

Este exemplar corresponde à versão final da Tese
de Mestrado defendida pelo Sr. Françoise Toledo
Reis e aprovada pela banca examinadora
26/02/1997



Fotocondutividade em a-Ge:H
dopado com elementos da
Coluna III da Tabela Periódica

Françoise Toledo Reis

Orientador: Prof. Dr. Ivan E. Chambouleyron

Tese apresentada no Instituto de Física
“Gleb Wataghin”, Universidade Estadual
de Campinas (UNICAMP), como parte
dos requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Física.

Campinas, Fevereiro de 1997



INSTITUTO DE FISICA
GLEB WATAGHIN

PARECER DE APROVAÇÃO DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE FRANÇOISE TOLEDO REIS

Data: 19 / 02 / 97

BANCA EXAMINADORA:

- Prof. Dr. Ivan Emilio Chambouleyron (Orientador)

- Profa. Dra. Ines Pereyra

- Prof. Dr. Fernando Ikawa

*Aos meus pais Margarida e
Francisco, e ao meu irmão Daniel*

Agradecimentos

Ao Prof. Ivan Chambouleyron pela dedicação, interesse e paciência na orientação deste trabalho ao longo dos últimos dois anos.

Ao meu co-orientador Prof. David Comedi pelo constante apoio, interesse e inúmeras discussões no desenvolvimento deste trabalho.

Aos Professores do Grupo de Conversão Fotovoltáica: Prof. Fernando Alvarez, Prof. Francisco Chagas Marques e Prof. Leandro Tessler pelas variadas discussões e pela amizade.

Aos amigos e colegas de trabalho Ricardo Zanatta, Marcelo Mulato, Johnny Vilcarromero, Ricardo Campomanes, Pablo Rovira, Sérgio Souto, Lucicleide Cirino, Nelson Victoria, Maria Priscila Pessanha, Rodrigo Lacerda, Maurício Lima Jr. e Fábio Dondeo, pela amizade, apoio e discussões.

Aos técnicos Maria Izabel e Carlos Piacenti pelo suporte técnico.

À Cláudia, Lúcia e Flávia pelos trabalhos de secretaria.

Às minhas amigas Lorena, Fernanda e Adriana pelo constante apoio e paciência durante a realização deste trabalho de mestrado.

Ao CNPq e à Comissão de Pós-Graduação do IFGW pelo auxílio financeiro no decorrer deste trabalho.

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

Muito obrigada !

Resumo

Neste trabalho são apresentados os efeitos da dopagem tipo-p com gálio e índio na fotocondutividade de filmes finos de germânio amorfo hidrogenado (a-Ge:H) depositados pelo método de *rf-sputtering*.

O produto eficiência quântica-mobilidade-tempo de vida ($\eta\mu\tau$) foi medido, à temperatura ambiente, em função da posição da energia de Fermi E_F em amostras com concentrações relativas de dopantes na faixa entre $\approx 3 \times 10^{-5}$ e $\approx 10^{-2}$. Para as amostras dopadas com gálio observa-se inicialmente um decréscimo de $\eta\mu\tau$ com o aumento da concentração de dopante, até que um mínimo é atingido para amostras próximas ao nível de compensação ($N_{Ga}/N_{Ge} \approx 3 \times 10^{-4}$), onde $\eta\mu\tau$ é cerca de 16 vezes menor que o valor obtido para amostras intrínsecas. A este comportamento segue-se um aumento de aproximadamente 4 vezes no valor do produto $\eta\mu\tau$, para concentrações de gálio entre a compensação e $N_{Ga}/N_{Ge} \approx 1.5 \times 10^{-3}$. Então, para maiores concentrações de gálio, os valores de $\eta\mu\tau$ voltam a apresentar um decréscimo.

Nas amostras dopadas com índio observou-se um decréscimo monotônico do produto $\eta\mu\tau$ para toda a faixa de concentração de dopante.

Estes resultados são consistentes com o modelo de defeitos “padrão”, no qual se assume que os defeitos profundos dentro do gap de mobilidade constituem o caminho de recombinação predominante. Uma explicação qualitativa foi utilizada levando-se em conta os efeitos da dopagem na variação da ocupação dos estados de carga dos citados defeitos.

Abstract

This work reports on the effects of gallium and indium p-type doping on the photoconductivity of hydrogenated amorphous germanium (a-Ge:H) thin films deposited by the rf-sputtering method.

The quantum efficiency-mobility-lifetime ($\eta\mu\tau$) product has been measured at room temperature as a function of the dark Fermi energy E_F on samples with relative dopant concentration range between $\approx 3 \times 10^{-5}$ and $\approx 10^{-2}$.

A decrease of $\eta\mu\tau$ is observed with the increase of the gallium concentration till a minimum is reached for samples near the compensation level ($N_{Ga}/N_{Ge} \approx 3 \times 10^{-4}$), when $\eta\mu\tau$ is about 16 times lower than the value obtained for intrinsic samples. This behavior is followed by an $\eta\mu\tau$ increase of approximately 4 times at concentration levels between compensation and $N_{Ga}/N_{Ge} \approx 1.5 \times 10^{-3}$. Then, for higher gallium concentrations, $\eta\mu\tau$ decreases again.

For In-doped samples, a monotone decrease of $\eta\mu\tau$ is measured for all the impurity concentration range.

These results are consistent with a “standard” model for the defects, which assumes that the dangling bond is the main recombination path. A qualitative explanation was obtained where the changes in the occupancy of the charged defect states in the mobility gap due to doping are taken into account.

Índice

Capítulo 1.

Introdução.	1
Referências	3

Capítulo 2.

Conceitos Básicos em Semicondutores Amorfos.	
2.1. Topologia dos semicondutores amorfos	4
2.2. Estrutura eletrônica	7
2.3. Absorção óptica	11
2.4. Propriedades de transporte	13
2.5. Dopagem	17
Referências	19

Capítulo 3.

Conceitos Básicos em Fotocondutividade.	
3.1. Considerações gerais	20
3.2. Definição	21
3.3. Recombinação dos portadores	22
Referências	25

Capítulo 4.

Filmes finos de a-Ge:H dopados com gálio e índio - Preparação e Caracterização.	
4.1. Preparação das amostras	26
4.2. Caracterização das amostras	28

4.3. Montagem experimental	30
Referências	32

Capítulo 5.

Fotocondutividade em a-Ge:H dopado com gálio e índio - Resultados e Discussões.

5.1. Resultados	33
5.1.1. Medidas de fotocorrente em função da intensidade da luz	33
5.1.2. Medidas de fotocorrente espectral	33
5.1.3. Produto $\eta\mu\tau$ em função da posição do nível de Fermi	36
5.2. Discussões	40
5.2.1. Fotocorrente em função da intensidade da luz	40
5.2.2. Modelo de Defeitos Padrão	43
A. a-Ge:H dopado com gálio	44
B. a-Ge:H dopado com índio	48
Referências	50

Capítulo 6.

Conclusão	51
-----------	----

Índice de Figuras

Capítulo 2

Fig.2.1 - Representação em 2D de uma rede cristalina em comparação com uma rede amorfa	4
Fig.2.2 - Função distribuição radial do c-Ge e do a-Ge vs distância radial	5
Fig.2.3 - Tipos de defeitos em redes cristalinas e amorfas	7
Fig.2.4 - Estados de carga de defeitos em a-Ge	7
Fig.2.5 - Distribuição de estados e diagrama de orbitais moleculares em um semicondutor amorfo	9
Fig.2.6 - Funções de onda vs posição para estados estendidos e localizados em materiais amorfos	10
Fig.2.7 - Densidade de estados perto da borda da banda de condução de um semicondutor amorfo	11
Fig.2.8 - Coeficiente de absorção vs energia do fóton do a-Ge:H	12
Fig.2.9 - Mecanismos de transporte em semicondutores amorfos	16

Capítulo 3

Fig.3.1 - Representação esquemática da movimentação de portadores sob ação de um campo de um campo elétrico	21
Fig.3.2 - Recombinação de fotoportadores em um semicondutor amorfo	23

Capítulo 4

Fig.4.1 - Diagrama esquemático do sistema de <i>rf-sputtering</i>	26
Fig.4.2 - Configuração tipo planar das amostras	27
Fig.4.3 - Densidade de estados vs energia em um semicondutor amorfo	29
Fig.4.4 - Posição do nível de Fermi vs concentração de gálio e índio em amostras de a-Ge:H dopadas	30
Fig.4.5 - Arranjo experimental para medições de fotocondutividade	31

Capítulo 5

Fig.5.1 - Fotocorrente vs fluxo de fótons em amostra intrínseca de a-Ge:H	34
Fig.5.2 - Fotocorrente vs energia do fóton em amostras intrínseca e dopadas de a-Ge:H	37
Fig.5.3 - Determinação de E_0 a partir de espectro de fotocondutividade	38
Fig.5.4 - Comparação de medidas de E_0 vs concentração de dopantes por fotocondutividade e PDS	39
Fig.5.5 - $\eta\mu\tau$ vs posição do nível de Fermi em amostras de a-Ge:H dopadas	42
Fig.5.6.- Níveis de energia dos estados de carga dos defeitos	43
Fig.5.7.- Densidade de defeitos vs posição do nível de Fermi para série de Ga	45
Fig.5.8.- Densidade de defeitos vs posição do nível de Fermi para série de In	46

Capítulo I - Introdução

O estudo de materiais e dispositivos semicondutores constitui-se atualmente num dos campos mais importantes dentro da física do estado sólido. Observou-se que estes materiais apresentam propriedades importantes tanto do ponto de vista acadêmico, como tecnológico¹. No campo da conversão fotovoltaica, tem-se pesquisado a utilização de filmes fotoreceptores em células solares. No entanto, para que a tecnologia de células solares disponível atualmente seja viável economicamente como recurso energético alternativo, é necessário que se tenha placas destes filmes com grande área e em grande quantidade. Tem-se utilizado silício cristalino em células solares, porém o custo da utilização deste material em larga escala, e nas proporções físicas que se fazem necessárias é muito alto. Já o silício amorfo apresenta um custo para sua preparação em células solares de larga escala bem mais baixo². Além disso, enquanto um filme de silício amorfo com espessura de 1 μm se mostra suficiente para absorver grande parte da luz fornecida pelo espectro solar, seria necessário um filme no mínimo 50 vezes mais espesso de silício cristalino para o mesmo propósito. A razão para tal diferença está na desordem topológica da rede amorfa em comparação ao caso cristalino. Um dos efeitos da desordem nas propriedades de semicondutores amorfos é a presença de uma absorção bem mais alta devido à quebra das regras de seleção ópticas que regem as transições ópticas em semicondutores cristalinos².

Atualmente, o silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) é um material eletrônico de qualidade controlável. Baseado no conhecimento adquirido sobre a física e a química de filmes de a-Si:H, uma série de aplicações têm sido desenvolvidas, tais como células solares PIN, transistores de filmes finos, dispositivos de imagem, eletrofotografias, entre outras³. Recentemente tem sido crescente o interesse em ligas de semicondutores amorfos, especialmente porque estes materiais apresentam um importante potencial em aplicações tais como células solares de multicamadas⁴ (células TANDEM). Particularmente, as ligas de a-Si_{1-x}Ge_x:H têm sido objeto de um esforço científico considerável nos últimos vinte anos⁵. O que motiva estes estudos é a possibilidade de se obter ligas com bandas de energia proibida que podem variar de 1.1eV a 1.7eV (gap do a-Ge:H e do a-Si:H, respectivamente), através do ajuste da composição x na liga. No entanto, observou-se que a obtenção de filmes de a-Si_{1-x}Ge_x:H de boas qualidades optoeletrônicas apresenta dificuldades consideráveis. Assim, alguns grupos de pesquisa iniciaram um estudo extensivo sobre a deposição e as propriedades do a-Ge:H e recentemente têm sido reportadas a obtenção de filmes de a-Ge:H de propriedades eletrônicas aperfeiçoadas⁵⁻⁸.

Paralelamente a este tipo de estudo, tem-se pesquisado a dopagem tipo n e p em semicondutores amorfos. Este tipo de material é de fundamental importância para aplicações tais como junções p-i-n amorfas³. Dentro deste contexto, o Grupo de Conversão Fotovoltáica do IFGW/Unicamp tem realizado estudos em dopagem tipos n e p em a-Ge:H, utilizando como elementos dopantes átomos das colunas III e IV da tabela periódica¹⁰⁻¹⁶.

O estudo da fotocondutividade constitui uma ferramenta valiosa para investigar os processos de recombinação e a distribuição dos defeitos profundos dentro do gap dos semicondutores amorfos. Em particular, a dependência da fotocondutividade com a posição do nível de Fermi em materiais dopados, fornece informações importantes sobre os processos de recombinação dos elétrons e buracos, à medida em que o nível de Fermi se desloca em direção às bordas das bandas de valência ou de condução. Neste sentido, estudos da variação da fotocondutividade com a dopagem em a-Si:H têm sido reportados na literatura, especialmente em materiais dopados com fósforo e boro¹⁷⁻¹⁹. No entanto, muito menos trabalho tem sido feito em amostras de a-Ge:H dopado. Kusian et al.²⁰, em 1989, mediram o comportamento da fotocondutividade em filmes de a-Ge:H dopados com boro, depositados pelo método de *glow-discharge*, utilizando gás diborano (B₂H₆) como fonte dopante. Marcano et al.¹⁶, em 1994, reportaram estudos semelhantes em filmes de a-Ge:H dopados com nitrogênio, depositados por *rf-sputtering*.

Nesta dissertação são reportadas medidas de fotocondutividade em filmes finos de a-Ge:H dopados com gálio e índio, depositados por *rf-sputtering*, almejando à obtenção de uma melhor compreensão destes materiais, como parte de um estudo sistemático em dopagem tipo p de a-Ge:H¹¹⁻¹⁴.

No Capítulo 2 procura-se oferecer uma visão geral dos materiais semicondutores amorfos e de suas propriedades fundamentais. Os conceitos básicos em fotocondutividade, mais relevantes a este trabalho, são abordados no Capítulo 3.

No Capítulo 4 são apresentados o material de interesse neste trabalho, como foram obtidos e caracterizados, bem como a abordagem experimental utilizada nas medições de fotocondutividade.

No Capítulo 5 são apresentadas medidas da dependência da fotocondutividade com a intensidade da luz, com a energia dos fótons incidentes e com a posição do nível de Fermi. Os resultados obtidos são discutidos e interpretados com base em uma adaptação para o a-Ge:H do Standard Defect Model, originalmente proposto para o a-Si:H.

Referências:

- 1- S. M. Sze, em *Semiconductors Devices - Physics and Technology* (Wiley&Sons, NY, 1991)
- 2- R. A. Zallen, em *The Physics of Amorphous Solids* (Wiley & Sons, New York, 1983)
- 3- R. A. Street, em *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, NY, 1991)
- 4- W. Paul, R. A. Street and S. Wagner, *J. Electron. Mater.* **22**, 39 (1993)
- 5- F. C. Marques and I. Chambouleyron, in *Proceedings of the 9th E. C. Photovoltaic Solar Energy Conference*, p.1042, ed. by W. Paltz, G. T. Wrisson and P. Helms (Kluwer, Dordrecht, 1989)
- 6- P. Wickbold, S. J. Jones, F. C. Marques, D. Pang, W. A. Turner, A. E. Wetsel, W. Paul and J. H. Chen, *Phil. Mag. B* **64**, 655 (1991)
- 7- F. H. Karg, H. Bohm and K. Pierz, *J. Non-Cryst. Solids* **114**, 477 (1989)
- 8- D. Martin, B. Schroeder, M. Leidner and H. Oechsner, *J. Non-Cryst. Solids* **114**, 537 (1989)
- 9- P. G. LeComber and W. E. Spear, *Phil. Mag. B* **53**, L1 (1986)
- 10- A. R. Zanatta and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* **46**, 2119 (1992)
- 11- D. Comedi, F.Fajardo, I. Chambouleyron and M. Tabacnics, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 3149 (1994)
- 12- D. Comedi, F.Fajardo and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* **52**, 4974 (1995)
- 13- F. Fajardo and I. Chambouleyron, *Phys. Rev B* **52**, 4965 (1995)
- 14- D. Comedi and I. Chambouleyron, *J. Non-Cryst. Solids* **198-200**, 399 (1996)
- 15- I. Chambouleyron and R. Campomanes, *Phys. Rev. B* **53**, 12566 (1996)
- 16- G. Marcano, A. R. Zanatta and I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.* **75** (9), 4662 (1994)
- 17- D. A. Anderson and W. E. Spear, *Phil. Mag.* **36**, 695 (1977)
- 18- R. A. Street, J. Zesch and M. J. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 672 (1983)
- 19- L. Yang, A. Catalano, R. R. Arya, M. S. Bennet and I. Balberg, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **149**, 563 (1989)
- 20- W. Kusian, H. Pfeleiderer and E. Gunzel, *J. Non-Cryst. Solids* **137&138**, 813 (1991)

Capítulo 2 - Conceitos Básicos em Semicondutores Amorfos

2.1. Topologia dos Semicondutores Amorfos

Os materiais semicondutores cristalinos caracterizam-se pela presença de simetria translacional, ou seja, pela periodicidade do seu arranjo atômico. Tal periodicidade manifesta-se na invariância tanto do número, quanto da distância entre primeiros vizinhos, bem como dos ângulos de ligação. A simetria translacional da rede cristalina ideal permite prever muitas das suas propriedades, de forma quantitativa, a partir do conhecimento da célula unitária do cristal e da natureza química dos átomos componentes, em combinação com técnicas computacionais modernas. Em oposição, a rede amorfa apresenta pequenas variações nos ângulos e comprimentos de ligação (ver figura 2.1). A distância média entre os primeiros vizinhos é mantida e o número de primeiros vizinhos é semelhante ao da rede cristalina, e por isto diz-se que os semicondutores amorfos apresentam uma ordem de curto alcance (SRO). No entanto, a periodicidade é perdida a partir dos segundos vizinhos e há ausência de ordem de longo alcance (LRO), o que dificulta grandemente uma descrição teórica¹.

