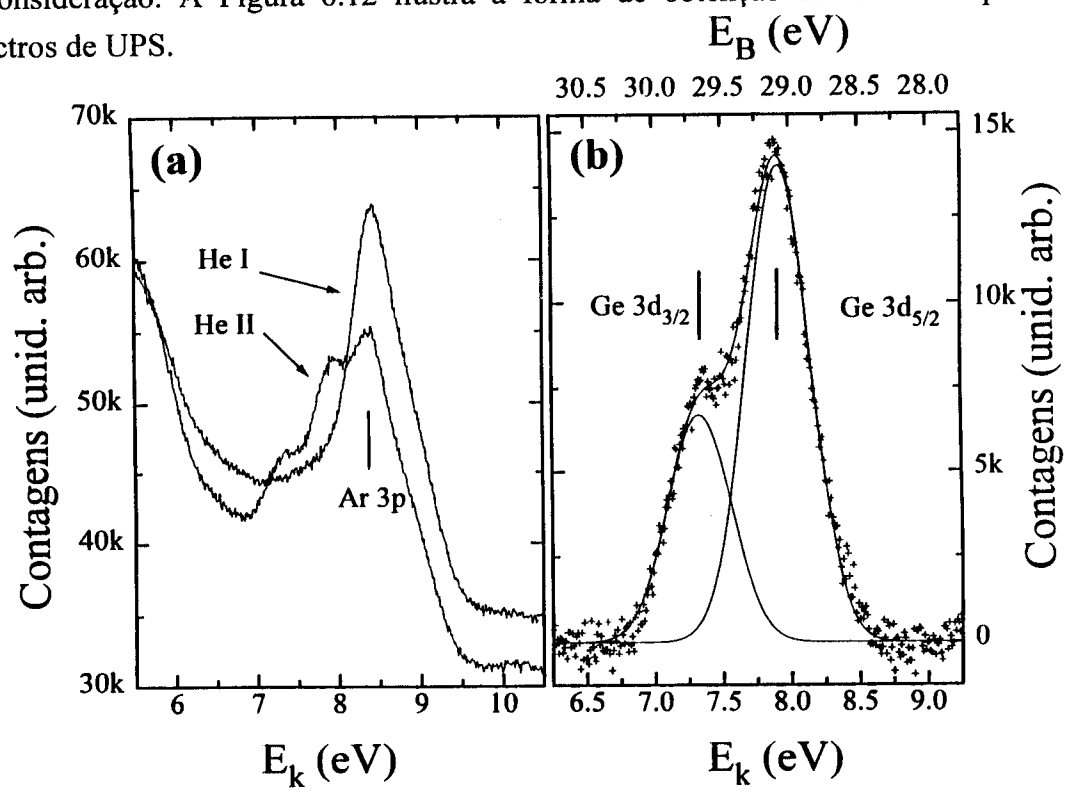


Figura 6.12- Obtenção do nível Ge 3d por meio da utilização de uma lâmpada de He. Em (a) está representada a distribuição dos elétrons fotoemitidos, para $h\nu = 21.2$ e 40.8 eV, em função da correspondente energia cinética (E_k). A contribuição do nível Ar 3p pode ser vista tanto em He I quanto em He II ($E_B^{Ar3p} \approx 9$ eV) enquanto o sinal devido ao Ge 3d ($E_B^{Ge3d} \approx 29$ eV), apenas com o emprego do He II. Em (b) temos o resultado da subtração das contribuições de He I no He II ou seja, o nível Ge 3d.

Em (a) temos a distribuição dos elétrons fotoemitidos, em função da correspondente energia cinética (E_k), através da utilização de He I e de He II. Note-se que, no intervalo de E_k considerado, além do sinal devido ao Ge 3d temos também, a contribuição do Ar 3p. Tomados os espectros de He I e de He II, o passo seguinte consiste em extrair dos sinais de He I e de He II a contribuição devida a elétrons secundários que caracteriza ambas distribuições. Finalmente, por meio de uma constante multiplicativa (levando-se em conta as diferenças de seção de choque para $h\nu=21.2$ e 40.8 eV e de intensidade da lâmpada), faz-se a subtração [fotoelétrons de He II - fotoelétrons de He I]. O resultado desta operação pode ser visto na Figura 6.12 (b).