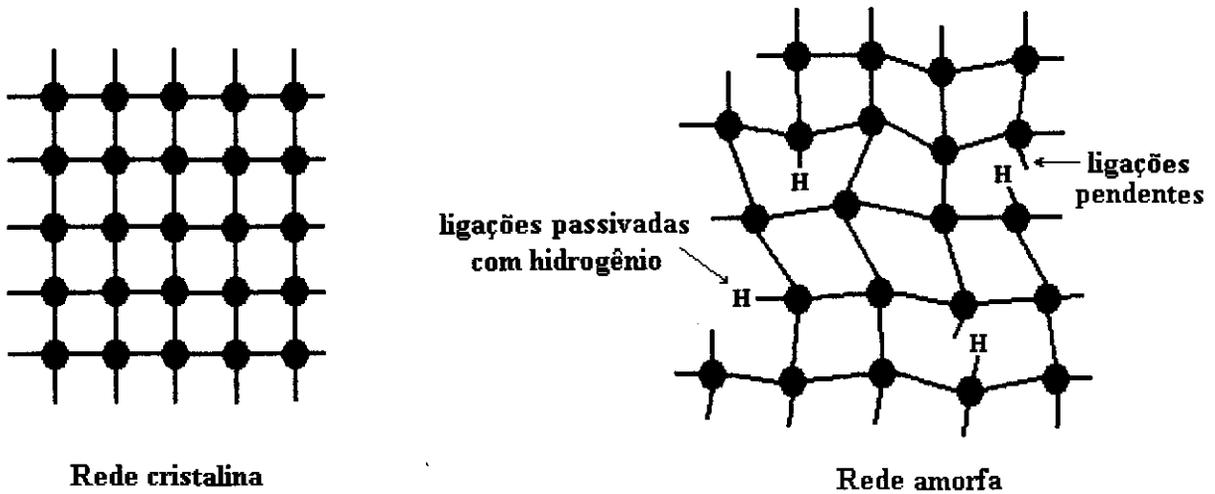


figura 2.1. Representação em duas dimensões de uma rede cristalina de coordenação tetraédrica, em comparação com uma rede amorfa de mesma coordenação.

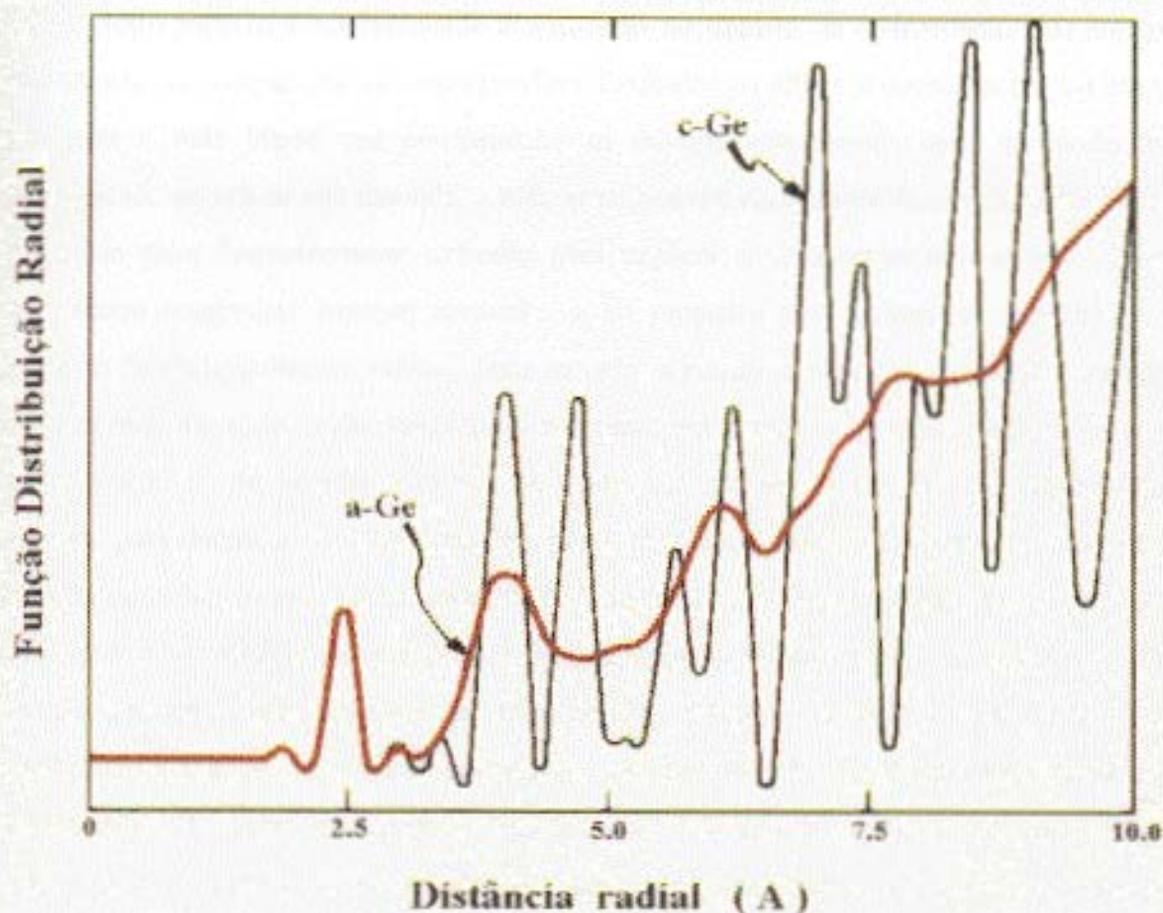


figura 2.2. Função distribuição radial (FDR) do germânio cristalino (c-Ge) e do germânio amorfo (a-Ge) em função da distância radial (referência 2).

Uma maneira de se comprovar a ausência de LRO em semicondutores amorfos é através da utilização da função de distribuição radial (FDR). Esta função descreve a probabilidade de se encontrar um átomo a uma determinada distância do átomo de referência. A figura 2.2 mostra comparativamente as FDRs do germânio cristalino (c-Ge) e do germânio amorfo (a-Ge), obtidas a partir de medidas de difração de raios-X. Observa-se que a densidade de átomos no cristal é centralizada em torno dos valores que correspondem às distâncias aos vizinhos, enquanto que nas posições intermediárias ela é quase nula. Por outro lado, no caso do a-Ge, esta distribuição é mais alargada, devido à desordem. Além disso, observa-se que os picos de primeiros e segundos vizinhos de ambos os materiais coincidem, apesar de que o a-Ge apresenta pico de segundos vizinhos acentuadamente mais alargado do que o c-Ge. A partir dos terceiros vizinhos nota-se claramente a perda de correlação entre a FDR do c-Ge e o a-Ge.

Outro aspecto a ser ressaltado é a questão do número de coordenação dos átomos na rede amorfa em comparação ao caso cristalino. Enquanto no último a coordenação dos átomos é fixa, pois a rede impõe sua coordenação ao átomos introduzidos nela, de modo que a periodicidade do cristal seja mantida, a rede amorfa acomoda átomos de coordenação diferente. O modelo mais frequentemente utilizado para explicar o comportamento da rede amorfa é denominado *continuous random network*, e foi proposto por Zachariasen em 1932³ para descrever fundamentalmente vidros. Neste modelo, a estrutura periódica cristalina é substituída por uma rede aleatória, onde cada átomo apresenta um número específico de ligações com os átomos vizinhos, de acordo com sua coordenação. Assim, há em amorfos uma definição diferente para defeitos. Na rede cristalina qualquer átomo posicionado fora dos sítios da rede pode ser considerado um defeito, sendo que alguns dos mais simples seriam átomos que entram em posições intersticiais, vacâncias nos sítios da rede ou deslocamentos de átomos. Já a rede amorfa apresenta maior flexibilidade neste sentido, conforme ressaltado anteriormente, e o defeito mais elementar passa a ser o defeito de coordenação¹. As distorções topológicas da rede amorfa levam à quebra de algumas das ligações químicas do sólido e surgem as ligações pendentes (ver figura 2.3). Os estados de defeito correspondentes às ligações pendentes, ou *dangling bonds*, podem apresentar diferentes estados de carga (ver figura 2.4). Caso o estado de defeito permaneça ocupado com somente um elétron, tem-se um defeito neutro (D^0); se está ocupado com dois elétrons, passa a ser um defeito negativo (D^-); e no caso do estado de defeito desocupado (sem elétrons) tem-se um defeito positivo (D^+).

A presença do hidrogênio é fundamental para as propriedades estruturais e optoeletrônicas dos semicondutores amorfos de coordenação tetragonal. O hidrogênio presente na rede amorfa remove algumas das ligações fracas e passiva algumas das ligações pendentes, de modo que a densidade de estados de defeitos dentro do gap é reduzida. Assim, há uma melhora das qualidades eletrônicas do material, tornando possível sua aplicação em dispositivos.

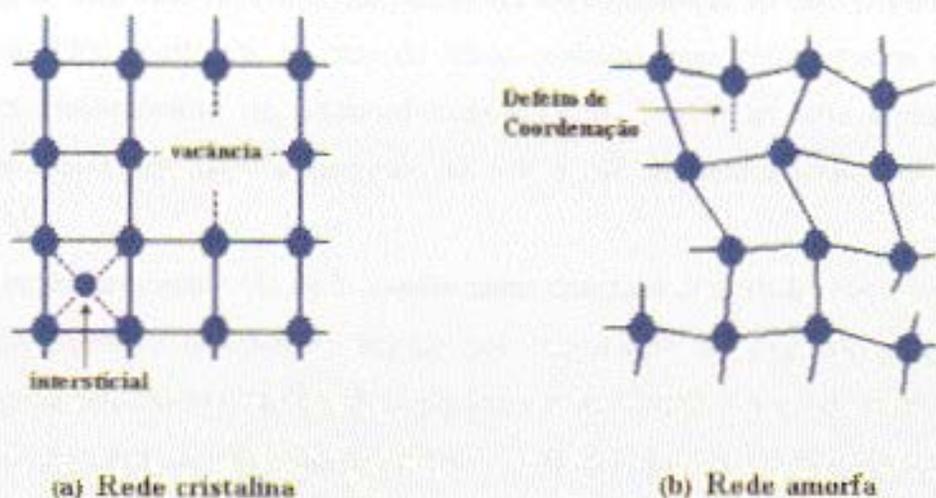


figura 2.3. Visão artística dos tipos de defeitos em uma rede cristalina (a) e em uma rede amorfa (b), ambos de coordenação tetraédrica.

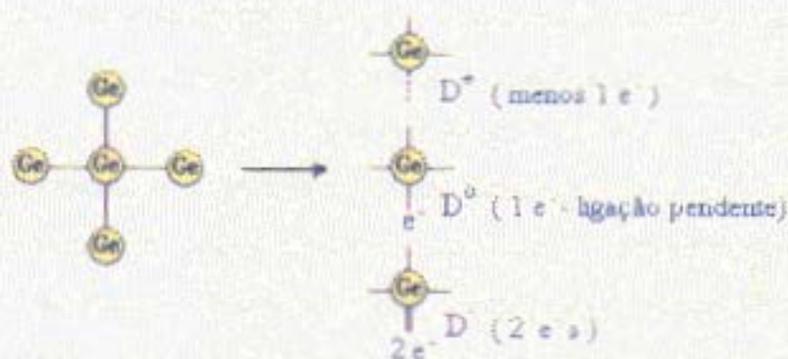


figura 2.4. Os estados de carga dos defeitos devido a ligações pendentes, D^+ , D^0 e D^- para uma rede de germânio amorfo.

2.2. Estrutura eletrônica

No cristal, a periodicidade da rede permite utilizar o Teorema de Bloch e descrever os elétrons e os buracos por meio de funções de onda estendidas no espaço, com estados quânticos definidos pelo momento k do elétron. Na rede amorfa não há periodicidade e não há sentido falar em momento k . Neste tipo de material, a desordem topológica da rede leva a uma forte

diminuição do livre caminho médio dos portadores em comparação ao caso cristalino, passando de cerca de 1000 angstroms, no caso do silício cristalino, para comprimentos da ordem do espaçamento interatômico, em semicondutores amorfos. Devido ao forte espalhamento dos portadores com a desordem, a incerteza $\Delta k \approx k$ e não se verifica mais a conservação do momento k^1 .

A perda da conservação de k implica numa descrição dos estados eletrônicos diferente. A estrutura eletrônica não é mais descrita por uma relação de dispersão $E(k)$ e sim pela distribuição da densidade de estados dependente da energia $N(E)$. Apesar da ausência de ordem de longo alcance, observa-se ainda a presença de um gap nos semicondutores amorfos. Ou seja, a perda de validade do Teorema de Bloch não implica na perda da estrutura de bandas do material. Observou-se então que, diferentemente do que antes se pensava, a última é explicada pelas ligações químicas entre os primeiros vizinhos, isto é, pela ordem de curto alcance. Os gaps originam-se do desdobramento dos estados ligantes e antiligantes do sólido quando os orbitais hibridizados dos átomos se ligam covalentemente⁵.

No caso dos semicondutores cristalinos, a densidade de estados eletrônicos $N(E)$ apresenta uma região de energia proibida (gap), que separa as bandas de valência e de condução. Em semicondutores amorfos a desordem alarga a distribuição de estados eletrônicos para dentro do gap, criando as regiões de cauda nas bandas (ver figura 2.5). Estes estados de cauda são muito importantes, pois tem-se observado que o transporte eletrônico acontece principalmente nas bordas das bandas, conforme veremos mais adiante neste capítulo. Os defeitos de coordenação, isto é, as ligações pendentes, introduzem estados eletrônicos dentro do gap, que agora passa a ser chamado pseudogap. Estes defeitos, por sua vez, também determinam muitas das propriedades eletrônicas do material, através de seu papel muitas vezes crucial nos processos de recombinação.

A desordem nos semicondutores amorfos reduz a mobilidade dos portadores, devido aos já citados efeitos de espalhamento, e é responsável pelo caráter localizado das funções de onda de estados dentro do pseudogap (cauda e estados de defeitos profundos). De acordo com o modelo mais aceito atualmente, proposto por Anderson, os estados localizados são aqueles que podem ser descritos por uma função tipo “envelope” exponencial, com um comprimento de localização espacial menor que as dimensões de um sólido (ver figura 2.6). Em oposição, os estados estendidos apresentam um comprimento de localização maior que as dimensões do sólido.