Muito embora estejamos analisando uma estrutura amorfa (a-Ge), o emprego da lâmpada de He para a obtenção do nível Ge 3d torna clara a separação spin-órbita das componentes Ge $3d_{5/2}$ e Ge $3d_{3/2}$ (ao contrário da utilização de XPS com alta resolução, ver Figura 6.2, por exemplo). Isto em função da FWHM da fonte de fótons ser bastante pequena (dependendo do gás utilizado a largura de linha fornecida pela lâmpada pode chegar a até ≈ 50 meV [2], [5] enquanto, era da ordem de ≈ 400 meV para XPS) sendo, neste caso, a resolução do analisador de elétrons o fator limitante (FWHM ≈ 200 meV) [5].

B. Discussão de Resultados (UPS)- Ligas de a-GeN

O estudo de UPS realizado nas ligas de a-GeN consistiu essencialmente na análise dos estados de valência (VB), em função do teor de nitrogênio. Segundo o que pode ser observado, além do surgimento de novos tipos de estrutura (resultado de novas ligações químicas), mudanças na energia do topo da banda de valência (VBM) foram verificadas. Tanto o surgimento de novos tipos de estrutura quanto mudanças na VBM estão associadas à presença de átomos de N os quais, dependendo da concentração, são responsáveis por diferentes efeitos. É importante notar que, o intervalo de concentrações de nitrogênio para os quais mudanças significativas foram observadas em fotoemissão, corresponde ao mesmo verificado nas demais caracterizações realizadas. Em outras palavras, há perfeita consistência interna entre todos os tipos de informação (óptica, estrutural e eletrônica) obtidos a partir de diferentes técnicas (ver Capítulos anteriores).

A Figura 6.13 apresenta espectros de fotoemissão ($h\nu=21.2$ e 40.8 eV), tomados de algumas amostras de a-GeN com distintas concentrações de nitrogênio. Segundo a Figura, a presença de maiores quantidades de nitrogênio dá origem a uma "inclinação" no VBM bem como sua consequente recessão em energia. Em analogia a estudos feitos em ligas de a-SiN [8], tanto a "inclinação" quanto a recessão em energia dos estados do VBM podem ser associados à substituição dos estados Ge 4p (Ge puro) por estados

caracterizados por ligações químicas envolvendo átomos de nitrogênio [27]. Mais explicitamente, para altas concentrações de nitrogênio, o VBM, anteriormente caracterizado por estados Ge 4p ($E_B \approx 2.5$ eV), passa a ser formado por estados do tipo N $2p_z$ ($E_B \approx 5$ eV). Este fenômeno de recessão do VBM está associado também ao aumento do gap óptico do material (ver Capítulo 3) [28], [29].