σ^* – estados anti-ligantes
 σ – estados ligantes
 σ' – estados não-ligantes

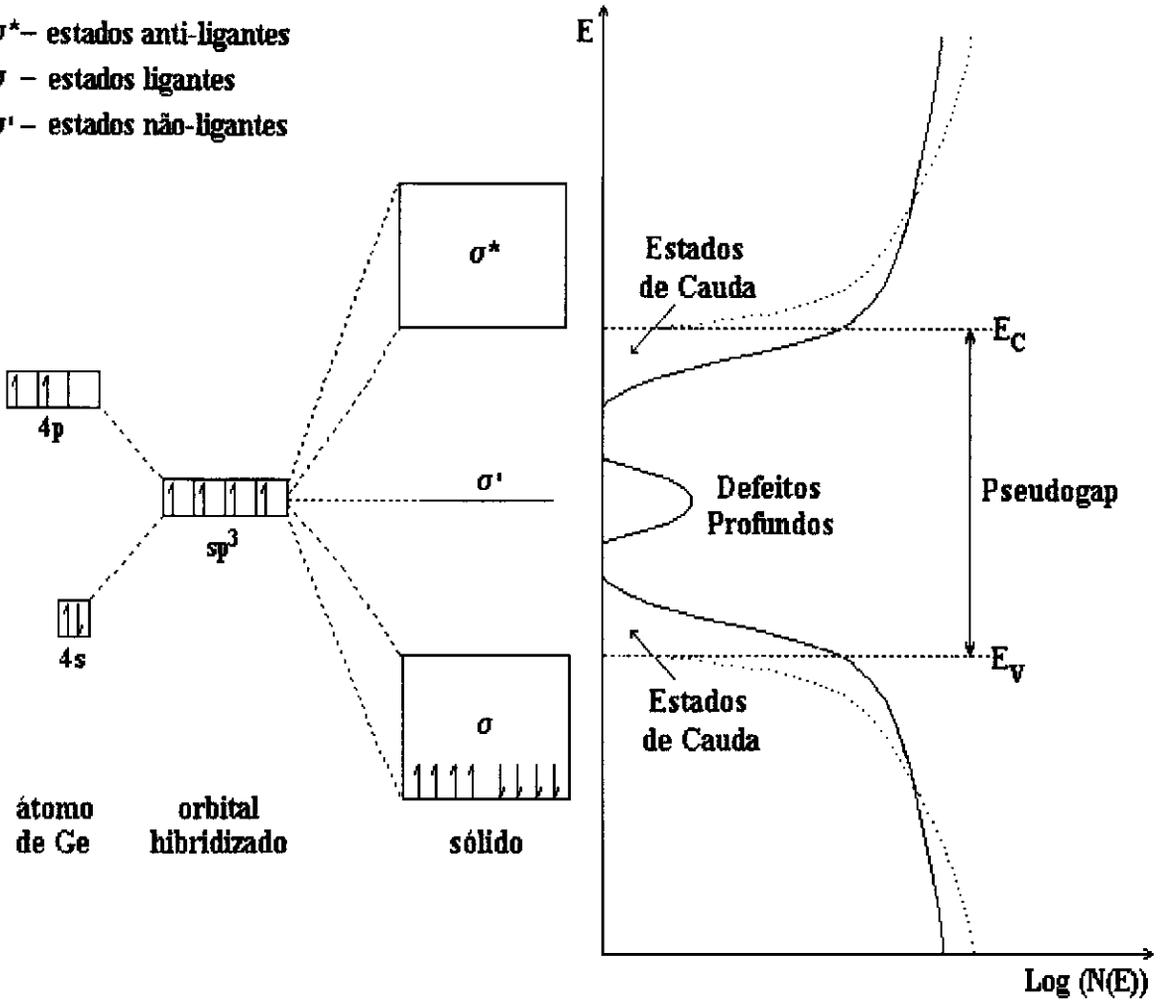


figura 2.5. Representação esquemática da densidade de estados no germânio amorfo. À esquerda está representada a configuração de ligação dos átomos de germânio, a partir de orbitais moleculares híbridos tipo sp^3 . À direita está representada a distribuição de estados $N(E)$ em função da energia. As linhas sólidas correspondem ao caso amorfo, que inclui a presença das bandas de valência e de condução, das caudas alargadas das bandas e dos defeitos profundos dentro do pseudogap. As linhas pontilhadas correspondem ao caso cristalino, evidenciando a presença de bordas abruptas das bandas e ausência de estados dentro do gap. E_C e E_V são as energias correspondentes à borda de mobilidade das bandas de condução e valência, respectivamente, para o caso amorfo.

Os estados estendidos e localizados estão separados por uma “borda de mobilidade” às energias E_c e E_v (correspondentes às bordas de mobilidade das bandas de condução e de valência, respectivamente). Estas são as energias a partir das quais a mobilidade dos portadores é desprezível à $T = 0 \text{ K}$ ⁶. Na região entre E_c e E_v , correspondentes a estados dentro do pseudogap, os estados são localizados e na região restante, ou seja, as bandas de condução e de valência, os estados são estendidos (ver figura 2.7).

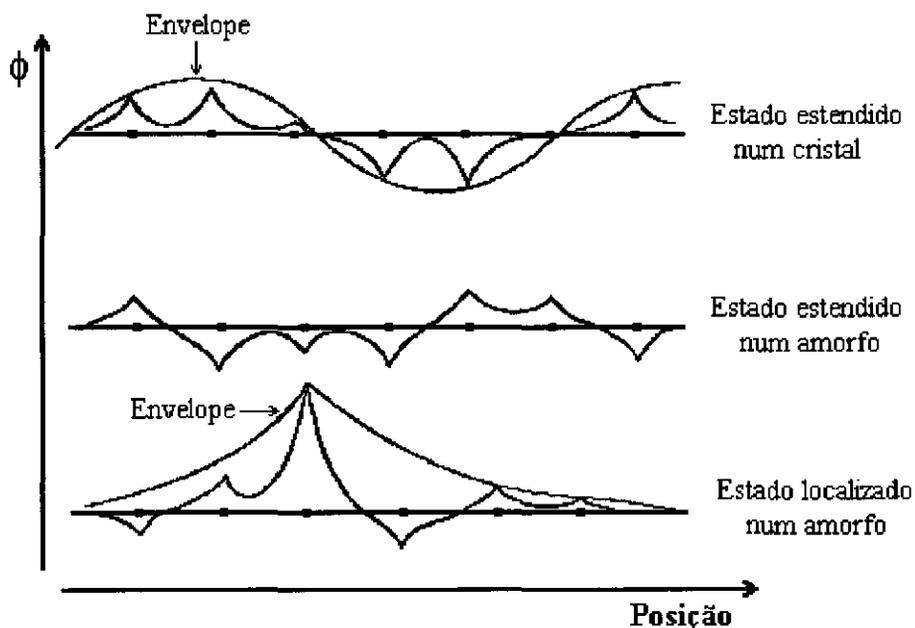


figura 2.6. Representação esquemática das funções de onda (ϕ) em função da posição, nos estados estendidos e localizados de um material amorfo, em comparação aos estados estendidos num material cristalino.

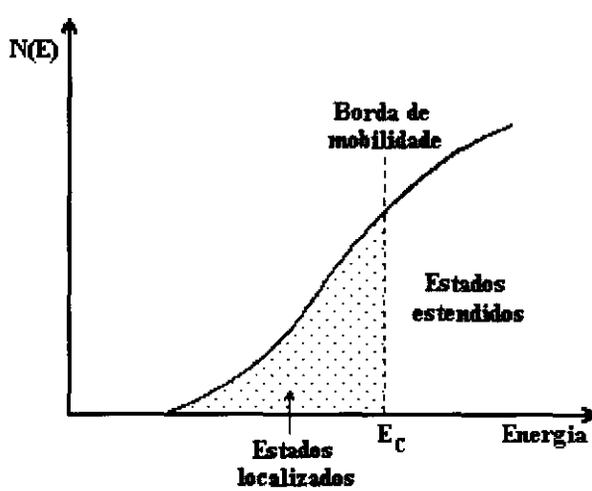


figura 2.7. Representação esquemática da densidade de estados perto da borda da banda de condução de um semicondutor amorfo. Estão representados os estados localizados e estendidos e a borda de mobilidade da banda de condução.

2.3. Absorção óptica

Quando se excita opticamente um semicondutor, ele absorve a energia do fóton $h\nu$ e os elétrons sofrem transições ópticas, ou seja, mudanças de estado. A absorção óptica nos semicondutores amorfos difere dos semicondutores cristalinos em vários aspectos. Nos semicondutores amorfos, conforme mencionado na seção anterior, não há conservação do momento k . Isto implica na inexistência de regras de seleção para a conservação do momento a serem aplicadas quando ocorre uma transição óptica. Consequentemente, não há mais distinção entre gap direto e indireto, como no caso de semicondutores cristalinos. Ao invés disto, as transições ópticas ocorrem entre estados cujas funções de onda se sobrepõem no espaço real¹.

Em geral, a absorção óptica nos semicondutores amorfos caracteriza-se pela presença de três regiões distintas (ver figura 2.8):

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

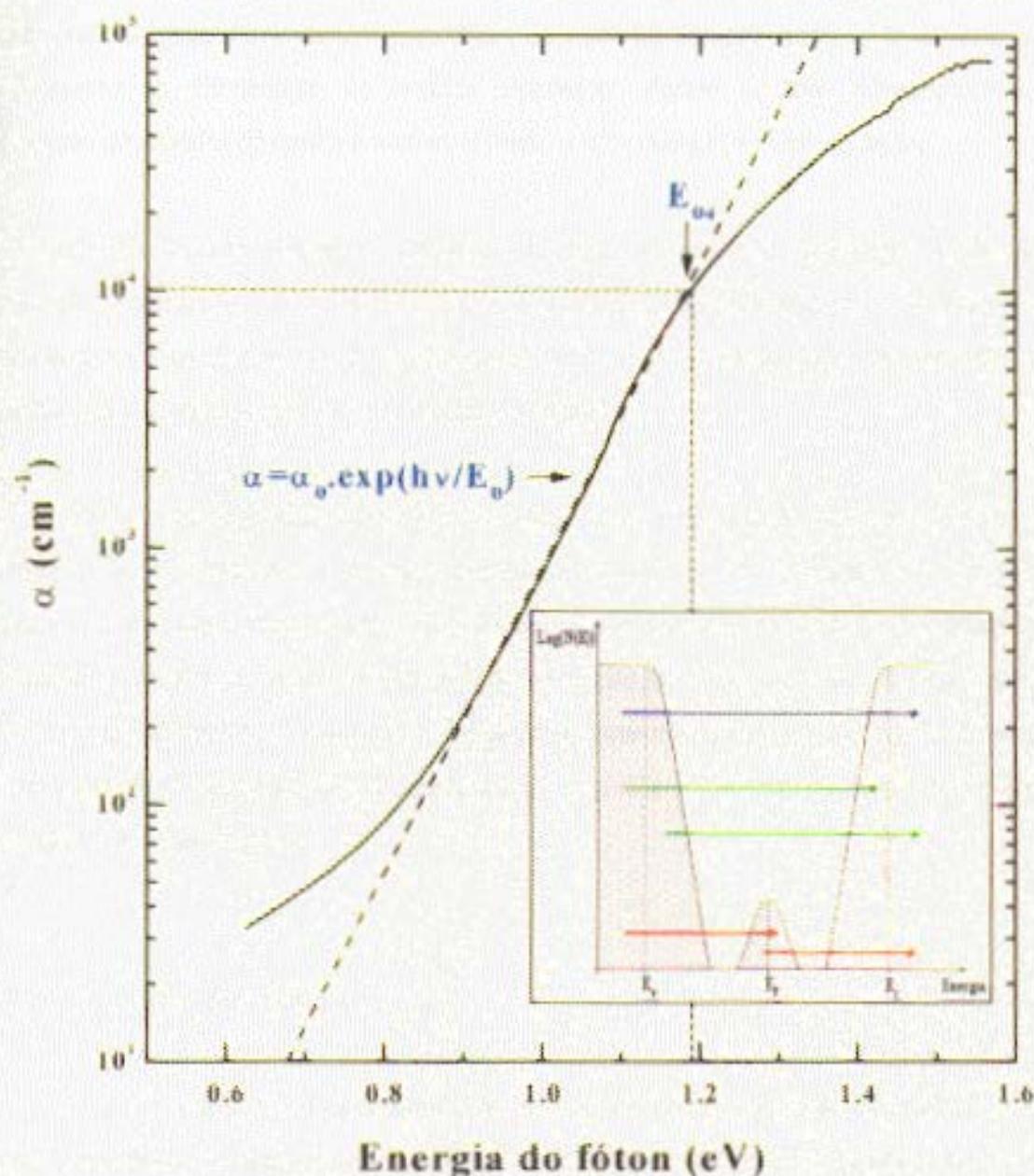


figura 2.8. Coeficiente de absorção α de uma amostra de a-Ge:H em função da energia do fóton incidente. Em destaque temos uma visão esquemática das transições ópticas correspondentes. A seta azul indica as transições banda-banda, as setas verdes indicam as transições banda-cauda ou cauda-banda e as setas vermelhas indicam as transições banda-defeito ou defeito-banda.

2. Região de energias intermediárias- Envolve transições entre estados localizados das caudas de banda e estados estendidos das bandas (e vice-versa). Aqui α apresenta uma dependência exponencial com a energia do fóton, do tipo $\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/ E_0)$. E_0 é a energia de Urbach, relacionada ao grau de desordem topológica do material. Quanto maior a desordem, maior o alargamento da distribuição de estados eletrônicos dentro do gap. Conseqüentemente, a inclinação das caudas de banda é menor, levando a uma energia de Urbach maior .

3. Região de baixas energias- Também chamada de absorção sub-gap, esta região está associada às transições entre estados localizados dos defeitos profundos e os estados estendidos das bandas de condução ou de valência. A partir dela pode-se obter informações sobre a densidade de estados de defeitos profundos do material.

Existe uma certa dificuldade em se definir o valor do gap de um semicondutor amorfo, devido ao fato de que nestes materiais existem estados dentro do que seria a banda de energia proibida de um semicondutor cristalino, conforme mencionado na seção 2.2 . Além disso, as bordas abruptas das bandas de valência e de condução do caso cristalino são aqui substituídas pelas caudas de bandas, dificultando a definição de uma energia a partir da qual tem-se o “gap” do material. Portanto, a adoção da energia para a qual $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ como sendo o “gap” é na verdade uma aproximação.

2.4. Propriedades de Transporte

Um dos conceitos fundamentais no estudo de semicondutores amorfos é a distinção estados eletrônicos estendidos e localizados. Grande parte das medidas experimentais relativas à distribuição dos estados localizados baseia-se no fato de que à temperatura zero os portadores em estados estendidos participam do fenômeno de condução, ao contrário dos portadores em estados localizados¹ . O processo de condução elétrica é, em verdade, bastante complexo. A condutividade é a quantidade macroscópica que representa um comportamento médio dos portadores, a medida em que estes se movimentam dentro do material. O cálculo da condutividade envolve, portanto, a taxa de transferência dos portadores, o espalhamento e armadilhamento dos mesmos, além da distribuição de estados característica do material. O

comportamento médio, quando se leva em conta a desordem, é o que mais dificulta os cálculos. A teoria da condutividade próxima das bordas de mobilidade em sistemas desordenados tem sido muito debatida e ainda não se chegou a um consenso.

A condutividade pode ser escrita como o produto da densidade n e da mobilidade μ dos portadores:

$$\sigma = e n \mu \quad (4.1)$$

onde e é a carga do elétron. A seguir, as contribuições de σ devem ser somadas sobre a densidade de estados:

$$\sigma(E, T) = \int N(E) e \mu(E) f(E, T) dE \quad (4.2)$$

onde $f(E, T)$ é a distribuição de Fermi. A integral acima contém contribuições do transporte de elétrons acima do nível de Fermi E_F e do transporte de buracos abaixo de E_F . Na situação em que a condutividade acontece longe de E_F , por um único tipo de portador, a estatística de portadores não-degenerados pode ser aplicada¹. Assim,

$$\sigma(E, T) = \int N(E) e \mu(E) \exp[-(E - E_F)/k_B T] dE \quad (4.3)$$

Chamando de $\sigma(E) = N(E) e \mu(E) k_B T$, pode-se reescrever (4.3) como:

$$\sigma(E, T) = 1/k_B T \int \sigma(E) \exp[-(E - E_F)/k_B T] dE \quad ..(4.4)$$

onde $\sigma(E)$ é a condutividade correspondente à energia de Fermi. Em geral, quando se tem uma densidade de defeitos dentro do pseudogap pequena (a-Si:H, por exemplo), a condução se dá essencialmente através de portadores nas bordas das bandas, onde tanto a densidade de estados $N(E)$ quanto a mobilidade μ aumentam com a energia, $\sigma(E)$ também aumenta monotonicamente com a energia. Considerando o caso em que $\sigma(E)$ aumenta abruptamente de zero até um valor

finito σ_{\min} quando atinge a energia da borda de mobilidade E_C ⁶, a resolução da integral em (4.4) leva a:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(E_C - E_F)/k_B T] \quad (4.5)$$

onde $\sigma_0 = e k_B T N(E) \mu(E)$ é chamado de fator pré-exponencial¹ e $E_C - E_F = E_\sigma$ representa a energia de ativação, que caracteriza o mecanismo de transporte de portadores termicamente ativados. A aproximação acima é razoável mesmo para casos em que $\sigma(E)$ não aumenta abruptamente, porém cresce rapidamente dentro de uma faixa estreita de energia.

Existem três mecanismos de condução principais a serem citados (ver figura 2.9):

1. Condução por estados estendidos

Este tipo de condução acontece por ativação térmica de portadores, do nível de Fermi E_F para a região além das bordas de mobilidade (bandas de valência e de condução). Uma vez na região de estados estendidos, os portadores conduzem, quando sob a ação de um campo elétrico. No entanto, ocasionalmente eles são armadilhados por algum tempo em estados localizados das caudas de bandas (*traps*), quando então estão impedidos de participar do transporte. Depois de reemitidos para estados estendidos, os portadores voltam a participar da condução até que sejam novamente armadilhados, reemitidos e assim por diante, num fenômeno chamado *multiple trapping*. O tempo no qual o portador fica armadilhado depende da distância em energia entre os níveis de *trap* e as bandas, além da temperatura na qual o material se encontra. Este tipo de transporte é denominado dispersivo e caracteriza os materiais amorfos².

O mecanismo de condução por estados estendidos caracteriza os semicondutores amorfos com baixas densidades de defeitos, até cerca de 10^{17} cm^{-3} , estando presente na maioria dos semicondutores amorfos hidrogenados de boa qualidade eletrônica. Nesta situação a condutividade pode ser escrita como¹:

$$\sigma_{\text{est}} = \sigma_{0e} \exp[-(E_C - E_F)/k_B T] \quad (4.6)$$

Aqui σ_0 é a condutividade média além da borda de mobilidade, cujo valor é em torno de $100 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Deste tipo de mecanismo obtém-se a energia de Fermi, através da energia de ativação $E_C - E_F$ e da medição da dependência da condutividade com a temperatura.

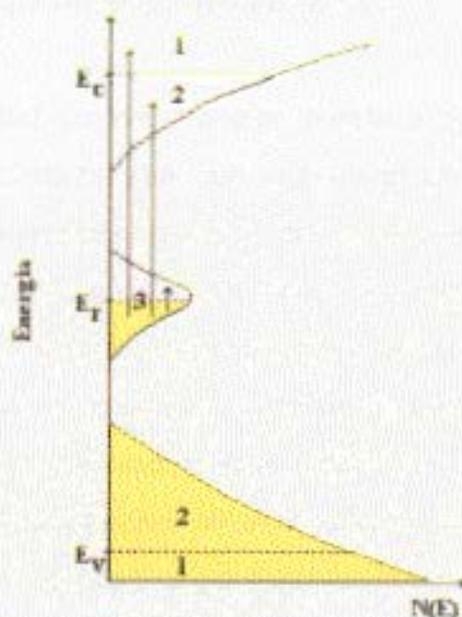


figura 2.9. Visão esquemática dos mecanismos de transporte em semicondutores amorfos. O mecanismo 1 corresponde a condução nos estados estendidos, 2 corresponde a condução por *hopping* nos estados de cauda e 3 corresponde a condução por *hopping* em estados em torno do nível de Fermi.

2. Condução nos estados de cauda

Apesar dos portadores não conduzirem em estados localizados à temperatura zero, existe condução por *hopping*, que é o tunelamento entre estados localizados assistido por fônons, de sítio para sítio, para temperaturas diferentes de zero. A probabilidade de transição por tunelamento é proporcional à sobreposição espacial das funções de onda e à diferença em energia entre os dois estados localizados². Este tipo de mecanismo ocorre quando as caudas das bandas de valência ou de condução apresentam uma densidade de estados considerável e pode ser escrito como:

$$\sigma_{cauda} \approx \sigma_0 \exp[-(E_{CT} - E_F)/k_B T] \quad (4.7)$$

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

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

A condução no nível de Fermi ocorre quando a densidade de estados dentro do pseudogap é grande o suficiente para que haja tunelamento significativo dos elétrons. A condutividade, neste caso, é pequena, porém fracamente dependente da temperatura. De acordo com o modelo proposto por Mott⁸ (*Variable Range Hopping*), neste caso a condutividade é proporcional a $(1/T)^{1/4}$. Conseqüentemente, a baixas temperaturas este mecanismo tende a dominar a condução. Como os estados em torno de E_F geralmente originam-se dos defeitos profundos, a condutividade varia fortemente com a densidade de defeitos. Um exemplo disto é o fato de que quando se adiciona hidrogênio ao silício amorfo, a densidade de defeitos é reduzida e a condução por *hopping* em torno de E_F é quase que totalmente suprimida.

2.5. Dopagem

Em um semicondutor cristalino de coordenação tetraédrica a dopagem substitucional acontece quando um átomo (ou impureza) de valência cinco (P, As, N, ou Sb) ou três (B, Al, Ga, ou In) é introduzido substitucionalmente na rede, de modo a ocupar o sítio de um átomo da rede. Há, então excesso ou falta, respectivamente, de um elétron quando os primeiros vizinhos da rede formam as quatro ligações covalentes, permitindo o transporte de portadores no novo arranjo eletrônico, atingido devido à dopagem. No entanto, em materiais semicondutores amorfos, a dopagem substitucional é aparentemente improvável. Isto porque, de acordo com a regra 8-N de Mott¹¹, cada átomo da rede amorfa liga-se de acordo com a sua coordenação natural Z , determinada exclusivamente por parâmetros químicos, onde $Z = \min \{8-N, N\}$, sendo N o número de elétrons de valência. De acordo com esta regra não seria possível dopar os semicondutores amorfos, pois um átomo de coordenação diferente é facilmente aceito pela rede amorfa, dada a sua falta de periodicidade. Assim, os átomos das colunas III e V da Tabela Periódica obedeceriam unicamente suas características químicas para coordenarem-se, impossibilitando a dopagem substitucional, encontrada nos cristalinos.

Surpreendentemente, em 1975, Spear e LeComber obtiveram pela primeira vez um filme fino de silício amorfo hidrogenado, depositado pela técnica de *glow-discharge*, dopado eletronicamente com fósforo e boro⁹. Em estudos posteriores observou-se que a inclusão do hidrogênio na rede semicondutora amorfa foi um fator fundamental para que a dopagem pudesse ser medida experimentalmente, dado que o hidrogênio, conforme mencionado na seção 2.1, passiva parte das ligações pendentes, melhorando as qualidades eletrônicas do material. Nos anos que se seguiram um grande número de estudos em dopagem em a-Si:H foi reportado, o que contribuiu para o desenvolvimento do primeiro dispositivo baseado neste material, a célula solar de a-Si:H. Street, em 1982¹⁰, explicou o fato de que o a-Si:H pode ser dopado substitucionalmente, as baixas eficiências de dopagem e o aumento na densidade de defeitos com o aumento da concentração de dopantes, introduzindo um modelo baseado numa versão modificada da regra 8-N proposta por Mott.

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

Referências:

- 1- R. A. Street, em *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, New York, 1991)
- 2- R. A. Zallen, em *The Physics of Amorphous Solids* (Wiley & Sons, New York, 1983)
- 3- W. H. Zachariansen, J. Am. Chem. Soc. **54**, 3841 (1932)
- 4- A. J. Lewis, G. A. N. Connell, W. Paul, J. Pawlik e R. Temkin, AIP Conf. Proc. **20**, 27 (1974)
- 5- M. F. Thorpe e D. Weaire, Phys. Rev. Lett. **26**, 1581 (1971)
- 6- N. F. Mott e E. A. Davis, em *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* , (Oxford University Press, Oxford, 1979)
- 7- H. Overhof e P. Thomas, em *Electronic Transport in Hydrogenated Amorphous Semiconductors* (Springer-Verlag, 1989)
- 8- N. F. Mott, J. Non-Cryst. Solids **1**, 1 (1968)
- 9- W. E. Spear e P. G. LeComber, Solid State Commun. **17**, 1193 (1975)
- 10- R. A. Street, Phys. Rev. Lett. **49**, 1187 (1982)
- 11- N. F. Mott, Philos. Mag. **19**, 835 (1969)

Capítulo 3 - Conceitos Básicos em Fotocondutividade

3.1 Considerações gerais

Atualmente as aplicações conhecidas da fotocondutividade em materiais amorfos abrangem desde detectores de radiação feitos de células fotocondutivas, até os tubos de imagem televisivos (vidicons), feitos de fotocondutores isolantes, processos de eletrofotografia, amplificadores de luz, interruptores elétricos, entre outras¹. Mais especificamente, a fotocondutividade é a base do funcionamento de células solares e outros conversores fotovoltaicos, à base de semicondutores amorfos.

A fotocondutividade pode ser definida como o incremento observado na condutividade elétrica de um material, devido à movimentação dos portadores excitados pela absorção de radiação luminosa². Em condições de não-iluminação e de equilíbrio térmico, os portadores termicamente gerados possuem estados de energia distribuídos de acordo com a estatística de Fermi. Estes portadores são os que determinam a condutividade elétrica no escuro do material. Quando o material se encontra sob iluminação constante, uma fotocorrente estacionária é atingida, na qual a taxa de geração de pares elétrons-buracos está balanceada pelos diversos processos de recombinação, através dos quais os portadores tendem a relaxar para sua distribuição normal de equilíbrio. O fenômeno de fotocondutividade envolve, portanto, a absorção, geração de portadores em excesso, processos de transporte e recombinação, num processo complexo e que envolve o conhecimento do material em seus diversos aspectos.

No caso dos semicondutores amorfos, espera-se que a desordem introduza alguns efeitos importantes nas propriedades fotoelétricas do material. Conforme mencionado no capítulo anterior, a mobilidade dos portadores em materiais amorfos é bem menor do que em cristalinos, devido à desordem topológica da rede. Além disso, nestes materiais a densidade de estados dentro do gap é bastante significativa, o que leva a uma redução drástica do tempo de vida dos portadores e, conseqüentemente, da fotosensibilidade, em comparação ao caso cristalino.

Existem diferenças quanto ao tipo de fotocondutividade que se pode medir. Estas diferenças estão relacionadas às condições experimentais. Quando se aplica um campo elétrico no material através de contatos elétricos, o excesso de portadores excitados pela iluminação é deslocado em direção aos eletrodos. Estes contatos elétricos podem ser ôhmicos ou

não-ohmicos. Por contato ohmico entende-se que ele permite a passagem de portadores nos dois sentidos, ou seja, os portadores podem ser injetados e extraídos pelo contato. Quando estes contatos são bloqueantes, ou seja, não-ohmicos⁴, tem-se a fotocondutividade do tipo primária. No caso, os contatos permitem a passagem de corrente somente em um sentido (ver figura 3.1) e a única contribuição para a corrente procede dos portadores opticamente excitados. O aumento do campo elétrico próximo aos contatos não implica em uma corrente maior entre eles. Já a fotocondutividade secundária ocorre quando estes contatos são ohmicos. Neste caso, os elétrons e buracos em excesso são absorvidos num contato e simultaneamente substituídos por portadores injetados no outro contato⁵.

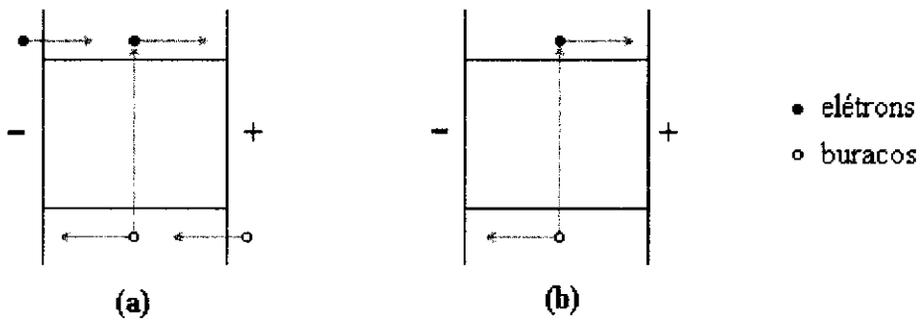


figura 3.1. Diagrama esquemático da movimentação de portadores sob a ação de um campo elétrico quando se utiliza contatos (a) ohmicos ou (b) não-ohmicos (bloqueantes).

3.2 Definição

Partindo da definição de fotocondutividade como a mudança observada na condutividade elétrica do material devido à iluminação, e supondo um material homogêneo, no qual as densidades n e p de elétrons e buracos estão distribuídas homogêneas no material, tem-se que :

$$\sigma_{pc} = \Delta\sigma = e (\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p) \quad (3.1)$$

onde n e p são, respectivamente, as densidades de elétrons e buracos, μ é a mobilidade dos portadores em excesso e e é a carga do elétron. Em um material isolante, os valores de Δn e Δp são muito maiores que as correspondentes densidades de portadores livres no escuro. No entanto, no caso de semicondutores frequentemente ocorre o contrário, quando então o efeito da radiação da luz pode ser considerado como uma pequena perturbação em uma corrente no escuro bastante alta³.

No estado estacionário, os excessos de portadores Δn e Δp são proporcionais ao produto da eficiência quântica para formação de pares elétrons-buracos η , da taxa de absorção de fótons G (por sua vez produto do coeficiente de absorção α pelo fluxo de fótons F) e do tempo de vida dos portadores em excesso τ . A expressão (3.1) pode ser reescrita como:

$$\sigma_{pc} = eG \eta [(\mu\tau)_n + (\mu\tau)_p] \quad (3.2)$$

A expressão acima mostra que existe uma relação direta entre a fotocondutividade e o produto eficiência quântica-mobilidade-tempo de vida ($\eta\mu\tau$), e que há uma equivalência entre a utilização dos dois conceitos.

3.3 Recombinação dos portadores

Num semicondutor amorfo, os portadores excitados pela radiação luminosa até estados estendidos nas bandas de valência ou condução, participam do fenômeno de fotocondução até que sofram termalização para estados localizados nas caudas de bandas (armadilhas ou *traps*) e então existem três possibilidades (ver figura 3.1):

- (1) os portadores em excesso recombinam-se com os portadores de sinal oposto, com emissão de fótons (recombinação radiativa), ou
- (2) eles recombinam-se através de um centro de recombinação (estados localizados de defeitos dentro do gap), ou
- (3) eles são reemitidos termicamente de *traps* nas caudas de banda para os estados estendidos além das bordas das bandas de valência e de condução, e voltam a participar da fotocondutividade.

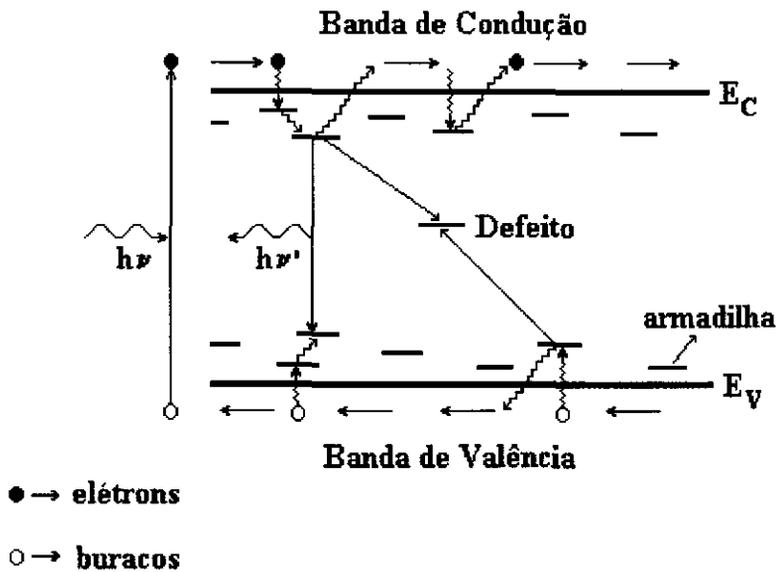


figura 3.1. Ilustração do processo de excitação e recombinação de pares elétrons-buracos em um semicondutor amorfo, mostrando a termalização, a reemissão térmica e a recombinação direta, via emissão de fótons e via centro de recombinação (defeito).