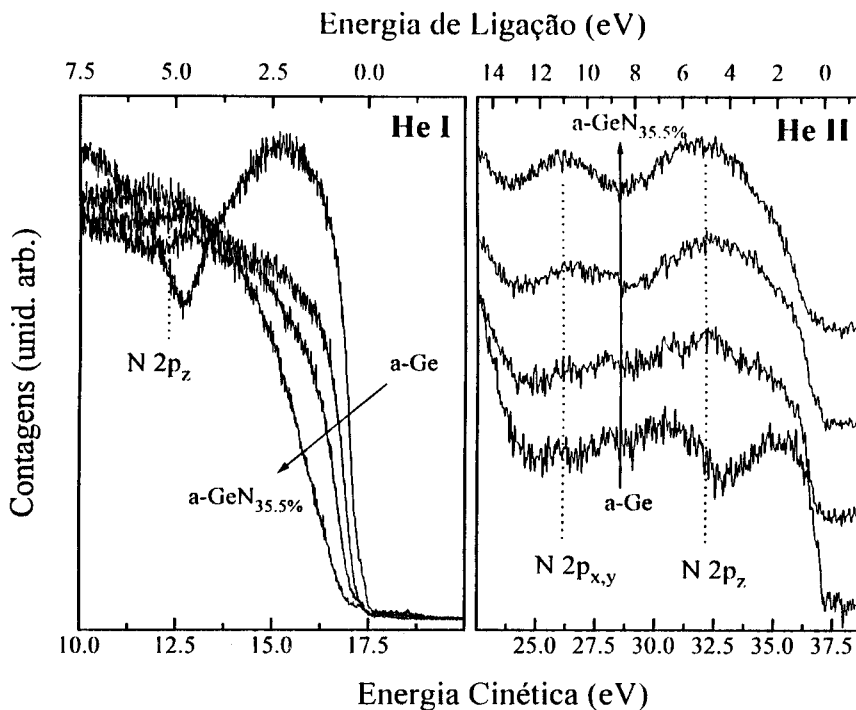


Figura 6.13- Espectros de UPS ($h\nu=21.2$ e 40.8 eV) para amostras de a-GeN com diferentes concentrações de nitrogênio ($[N]=0, 10.8, 30.6$ e 35.5%). Para altos conteúdos de nitrogênio, em ambos os espectros vêem-se claramente as modificações no VBM (substituição de estados Ge 4p) além do surgimento dos estados não-ligantes N $2p_z$ ($E_B \approx 5$ eV). Para $h\nu=40.8$ eV, os estados ligantes N $2p_{x,y}$ ($E_B \approx 11$ eV) também podem ser vistos.

Convém mencionar que, para relativamente baixas concentrações de nitrogênio ($[N] \leq 10\%$), os espectros assemelham-se muito àquele do a-Ge intrínseco. A partir de $[N]=10.8\%$, no entanto, modificações na banda de valência podem ser observadas. Além disto, o surgimento das estruturas a ≈ 5 eV e a ≈ 11 eV estão em perfeito acordo com os estados N $2p_z$ não-ligantes e N $2p_{x,y}$ ligantes (com contribuições dos elétrons Si 3s e Si 3p), respectivamente, observados em a-SiN [8]. Daí a nomenclatura utilizada nas presentes ligas de a-GeN. Esta, contudo, é apenas uma tentativa de identificação. A denominação precisa destas componentes, bem como respectivas energias, deve ser feita com o auxílio de cálculos teóricos ainda não disponíveis para o a-GeN.

Na Figura 6.14 temos representadas as energias correspondentes ao VBM (E_V) e ao nível de Fermi E_F (conforme determinado por fotoemissão) em função da concentração de nitrogênio. Com fins comparativos, o mesmo tipo de resultado em ligas de a-SiN foi representado [8], [30]. Para as ligas de a-SiN tomou-se como referência de energia o nível N 1s (obtido a partir de XPS). No caso do a-GeN, as medidas de XPS e de UPS não foram realizadas no mesmo sistema impossibilitando pois, este tipo de procedimento. A referência energética foi então adotada relativamente aos níveis de caroço Ar 3p e Ge 3d. A maior crítica à adoção do nível Ar 3p está no fato de o mesmo corresponder a átomos aprisionados (não ligados) no interior no material. Podendo ser, portanto, susceptível à pressão interna das "bolhas" que os aprisionam [31]. Contudo, a escolha de referências de energia em átomos ligados não está livre de problemas e, deve-se levar em conta os deslocamentos químicos. No caso específico do N 1s para o estudo do a-SiN, o deslocamento químico chega a ser de até 0.5 eV (ver figura 1 de [8], por exemplo). De qualquer forma, tanto a adoção do Ar 3p quanto a do Ge 3d como referências de energia levaram a resultados idênticos (dentro da margem de erro experimental), levando-nos a crer que os valores representam bastante bem o sistema em estudo.