De acordo com o modelo de Rose⁶ para a fotocondutividade, existe um nível de demarcação que distingue os *traps* dos centros de recombinação. O nível de demarcação é definido como o nível de energia dos portadores no qual eles têm igual probabilidade de serem termicamente excitados para as bordas de mobilidade ou de serem capturados por centros de recombinação dentro do gap. A posição do nível de demarcação depende da temperatura e da intensidade da luz incidente. À medida em que o nível de demarcação se desloca em direção às bordas das bandas, devido ao aumento da intensidade da luz, por exemplo, eles transformam estados que originalmente eram *traps* em novos centros de recombinação. De acordo com Rose, se a densidade de estados de *traps* possui uma distribuição exponencial com a energia, haverá uma dependência da fotocorrente I_{pc} com o fluxo de fótons F do tipo $I_{pc} \propto F^\gamma$. O valor de γ varia de 0.5 a 1, correspondendo à recombinação bimolecular, no qual os portadores em excesso recombinaem-se diretamente, ou à recombinação monomolecular, no qual os fotoportadores recombinaem-se via centros de recombinação dentro do gap. Mais detalhadamente, estes valores

de γ podem ser compreendidos se considerar-se que no estado estacionário, a taxa de variação do excesso de portadores é dada por:

$$\frac{d(\Delta n \text{ (ou } \Delta p))}{dt} = G - \Delta n (A \cdot \Delta p - B \cdot N_d) = 0 \quad (3.3)$$

onde A e B são constantes de proporcionalidade e N_d é a densidade de centros de recombinação. O primeiro termo da equação acima diz respeito à recombinação direta do excesso de portadores, enquanto o segundo termo abarca a recombinação via centros de recombinação localizados dentro do gap. Numa visão mais simplificada do problema, pode-se considerar duas situações limites:

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

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

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

$$G \propto (\Delta n)^2 \Rightarrow \Delta n \propto I_{pc} \propto G^{\gamma = 1/2} \quad (3.4)$$

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

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

$$G \propto N_d \Delta n \Rightarrow \Delta n \propto I_{pc} \propto N_d \cdot G^{\gamma = 1} \quad (3.5)$$

Referências:

- 1- A. Rose, em "*Some observations on the history of amorphous materials*", Proc. of the Inter. Workshop on Amorphous Semiconductors, ed. por H. Fritzsche, D. Han e C. C. Tsai (World Scientific, 1987)
- 2- J. Mort e D. M. Pai, em "*Photoconductivity and related phenomena*" (Elsevier, N.Y., 1976)
- 3- R. H. Bube, em "*Photoconductivity of solids*" (Wiley & Sons, NY, 1960)
- 4- R. S. Crandall, em *Semiconductors and Semimetals B*, vol. 21, p. 245, ed. por J. I. Pankove (Academic Press, NY, 1984)
- 5- R. A. Street, em *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, NY, 1991)
- 6- A. Rose, em "*Concepts in Photoconductivity and Allied Problems*" (Krieger, Huntington, NY, 1978)

Capítulo 4 - Fotocondutividade em a-Ge:H dopado com gálio e índio - Preparação e Caracterização

4.1. Preparação das amostras

Os principais responsáveis pela estrutura e qualidade optoeletrônica de um filme fino de semicondutor amorfo são o método e as condições de deposição. Dentre os métodos de deposição mais utilizados, destacam-se a técnica de descarga luminescente (*glow-discharge*, ou Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) e o método de pulverização física (*rf-sputtering*). Enquanto no processo de *glow-discharge* o filme é formado pela dissociação das moléculas de gás empregadas (SiH_4 para a deposição de a-Si:H, e GeH_4 no caso do a-Ge:H), na deposição por *rf-sputtering* um alvo sólido é bombardeado por íons inertes, extraídos de um plasma e acelerados por um campo elétrico. As partículas do material que são arrancadas do alvo depositam-se sobre o substrato, situado no lado oposto.

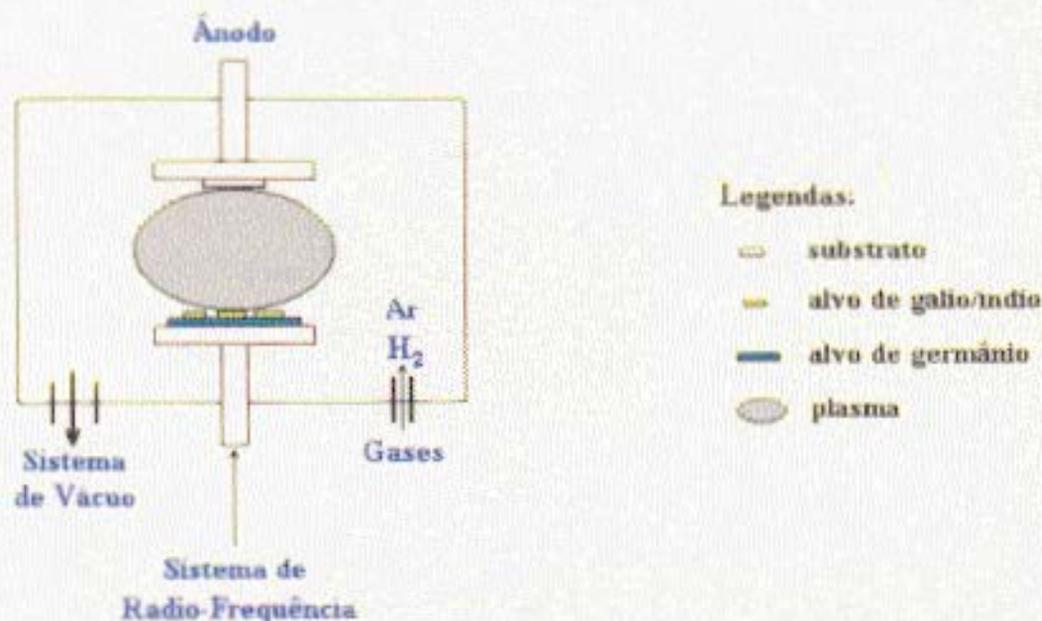


figura 4.1. Diagrama esquemático do sistema de *rf-sputtering* utilizado para depositar as amostras de a-Ge:H intrínsecas e dopadas com Ga e In.

No presente trabalho foram utilizadas amostras de a-Ge:H intrínsecas e dopadas , depositadas num sistema de *rf-sputtering* (assim chamados devido à utilização de uma fonte de rádio-frequência para gerar plasma durante o processo de deposição) , em uma atmosfera de argônio e H₂ (plasma) de altíssima pureza^{1,2} (ver figura 4.1). O alvo sólido consistiu em um disco de germânio cristalino (99.9995% de pureza) de 3 polegadas de diâmetro, resfriado a água. Para o substrato utilizou-se vidros Corning Glass 7059, convenientes pelo fato de não conterem sódio, que poderia contaminar o filme ao difundir-se no mesmo durante a deposição. Para obter os filmes dopados, o disco de Ge cristalino foi parcialmente coberto por pequenos fragmentos sólidos de gálio e índio de tamanho variável, de modo a variar a concentração de dopantes nas amostras. O alvo foi mantido sob uma tensão de autopolarização de -640 V. A pressão residual da câmara de deposição foi de 1×10^{-6} mbar e os substratos foram mantidos à uma temperatura de 220 °C durante o processo de deposição.

Dois contatos ôhmicos coplanares de Crômio , separados 1 mm um do outro , foram depositados por *sputtering* sobre os substratos, tendo sido os filmes de a-Ge:H depositados sobre os contatos (ver figura 4.2). Este tipo de configuração é chamada de configuração planar, apropriada para medições da fotocondutividade secundária, que é a que desejamos medir neste trabalho.

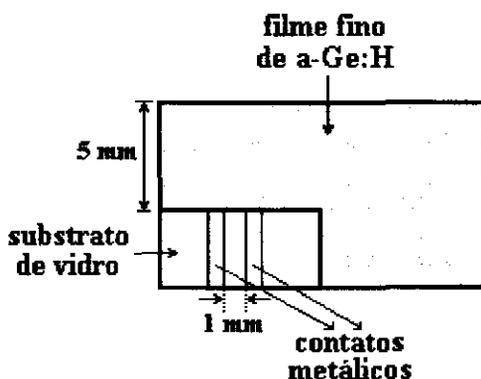


figura 4.2. Configuração planar utilizada nas medidas de fotocondutividade secundária.

3.2. Caracterização das amostras

A concentração atômica relativa de gálio para germânio foi determinada pela técnica de *proton-induced x-ray emission* (PIXE), enquanto que para medir a concentração de índio utilizou-se a técnica de *Rutherford Backscattering* (RBS)³. A faixa de concentrações de dopantes das amostras utilizadas neste trabalho variou entre $N_{\text{dop}} / N_{\text{Ge}} \approx 3.2 \times 10^{-5}$ e $N_{\text{dop}} / N_{\text{Ge}} \approx 1.2 \times 10^{-2}$. O limite inferior é dado pelo menor fragmento de Ga ou In passível de utilização como alvo dopante, visto que esta concentração relativa é encontrada a partir da relação das áreas dos alvos de germânio e de dopantes. O limite superior em torno de 1% indica a região de concentração onde se começa a obter ligas e não mais materiais dopados.

A espessura dos filmes foi determinada a partir das franjas de interferência dos espectros de transmissão óptica na região do infravermelho. Os valores da espessura obtidos variaram entre $1.0 \mu\text{m}$ e $2.0 \mu\text{m}$ ^{1,2}.

A quantidade de hidrogênio ligada à rede de a-Ge foi determinada a partir de espectros de transmissão no infravermelho. Através de uma constante de calibração retirada da literatura, obteve-se uma concentração atômica de hidrogênio ligado de cerca de 5.5% nas amostras^{1,2}.

Através de medidas de PDS (Photothermal Deflection Spectroscopy), obteve-se o coeficiente de absorção das amostras em função da energia do fóton (região de energias do fóton baixas e intermediárias). Da inclinação da cauda exponencial da absorção obteve-se a energia de Urbach E_0 . A densidade total de defeitos N_D foi calculada a partir do coeficiente de absorção correspondente à energia do fóton de 0.7 eV, usando uma constante de calibração determinada por Graeff et al.⁴. Para as amostras intrínsecas obteve-se $E_0 \approx 64 \text{ meV}$ e $N_D \approx 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ^{1,2}. O gap óptico E_{04} , que é a energia correspondente a um coeficiente absorção de 10^4 cm^{-1} , é de aproximadamente 1.2 eV em amostras intrínsecas^{1,2}. A determinação da densidade de defeitos em um amorfo é bastante sensível ao método utilizado. O método mais comumente empregado chama-se *Electron Spin Resonance* (ESR). Este tipo de técnica, entretanto, detecta somente os defeitos paramagnéticos. Porém, um material semiconductor amorfo não contém somente defeitos paramagnéticos, mas também contém defeitos carregados eletricamente, não detectados por ESR. Por este motivo, recentemente tem-se optado por um método de determinação de defeitos dentro do gap que não faz distinção dos spins dos defeitos, que é através de medidas do já citado PDS.

Também foram realizadas medidas de condutividade no escuro das amostras intrínsecas e dopadas de a-Ge:H^{1,2}. As amostras intrínsecas apresentam condutividade σ à temperatura ambiente por volta de $2.5 \times 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. A partir das medidas de condutividade em função da temperatura, obtém-se uma energia de ativação E_{σ} das amostras, conforme visto no capítulo 2. Da observação do comportamento de σ e E_{σ} em função da concentração de dopantes e de medidas de *thermopower*, que indicam o portador dominante da condutividade, propôs-se um modelo^{1,2}, no qual a energia de ativação representa, aproximadamente, a diferença em energia entre a energia de Fermi E_F e a energia da borda das bandas de condução E_C (condutividade tipo-n) ou de valência E_V (condutividade tipo-p). Deste modo, é possível obter as posições do nível de Fermi em função da concentração de dopantes das amostras. Observa-se que com o aumento da concentração de dopantes a posição do nível de Fermi desloca-se em direção à borda da banda de valência (ver figura 4.4), o que vem a confirmar que as amostras de a-Ge:H estão realmente sendo dopadas tipo-p.

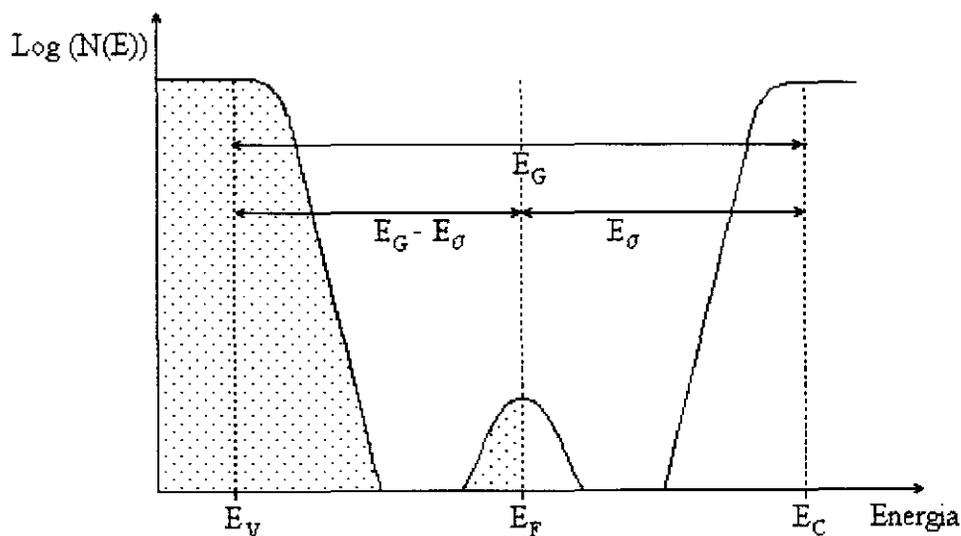


figura 4.3. Representação esquemática da densidade de estados em função da energia em um semicondutor amorfo. Através do conhecimento do gap de mobilidade E_G e da energia de ativação da condutividade E_{σ} do material, obtém-se a posição do nível de Fermi $E_F - E_V$.

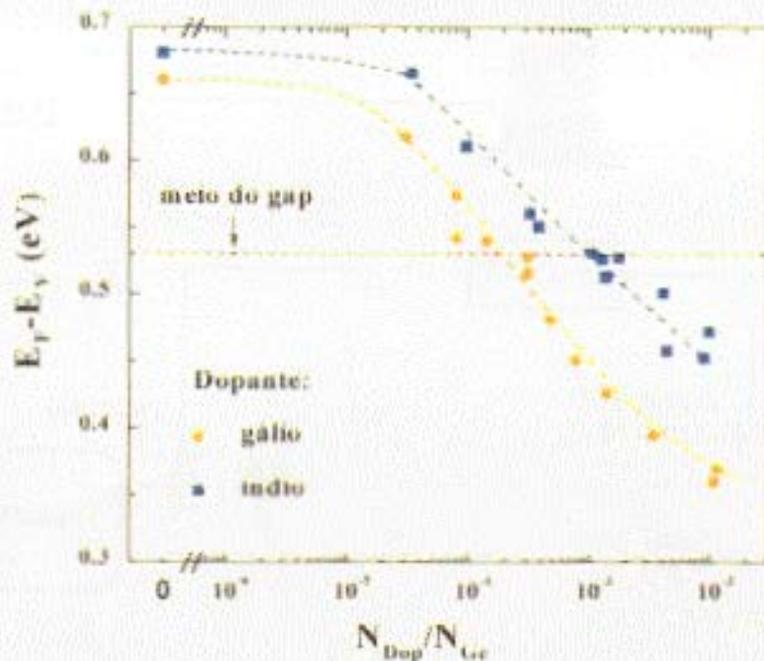


figura 4.4. Gráfico da posição do nível de Fermi $E_F - E_V$ em função da concentração de gálio e índio, em amostras de a-Ge:H dopadas, baseado na referência 5

4.3. Montagem Experimental

Na figura 4.5, vê-se o esquema do arranjo experimental utilizado nas medições de fotocondutividade secundária realizadas neste trabalho. Foram feitos dois tipos de medidas: (1) medidas da dependência da fotocorrente com a intensidade da luz incidente e (2) medidas de fotocondutividade espectral. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

Utilizou-se uma lâmpada de luz branca como fonte de luz policromática. Um monocromador, controlado pelo microcomputador via interface, foi utilizado para variar o comprimento de onda da luz incidente na amostra. A amostra foi conectada a um circuito eletrônico consistindo de uma fonte de voltagem, um pré-amplificador e um lock-in. Um chopper de frequência 13.6 Hz foi posicionado em frente à fonte de luz e utilizado como referência no lock-in, de modo a garantir a medição da fotocorrente separadamente, à parte da corrente total ($I_{total} = I_{ocircu} + I_{pc}$). Para cortar efeitos dos segundos harmônicos, posicionou-se um filtro RG950 à frente do feixe, para comprimentos de onda na região entre 900 nm e 1500 nm, e um filtro de silício na região entre 1500 nm e 1800 nm.

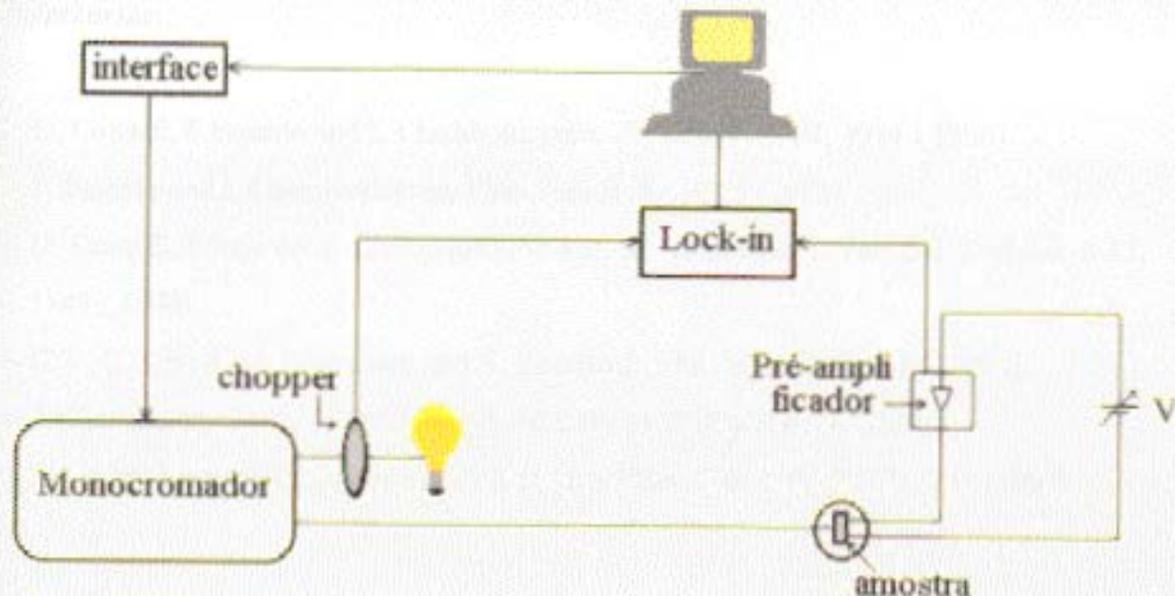


figura 4.4. Esquema do arranjo experimental para as medições de fotocondutividade nas amostras de a-Ge:H intrínsecas e dopadas.

Nas medidas de fotocorrente em função da intensidade da luz foram utilizados filtros neutros para variar a transmitância e, conseqüentemente, a intensidade luminosa incidente na amostra. Deste modo, o fluxo de fótons variou entre $2.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e $7.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, o que corresponde a um valor máximo da taxa de absorção G de $7.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. As medidas foram realizadas a energias do fóton fixas, 0.83 eV, 1.0 eV e 1.2 eV. Estas energias foram escolhidas de modo a permitir a comparação do comportamento da fotocorrente em três regiões de absorção diferentes, a região de absorção sub-gap, a região da cauda exponencial e a região de estados estendidos, respectivamente.

As medidas de fotocondutividade espectral foram realizadas na faixa de energias entre 0.68 eV e 1.38 eV, correspondentes à absorção sub-gap e a transições ópticas bem acima do gap óptico do a-Ge:H. Os valores de fotocorrente obtidos foram normalizados pelo espectro de fundo da lâmpada, obtido com um pirômetro na mesma faixa de energias das medidas de fotocondutividade.

Referências:

- 1- D. Comedi, F.Fajardo and I. Chambouleyron, Phys. Rev. B **52**, 4974 (1995)
- 2- F. Fajardo and I. Chambouleyron, Phys. Rev B **52**, 4965 (1995)
- 3- D. Comedi, F.Fajardo, I. Chambouleyron and M. Tabacnic, J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 3149 (1994)
- 4- C. F. O. Graeff, M. Stutzmann and K. Eberhard, Phil. Mag. B **69**, 387 (1994)
- 5- I. Chambouleyron, C. F. O. Graeff, A. R. Zanatta, F. Fajardo, M. Mulato, R. Campomanes, D. Comedi e F. C. Marques, Phys. Stat. Sol. (b) **192**, 241 (1995)

Capítulo 5 - Fotocondutividade em a-Ge:H dopado com gálio e índio - Resultados e Discussões

5.1. Resultados

A seguir serão apresentados os resultados das medidas de fotocorrente em função da intensidade da luz, de fotocondutividade espectral e de fotocondutividade em função da dopagem.

5.1.1. Medidas de fotocorrente em função da intensidade da luz

Na figura 5.1 observa-se o comportamento típico da fotocorrente com a variação da intensidade luminosa, encontrado nas amostras de a-Ge:H intrínsecas e nas séries dopadas com gálio e índio.

Os valores médios de γ , que indica o processo predominante de recombinação no material, conforme visto no capítulo 3, foram 0.9 para as amostras da série de índio e 0.93 para a série de gálio. As medições foram repetidas para três energias de fóton diferentes: 0.83 eV, 1.0 eV e 1.2 eV, porém nenhuma alteração significativa foi observada nos valores de γ . Na tabela 5.1 estão indicados os valores médios de γ encontrados para as amostras das séries de gálio e índio.

5.1.2. Medidas de fotocorrente espectral

A figura 5.2 mostra os espectros de fotocondutividade medidos em uma amostra de a-Ge:H intrínseca e duas outras dopadas com gálio. As franjas de interferência observadas são devidas às reflexões múltiplas que o feixe luminoso sofre dentro do filme fino. Observando a figura nota-se que a região da cauda exponencial (valores de energia do fóton abaixo de ≈ 1.2 eV, que corresponde ao gap óptico da amostra intrínseca) alarga-se com o aumento na concentração de dopantes. Este maior alargamento corresponde a um aumento da absorção nas regiões sub-gap e da cauda, em concordância com medidas de absorção por PDS anteriormente

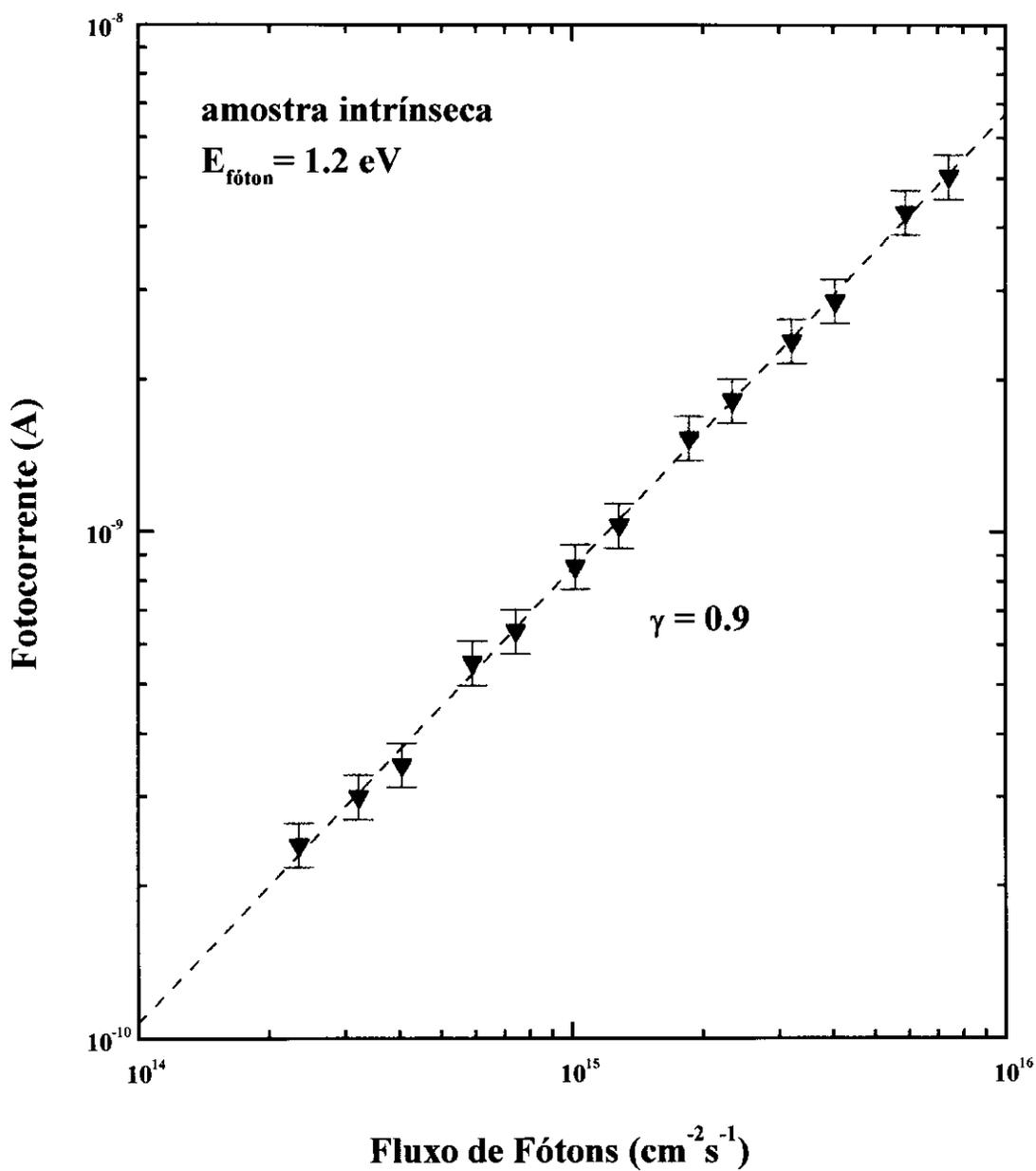


figura 5.1. Fotocorrente em função do fluxo de fótons para amostra intrínseca de a-Ge:H, à energia de fóton fixa em 1.2 eV.

$N_{\text{dop}}/ N_{\text{Ge}}$	$\gamma_{\text{médio}}$	E_0 (meV)	$\eta\mu\tau$ (cm ² V ⁻¹)
Série de Ga			
Intrínseca	0.9	67	1.27×10^{-8}
Intrínseca	0.92	64	1.65×10^{-8}
3.2×10^{-5}	---	67	8.04×10^{-9}
8.2×10^{-5}	0.92	66	1.22×10^{-9}
8.2×10^{-5}	---	67	1.27×10^{-9}
1.5×10^{-4}	0.93	69	1.22×10^{-9}
3.2×10^{-4}	0.94	80	6.26×10^{-10}
3.2×10^{-4}	---	73	2.59×10^{-9}
7.9×10^{-4}	0.94	93	2.44×10^{-9}
1.4×10^{-3}	0.94	103	2.4×10^{-9}
3.5×10^{-3}	0.94	106	1.18×10^{-9}
1.2×10^{-2}	0.93	117	8.43×10^{-10}
Série de In			
intrínseca	0.93 *	71 **	1.07×10^{-8}
9.9×10^{-5}	0.96	67	3.75×10^{-9}
3.3×10^{-4}	0.9	69	1.15×10^{-9}
1.1×10^{-3}	0.91	71	7.34×10^{-10}
1.8×10^{-3}	0.83	91	4.36×10^{-10}
4.5×10^{-3}	0.85	106	2.85×10^{-10}

Tabela 5.1. Valores encontrados de $\gamma_{\text{médio}}$, da energia de Urbach E_0 e do produto eficiência quântica-mobilidade-tempo de vida ($\eta\mu\tau$) para as amostras de a-Ge:H dopadas com gálio e índio.

* Os dados de γ para as amostras da série de índio foram determinadas pelo Dr. Fábio Fajardo e Dr. David M. Comedi através de medidas de fotocondutividade não-publicadas.

** F. Fajardo and I. Chambouleyron, Phys. Rev B **52**, 4965 (1995). Valores de E_0 obtidos através de espectros de absorção medidos por PDS.

observados nestas amostras^{1,2}.

A partir dos dados de fotocondutividade na região da cauda exponencial, é possível determinar o valor da energia de Urbach E_0 (parâmetro de desordem da rede amorfa) para as amostras. Para isto, traça-se uma reta na região de cauda exponencial do espectro, de modo que ela passe pelos seus pontos de inflexão. A inclinação desta reta é inversamente proporcional à energia de Urbach (ver figura 5.3). Os valores determinados de E_0 para a série de gálio encontram-se na tabela 5.1. Os valores de E_0 das amostras da série de índio não foram determinados neste trabalho, porém estão indicados na tabela 5.1 os valores obtidos através de espectros de absorção por PDS². Os resultados obtidos para E_0 na série de Ga podem ser comparados com os obtidos anteriormente nas mesmas amostras a partir de medidas de absorção por PDS¹ (ver figura 5.4). Nota-se que existe uma concordância considerável entre os dados obtidos por fotocondutividade e por PDS, a menos da amostra mais dopada com gálio, que apresenta cauda mais alargada, o que aumenta a dificuldade na determinação da reta tangente à cauda.