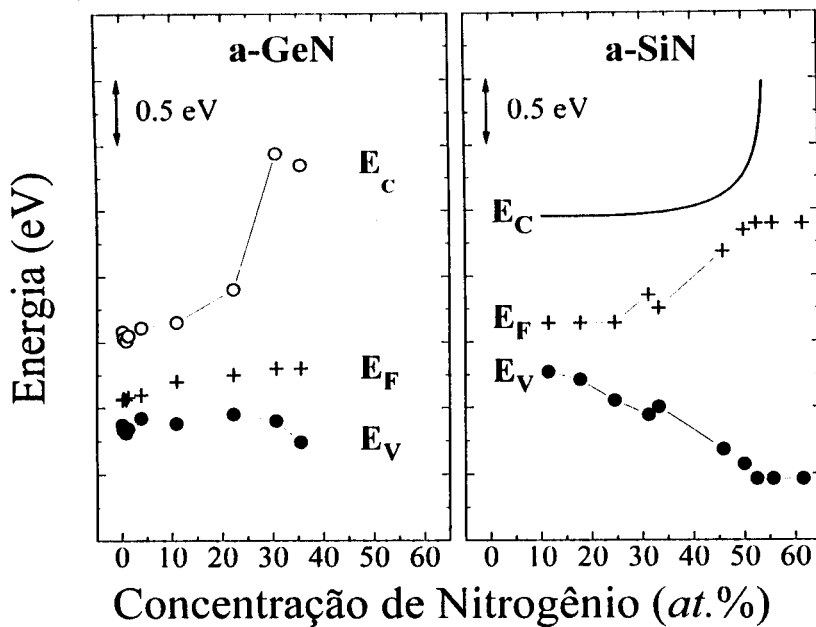


Figura 6.14- Representação das energias correspondentes ao topo da banda de valência (E_V), nível de Fermi (E_F) e mínimo da banda de condução (E_C) em função da concentração de nitrogênio em ligas de a-GeN e de a-SiN. A referência energética utilizada na análise das ligas de a-GeN foram os níveis Ar 3p e Ge 3d, enquanto nas ligas de a-SiN adotou-se o N 1s. A determinação de E_C leva em conta o valor do gap óptico do material em questão ($E_C \approx E_V + E_g$). Os dados correspondentes às ligas de a-SiN foram extraídos de [8], [30]. Aqui, novamente, cabem as considerações relativas à densidade do β -Ge₃N₄ utilizada. A adoção de uma densidade $\approx 25\%$ menor resulta em comportamentos idênticos para ambos materiais.

6.V. Considerações Finais

No presente Capítulo foram apresentados e discutidos vários aspectos relativos ao estudo de fotoemissão em ligas de a-GeN. Para tanto, utilizou-se as técnicas de XPS e de UPS para a análise de níveis de caroço e estados de valência, respectivamente. A possibilidade de estudo de níveis de caroço através da utilização de uma lâmpada de He (UPS) também foi discutida (além do Ge 3d, vários outros níveis podem ser estudados por UPS: Zn 3d, Ga 3d e Ta 4f, por exemplo).

É oportuno salientar a complexidade e importância de estudos de fotoemissão na caracterização de novos materiais, bem como na compreensão de vários fenômenos físicos. Dada as limitações de espaço e também ao caráter deste trabalho, muitos tópicos de importância em fotoemissão deixaram de ser bem explorados e/ou comentados. É de fato uma pena que muitas das discussões a respeito da instrumentação utilizada em fotoemissão (principais características de um sistema de UHV e procedimentos padrão; princípios de funcionamento e operação de algumas fontes de fótons; eletrônica de controle e de aquisição de elétrons fotoemitidos envolvendo resolução, energia de passo, tempo de integração, geometria amostra vs analisador; etc.) e da teoria de fotoelétrons tenham sido evitados. Em todo caso, vasta é a literatura disponível a respeito do tema e, na medida do possível, foi citada ao longo do presente Capítulo.

Como principais assuntos enfocados neste trabalho de fotoemissão podemos citar:

(i) a partir do estudo detalhado dos níveis de caroço Ge 3d em ligas de a-GeN com diferentes concentrações de nitrogênio (e de alguns resultados da literatura) foi possível estabelecer uma correspondência entre deslocamento químico (ou transferência de carga) e eletronegatividade. Neste contexto, a escala de eletronegatividades de Sanderson mostrou-se a mais conveniente. (Considerações semelhantes, conectando-se informações de XPS, AES e teoria foram feitas nestas mesmas ligas de a-GeN levando a resultados idênticos [32]);

(ii) apesar das limitações experimentais (análise *ex situ*), foi possível o estudo do sistema a-GeN + óxido superficial. A não remoção da camada superficial de óxido garante a distribuição original de ligações Ge-N determinada pelo processo de deposição. A presença de componentes de óxido sub-estequiométrico obscurece contudo, as verdadeiras distribuições relativas às ligações Ge-GeN₃ e Ge-N₄;

(iii) as posições energéticas das componentes associadas a ligações Ge-N no entanto, não são sensíveis à presença do óxido sub-estequiométrico (veja Figuras 6.6 e 6.7, por exemplo). O deslocamento químico por ligação em Ge-N foi determinado como sendo aproximadamente 0.5 ± 0.1 eV.ligação⁻¹;

(iv) através da utilização de uma lâmpada de He pode-se estudar o nível Ge 3d com uma melhor resolução. O procedimento para a obtenção do mesmo é discutivo e ilustrado;

(v) a partir da análise de UPS pode-se estudar o comportamento das energias relativas ao topo da banda de valência, nível de Fermi e mínimo da banda de condução. Os resultados apresentam extrema semelhança com os obtidos para o sistema a-SiN.