5.1.3. Produto $\eta\mu\tau$ em função da posição do nível de Fermi

Todos os espectros de fotocondutividade saturam ao atingirem a região de energia do fóton acima de aproximadamente 1.2 eV. Para evitar a região da cauda de absorção e as franjas de interferência, escolheu-se a energia do fóton de 1.3 eV (bem acima do gap óptico, que é em torno de 1.2 eV) para fazer uma comparação do produto $\eta\mu\tau$ (eficiência quântica-mobilidade-tempo de vida) obtido para os diferentes filmes finos de a-Ge:H dopados com gálio e índio. Os resultados obtidos para as amostras não-dopadas são: $\eta\mu\tau \approx 1.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$ (série de Ga) e $\eta\mu\tau \approx 1.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$ (série de In), E_0 em torno de 64 meV (série de Ga) e 71 meV (série de In) e densidade total de defeitos $N_D \approx 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (1,2). Estes valores podem ser comparados com os reportados na literatura. Turner et al.³ obtiveram $\eta\mu\tau \approx 3.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$ em amostras de a-Ge:H intrínsecas depositadas por *glow-discharge* catódicas, que apresentam energia de Urbach $E_0 \approx 51 \text{ meV}$, e densidade total de defeitos $N_D \approx 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, determinada através de medidas de ESR (*electron spin resonance*). Por outro lado, as amostras de a-Ge:H depositadas por *glow-discharge* anódicas possuem uma densidade de defeitos profundos maior e uma borda de absorção larga, $N_D \approx 6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $E_0 \approx 89 \text{ meV}$, respectivamente³. Como seria de se esperar,

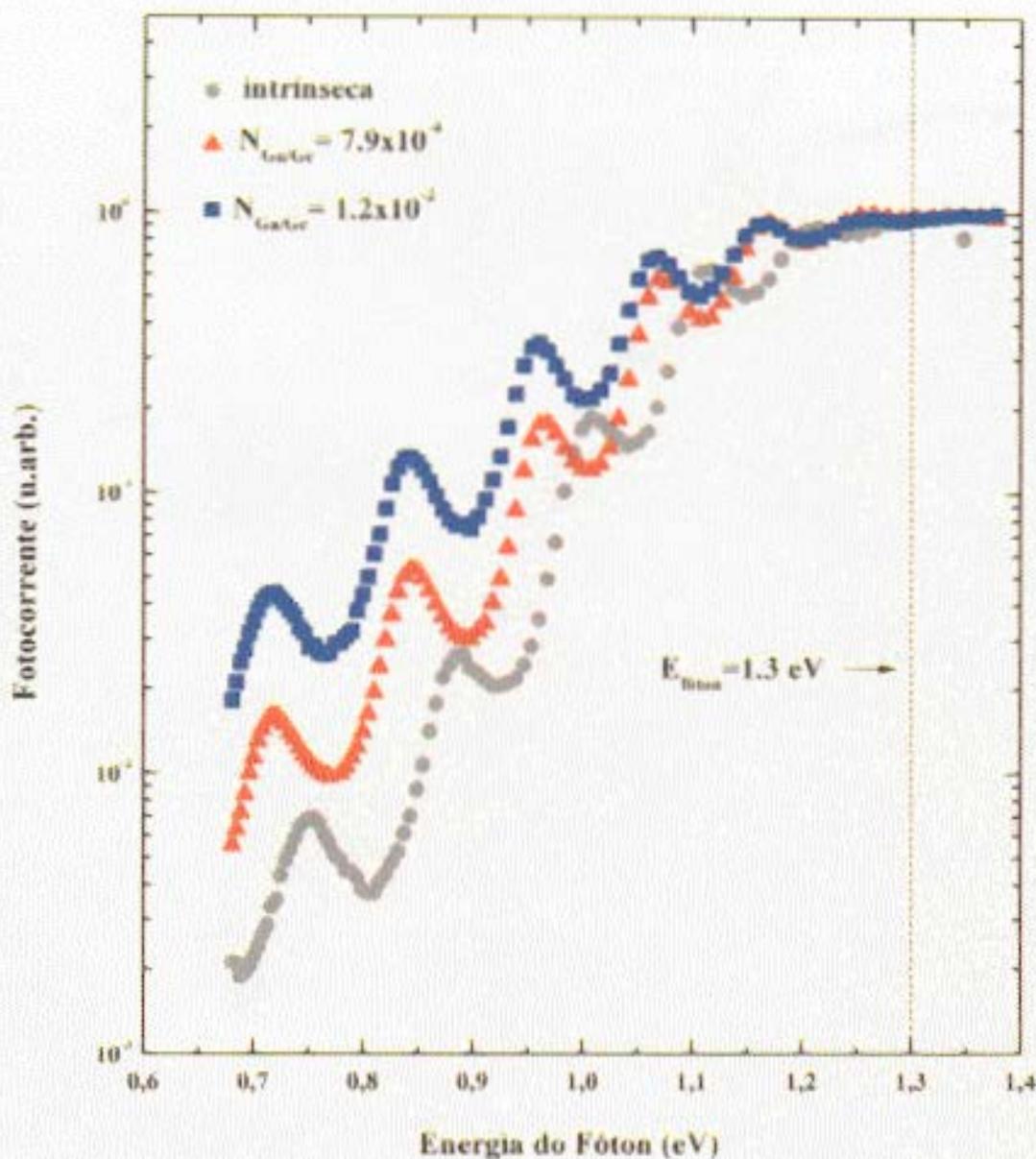


figura 5.2. Fotocorrente em função da energia do fóton para amostras de a-Ge:H intrínseca e dopadas com Ga.

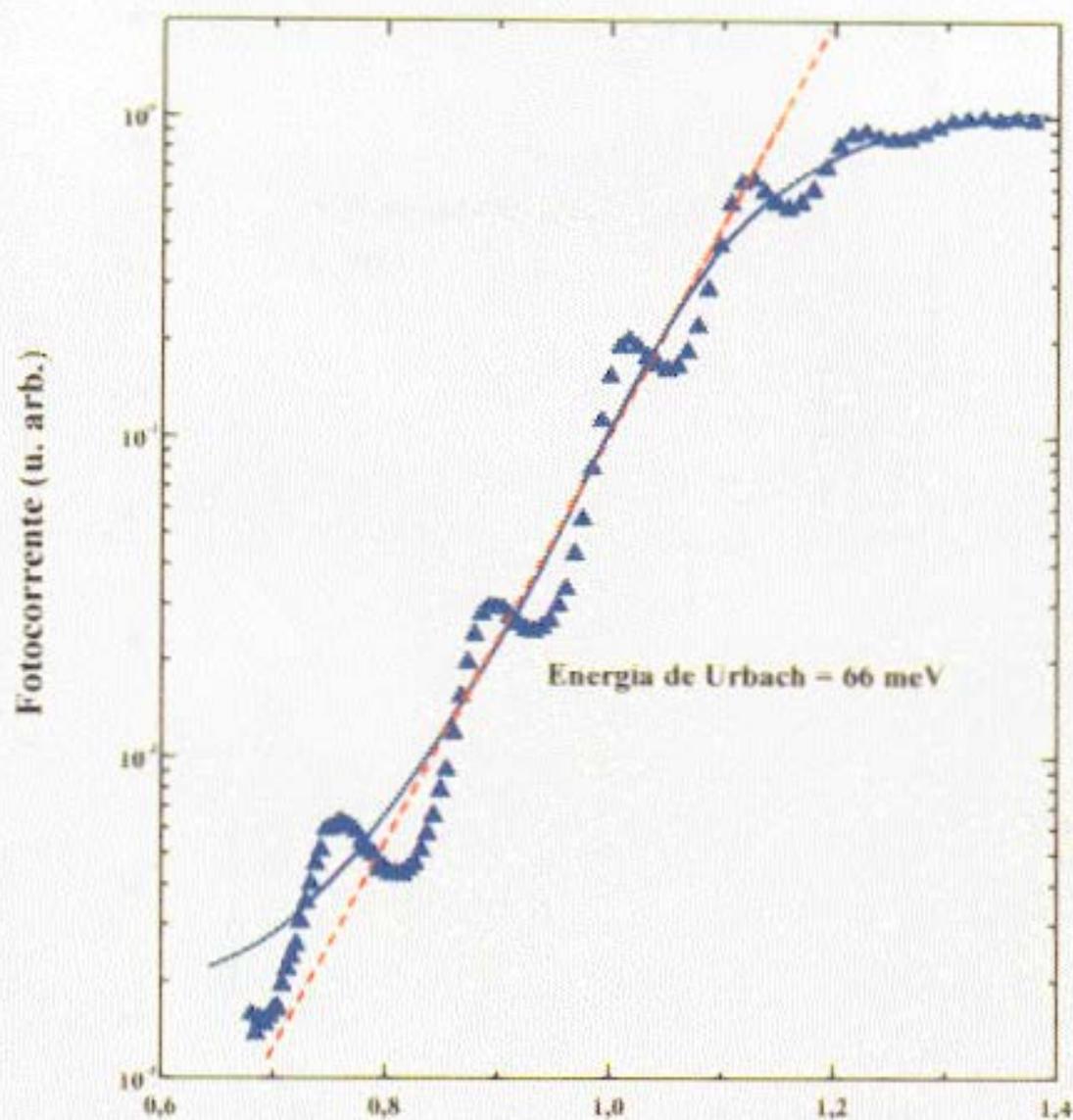


figura 5.3. Espectro de fotocondutividade de uma amostra de a-Ge:H dopada com gálio ($N_{Ga}/N_{Ge} = 8.2 \times 10^{-3}$). A energia de Urbach é determinada a partir da inclinação da reta que passa pelos pontos de inflexão da região da cauda exponencial.

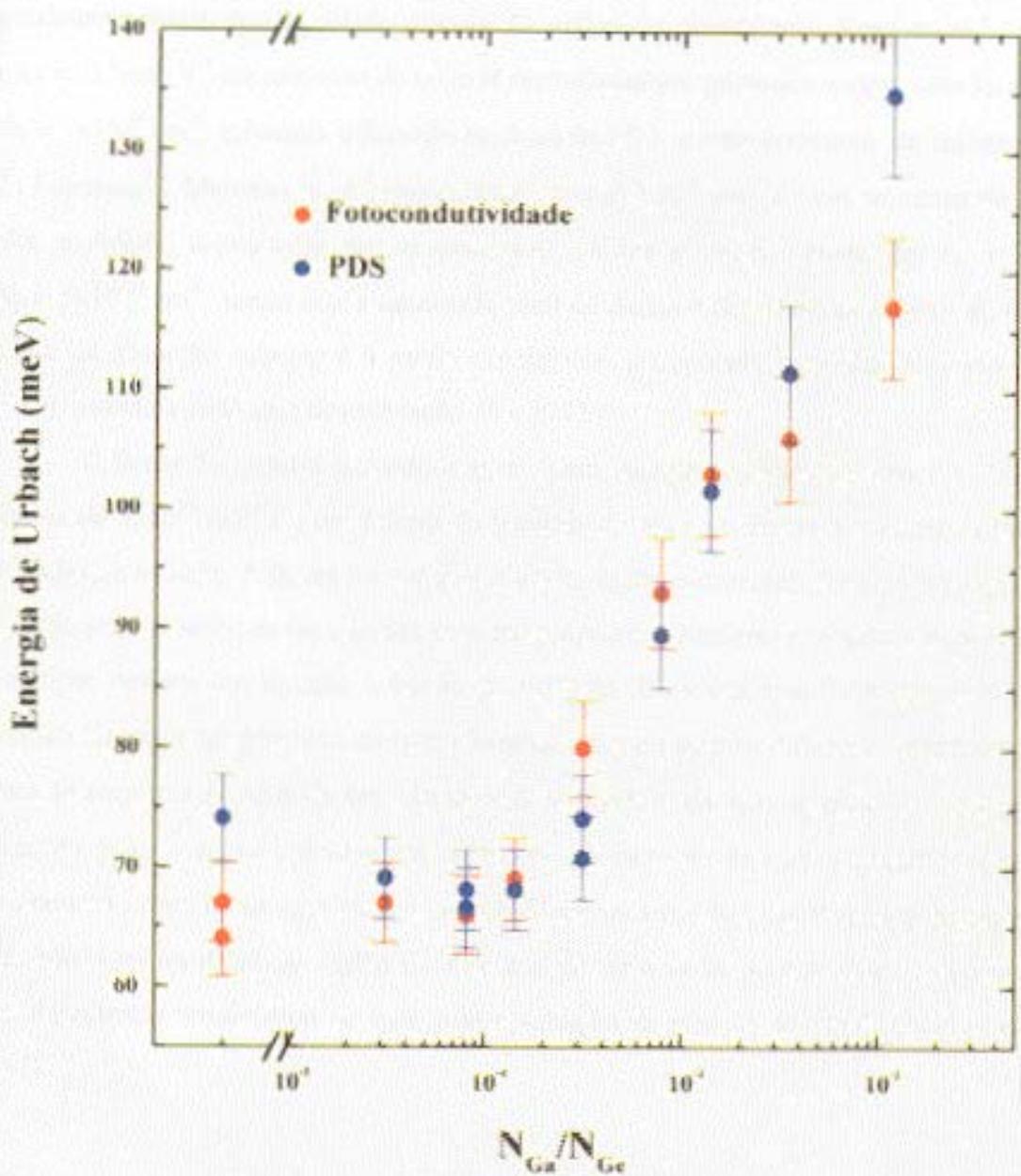


figura 5.4. Comparação dos valores da energia de Urbach calculados através de medidas de fotocondutividade e PDS para amostras de a-Ge:H dopadas com Ga.

estas últimas apresentam $\eta\mu\tau \approx 2.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$ muito menor. Aqui é importante relembrar, conforme já salientado no capítulo anterior, que em nossas amostras N_D foi medida utilizando uma técnica diversa (PDS), que leva em conta não somente os defeitos paramagnéticos, como no caso de ESR, como também os defeitos carregados, levando a uma densidade de defeitos total geralmente maior que a obtida através de dados de ressonância. Karg et al.⁴ reportaram $\eta\mu\tau \approx 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$ em amostras de a-Ge:H depositadas por *glow-discharge*, com $E_0 \approx 52 \text{ meV}$ e $N_D \approx 9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, calculada utilizando medidas de PDS e uma constante de calibração retirada da literatura⁵. Marcano et al.⁶ encontraram $\eta\mu\tau \approx 7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$ em amostras de a-Ge:H de alta qualidade, depositadas por *rf-sputtering*. Estas amostras apresentam $E_0 \approx 52 \text{ meV}$ e $N_D \approx 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, sendo que a densidade total de defeitos foi estimada a partir da área entre a curva de absorção sub-gap e a cauda exponencial extrapolada para absorção zero (dados de PDS), usando a constante de calibração do a-Si:H.

A figura 5.5 mostra o produto $\eta\mu\tau$, para energia de fóton fixa em 1.3 eV e fluxo de fótons de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, em função da posição do nível de Fermi em amostras intrínsecas e dopadas de a-Ge:H. A figura foi dividida em três regiões diferentes. Na região I o produto $\eta\mu\tau$ medido para as séries de Ga e In decresce em proporções similares à medida em que a energia de Fermi se desloca em direção à banda de valência. Uma vez que E_F atinge o meio do gap (região II), o comportamento de $\eta\mu\tau$ diferencia-se para os dois diferentes elementos dopantes. Para as amostras da série de Ga, observa-se um mínimo em $\eta\mu\tau$ quando E_F está próximo ao meio do gap. A este comportamento segue-se um aumento de $\eta\mu\tau$ na região II, seguido por um novo decréscimo de $\eta\mu\tau$ para as duas últimas amostras de a-Ge:H mais dopadas da série de Ga, conforme mostrado na região III. No caso da série de In, ao contrário, o que se observa é um decréscimo monotônico de $\eta\mu\tau$ com a variação da posição do nível de Fermi nas regiões I e II.

5.2. Discussões

5.2.1. Fotocorrente em função da intensidade da luz

Conforme visto no capítulo 3, o modelo de Rose diz que existe uma dependência da fotocorrente com o fluxo de fótons incidente, do tipo $I_{pc} \propto G^\gamma$, onde $0.5 < \gamma < 1$. O valor de

$\gamma = 0.5$ corresponde à recombinação direta do excesso de portadores (processo bimolecular), enquanto $\gamma = 1$ corresponde à recombinação via centros de recombinação dentro do gap (processo monomolecular). Este modelo tem sido frequentemente utilizado para descrever a dependência da fotocondutividade em função da intensidade da luz em a-Si:H. Por outro lado, no caso do a-Ge:H, o pseudogap é significativamente menor (cerca de 1.1 eV a ser comparado com 1.7 eV no a-Si:H), e a densidade de defeitos profundos dentro do pseudogap é aproximadamente duas ordens de grandeza maior. Portanto, em condições de iluminação do estado estacionário, aplica-se a situação de quase-equilíbrio na qual a fotocondutividade σ_{pc} é muito menor do que a condutividade no escuro σ_{dark} ($\sigma_{pc} \approx 10^{-3} \sigma_{dark}$ neste caso). Assume-se, então, que está se utilizando uma baixa taxa de injeção de portadores, sendo que a densidade de portadores opticamente injetados é bem menor do que a densidade de portadores no escuro. Nesta situação, espera-se uma recombinação do tipo monomolecular, com $\gamma = 1$ e realmente obteve-se valores de γ entre 0.81 e 0.94 para amostras intrínsecas e dopadas de a-Ge:H. Este resultado é consistente com valores de γ entre 0.8 e 0.9 medidos por Le Comber e Spear à temperatura ambiente e baixa taxa de injeção em amostras de silício amorfo dopadas com boro⁷ e também valores de γ em torno de 1 observados por Dersch et al. também em a-Si:H⁸.