Convém mencionar que este estudo ainda não encontra-se totalmente acabado. Várias outras idéias surgiram no decorrer do mesmo e estão sendo colocadas em prática. Entre elas a determinação precisa da densidade das ligas de a-GeN, por exemplo.

REFERÊNCIAS

Capítulo 6

- [1]. *Surface Analysis Methods in Materials Science*, Ed. D.J. O'Connor, B.A. Sexton and R.St.C. Smart (Springer-Verlag, 1992).
- [2]. *Photoemission in Solids I, General Principles*, Ed. M. Cardona and L. Ley (Springer-Verlag, 1978).
- [3]. *Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces*, Ed. B. Feuerbacher, B. Fitton and R.F. Willis (John-Wiley & Sons, 1978).
- [4]. J.J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Tables*, Vol. 32, No. 1 (1985).
- [5]. *Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, Ed. D. Briggs (Heyden & Son Ltd., 1978).
- [6]. L. Ley in *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II*, Ed. J.D. Joannopoulos and G. Lucovsky (Springer-Verlag, 1984), Chap. 3.
- [7]. *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Ed. D. Briggs and M.P. Seah (John Wiley & Sons, 1984).
- [8]. R. Kärcher, L.Ley and R. Johnson, *Phys. Rev. B* **30**, 1896 (1984).
- [9]. L. Pauling in *The Nature of Chemical Bonds* (Cornell University Press, 1960).
- [10]. W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **14**, 305 (1946).
- [11]. A.L. Allred and E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **5**, 264 (1958).
- [12]. R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **46**, 497 (1949).
- [13]. J.C. Phillips in *Bonds and Bands in Semiconductors* (Academic Press, 1973).
- [14]. R.T. Sanderson in *Chemical Bonds and Bond Energy* (Academic Press, 1976).
- [15]. H.O. Pritchard and H.A. Skinner, *Chem. Rev.* **55**, 745 (1955).
- [16]. G. Lucovsky, *Sol. State Commun.* **29**, 571 (1979).
- [17]. A.A. Bakke, H.M. Chen and W.L. Jolly, *J. Electron Spectr. & Rel. Phen.* **20**, 333 (1980) e referências internas.
- [18]. *Physical Chemistry- An Advanced Treatise, Molecular Properties Vol. IV*, Ed. D. Henderson (Academic Press, 1970), Chap. 7.
- [19]. Z. Yin and F. Smith, *Phys. Rev. B* **42**, 3658 (1990).
- [20]. G.M. Ingo and N. Zacchetti, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**, 3048 (1989).
- [21]. F.G. Bell and L. Ley, *Phys. Rev. B* **37**, 8383 (1988).
- [22]. K. Mui, D.K. Basa, F.W. Smith and R. Corderman, *Phys. Rev. B* **35**, 8089 (1987).

- [23]. G.D. Bagratishvili, R.B. Dzhanelidze, N.I. Kurdiani and D.V. Saksaganskii, *Phys. Stat. Sol. (a)* **36**, 73 (1976).
- [24]. N. Ruddlesden and P. Popper, *Acta Crystallogr.* **11**, 465 (1958).
- [25]. Veja, por exemplo, F.A. Cotton, G. Wilkinson and P.L. Gausss in *Basic Inorganic Chemistry* (John Wiley & Sons, 1987).
- [26]. D. Comedi, A.R. Zanatta, F. Alvarez and I. Chambouleyron, *J. Vac. Sci. Technol.* (aceito para publicação, Março/1995).
- [27]. D. Comedi, A.R. Zanatta, I. Chambouleyron and F. Alvarez, não publicado.
- [28]. J. Robertson, *Philos. Mag. B* **69**, 307 (1994).
- [29]. N. Piggins, S.C. Bayliss, E.A. Davis and T. Shen, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 8111 (1989).
- [30]. R. Kärcher, R.L. Johnson and L. Ley, *J. Non-Cryst. Sol.* **59&60**, 593 (1983).
- [31]. G. Margaritondo, comunicação privada.
- [32]. A.R. Zanatta, R. Landers, S.G.C. de Castro, G.G. Kleiman, I. Chambouleyron and M.L. Grilli, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1258 (1995).

Mediante o presente trabalho foram exploradas várias das propriedades associadas à presença de átomos de nitrogênio nas estruturas de semicondutores amorfos à base de Si e de Ge (a saber: a-Si, a-Si:H, a-Ge e a-Ge:H). Os materiais tratados nesta Tese foram depositados mediante a técnica de rf *sputtering*, em atmosferas controladas de $\text{Ar}+(\text{H}_2)+\text{N}_2$. Na medida do possível, comparações com informações disponíveis na literatura foram estabelecidas. Como característica principal deste trabalho de Tese, apresentou-se um estudo completo (e sistemático) da influência do nitrogênio em a-Si e em a-Ge. Muito embora ainda sejam necessários maiores esforços para uma compreensão definitiva de algumas das propriedades dos referidos semicondutores, um grande volume de informações (ópticas, eletrônicas e estruturais), e respectivas interpretações, podem aqui ser encontrados.

A partir de alguns conceitos básicos e fundamentais para o entendimento dos semicondutores amorfos (Capítulo 2), tratou-se de explorar as principais propriedades opto-eletrônicas dos referidos semicondutores, em função da concentração de nitrogênio presente.

Muitas das propriedades ópticas (técnicas de caracterização, *gap* óptico, características eletrônicas, etc.) e estruturais (espectroscopia de IR, espalhamento Raman, modos vibracionais e correspondentes informações, desordem composicional e eletrônica, etc.) foram tratadas nos Capítulos 3 e 4, respectivamente. No que diz respeito ao parâmetro $B^{1/2}$ de Tauc, não obstante as claras evidências experimentais apresentadas nesta Tese, um estudo mais aprofundado (envolvendo simulações matemáticas, por exemplo) seria conveniente para a compreensão precisa dos fenômenos físicos envolvidos.

Os diferentes mecanismos de transporte e informações associadas (em função da concentração de nitrogênio presente nas amostras) foram discutidos ao longo do Capítulo 5. Neste Capítulo, além da relevância e interesse deste tipo de estudo, foram apresentados vários dos aspectos relativos a dopagem utilizando nitrogênio como impureza, no a-Si:H e no a-Ge:H. Especificamente relacionado ao tema de dopagens, mais investigações devem ser realizadas. Dentro destas necessidades incluem-se tratamentos teóricos e um estudo sistemático (e completo) de implantação de nitrogênio em c-Si e em c-Ge.

Tendo-se em conta a energia necessária para o rompimento de uma molécula de N_2 (≈ 10 eV) bem como a dificuldade em se obter a-Si:H de qualidade eletrônica depositado por rf *sputtering*; muito provavelmente, as diferenças encontradas entre as dopagens no a-Si:H e no a-Ge:H estão associadas não apenas aos aspectos químicos do Si e do Ge, mas também à técnica de deposição. Neste caso, dopagens de um a-Si:H de alta qualidade opto-eletrônica, obtido por rf *sputtering* (ou qualquer outra técnica exibindo características de PVD) seguidas por caracterizações detalhadas (fenômenos de transporte, propriedades ópticas e estruturais e investigações dos mecanismos de recombinação eletrônica dos portadores, por exemplo) seriam de grande utilidade.

No Capítulo 6 foram exploradas as informações relacionadas à química local e às características eletrônicas envolvendo os átomos de Ge nas ligas de a-GeN. Feitas as devidas considerações quanto às técnicas de XPS e de UPS, foram investigados os níveis de caroço Ge 3d e o comportamento de E_F e E_V , em função da concentração de nitrogênio incorporado. Importantes resultados foram obtidos através da conexão entre as informações de deslocamento químico (e deslocamento químico por ligação) e o conceito de eletronegatividade. A distribuição de ligações Ge-N também foi estudada e, verifica-se uma grande semelhança com os resultados obtidos em ligas de a-SiN, presentes na literatura.