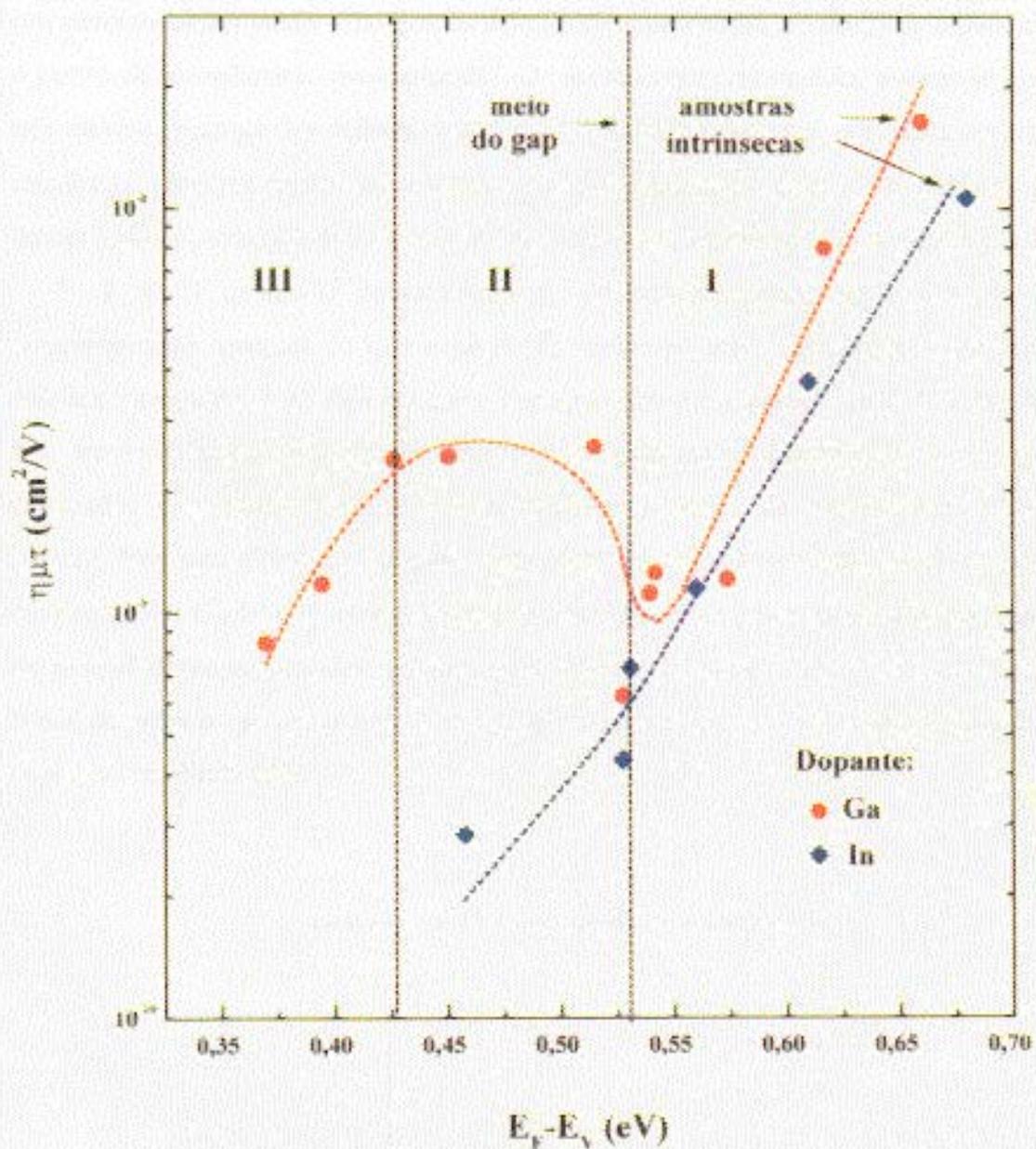


figura 5.5. Produto $\eta\mu\tau$ em função da posição do nível de Fermi $E_f - E_v$ em amostras de a-Ge:H dopadas com Ga e In.

5.2.2. Modelo de Defeitos Padrão

As considerações acima levam à proposta de uma interpretação da variação observada em $\eta\mu\tau$ com a dopagem em amostras de a-Ge:H, baseada em um modelo de defeitos “padrão” (ou *standard defect model*), no qual os defeitos de coordenação, ou *dangling bonds*, constituem o centro de recombinação predominante⁹. De acordo com este modelo, assume-se que existem três estados de carga dos defeitos: estados D^0 , ou defeitos neutros, ocupados por um elétron; estados D^- (defeitos negativos) ocupados por dois elétrons; e estados D^+ (defeitos positivos) desocupados. A soma das três densidades de defeitos é a densidade total de defeitos N_D .

Tanto D^+ quanto D^- apresentam seção de choque para captura de elétrons e buracos, respectivamente, maiores do que o nível D^0 , devido ao efeito da atração Coulombiana para defeitos carregados. À medida em que a dopagem tipo-p acontece, o nível de Fermi se desloca em direção à banda de valência, levando a uma ocupação diferente da fração de defeitos carregados, e conseqüentemente a uma variação do tempo de recombinação de elétrons e buracos. Para uma discussão dos dados experimentais, calculou-se neste trabalho a dependência das densidades D^0 , D^+ e D^- com a energia de Fermi E_F . Para proceder aos cálculos nas amostras de a-Ge:H dopadas, considerou-se um nível discreto D^0 posicionado a 0.56 eV da borda da banda de valência, e uma energia de correlação positiva $U_{\text{eff}} = 0.1$ eV para o defeito duplamente ocupado (ver figura 5.6).

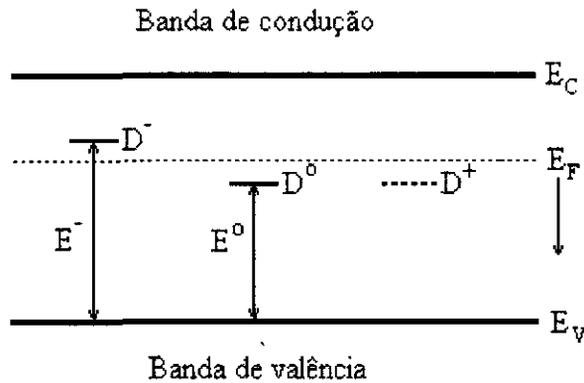


figura 5.6. Níveis de energia dos estados de carga dos defeitos D^0 , D^+ e D^- no modelo de defeitos “padrão”. A energia de correlação é dada pela diferença $E^- - E^0$, em relação à borda da banda de valência.

Nas figuras 5.7 e 5.8 são apresentadas as variações das densidades dos estados de carga dos defeitos com E_F para as séries de gálio e índio. As frações de defeitos carregados para diferentes E_F 's são calculadas através de um fator exponencial. Estas escolhas baseiam-se em valores sugeridos por Stutzmann et al.¹⁰ e também por Comedi et al.¹, os quais estão em concordância com medidas de ESR e de absorção óptica. Também assume-se que as energias dos níveis de defeitos não sofrem variação significativa com o deslocamento da energia de Fermi causado pela dopagem ativa. A densidade de defeitos total N_D é estimada a partir do coeficiente de absorção $\alpha(0.7 \text{ eV})$ e de uma constante de calibração proposta por Graeff et al.¹¹ para amostras de a-Ge:H intrínsecas. Espera-se que o fato de se utilizar aqui a mesma constante de calibração para estimar N_D tanto em amostras intrínsecas, como em amostras dopadas, não introduza erros significantes, de acordo com o observado por Comedi et al.¹ em amostras de a-Ge:H dopadas com Ga, a partir da comparação de $\alpha(0.7 \text{ eV})$ e da densidade volumétrica relativa de defeitos, calculada utilizando um método descrito por Cody¹² para ajustar a curva de absorção total.

Serão discutidos agora, separadamente, os resultados obtidos em amostras de a-Ge:H dopadas com Ga e In.

A. Amostras de a-Ge:H dopado com gálio

1. Região I

A figura 5.7 mostra a densidade total de defeitos medida nas amostras¹ e os resultados da utilização do modelo de densidades de defeitos carregadas no caso de dopagem com gálio e índio. Para o caso da amostra intrínseca da série de Ga, a densidade total de defeitos, que é a soma dos defeitos neutros e carregados, é dominada pelos estados D^0 e, em menor escala, pelos estados D^- . A densidade de estados D^+ é mais de uma ordem de grandeza menor do que os estados D^0 . Kusian et al.¹³ encontraram que, em amostras intrínsecas de a-Ge:H, $(\mu\tau)_n$ é cerca de 100 vezes maior do que $(\mu\tau)_p$. Foi observado um resultado similar em amostras de a-Si:H não-dopadas¹⁴. O produto $\eta\mu\tau$ medido, conforme visto no capítulo 3, é a soma das contribuições do excesso de elétrons e buracos, e nesta região é então dominado por elétrons.

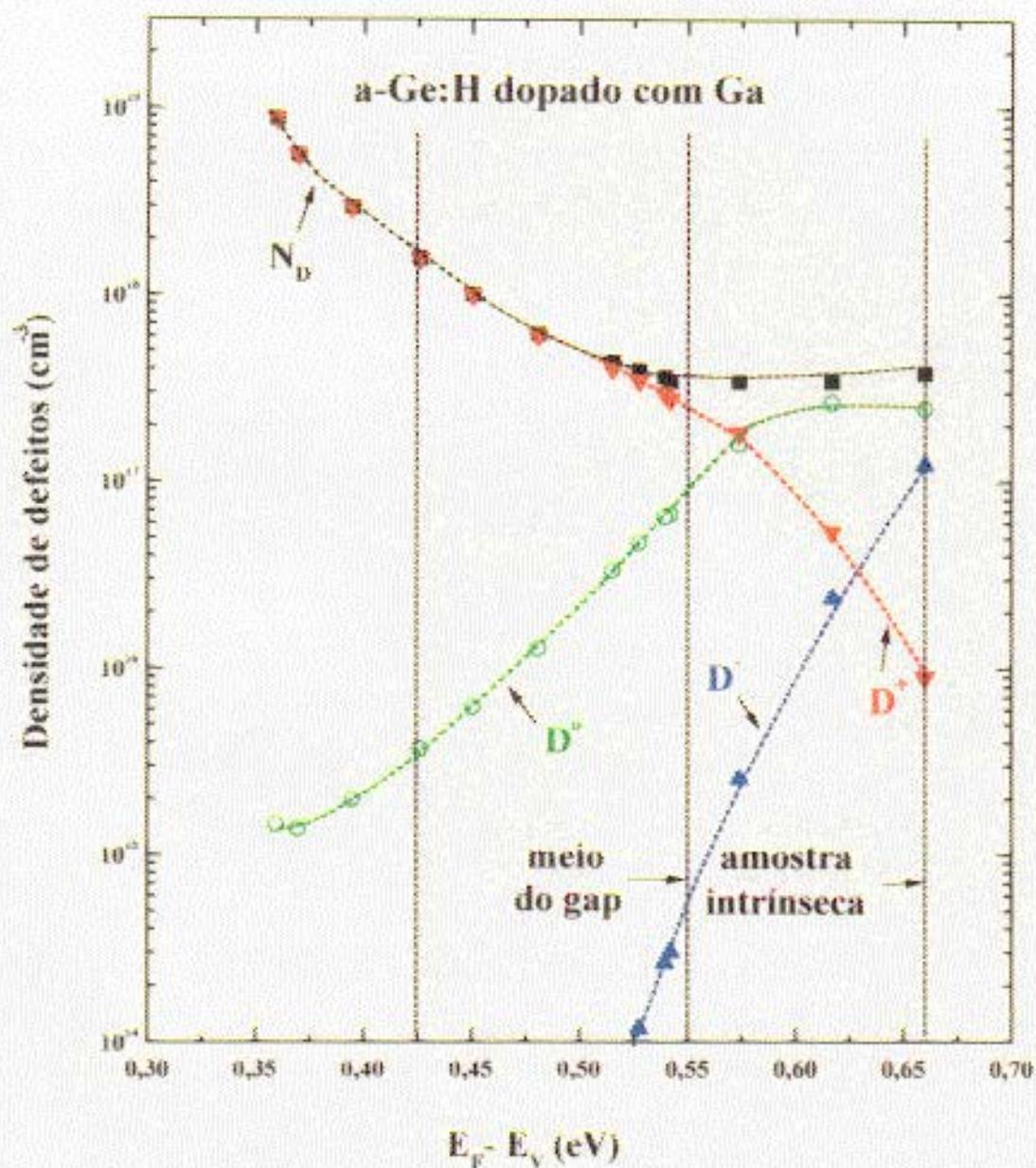


figura 5.7 Variação das densidades de defeito total e carregadas (N_D , D^+ , D e D^-) em função da posição do nível de Fermi $E_F - E_V$ para a série de Ga.

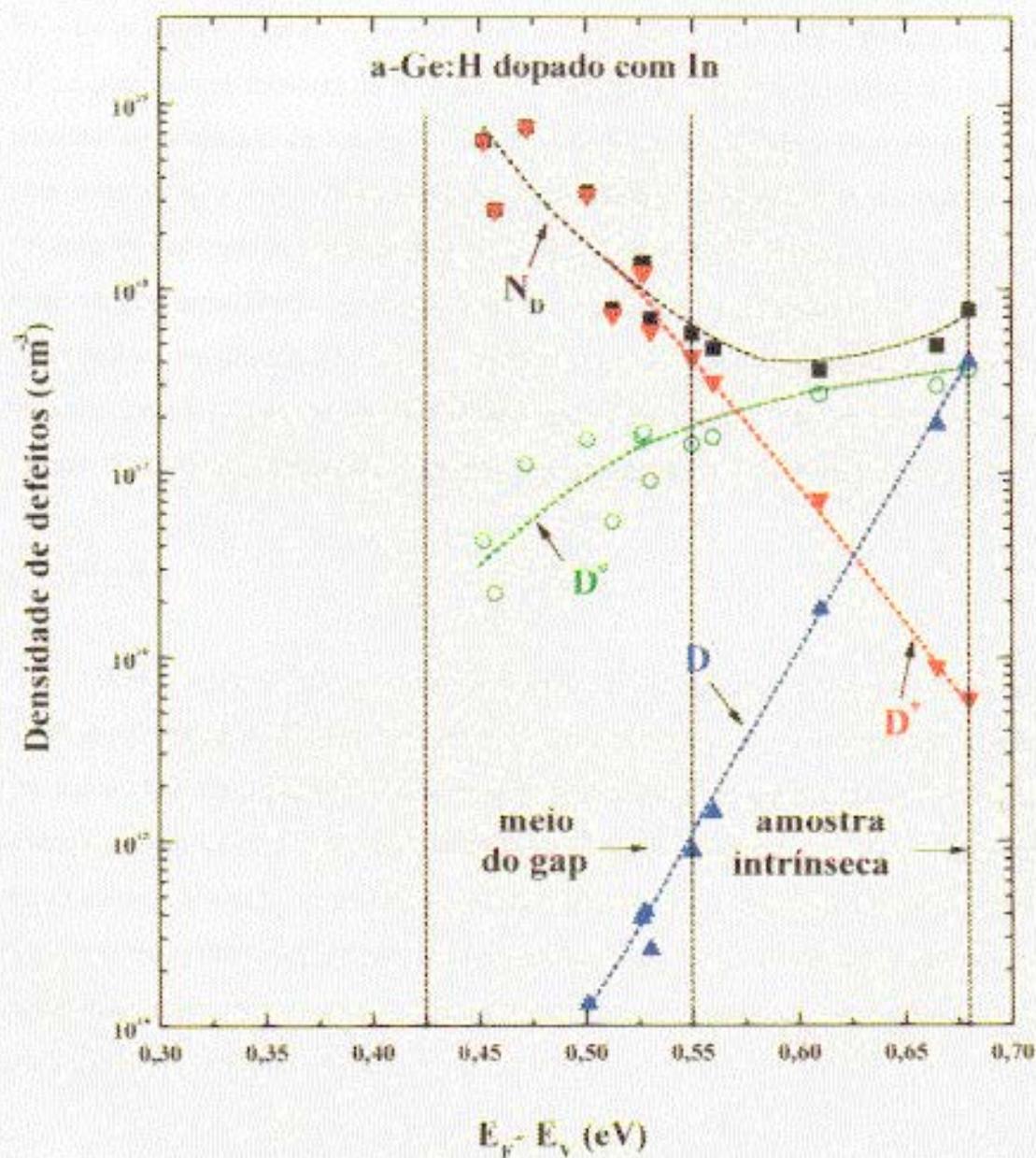


figura 5.8 Variação das densidades de defeito total e carregadas (N_D , D^0 , D e D^+) em função da posição do nível de Fermi $E_f - E_v$ para a série de In.

À medida em que a concentração de gálio aumenta na região I, a fração de estados de defeitos carregados ocupados altera-se. Observa-se que D^- decresce cerca de três ordens de grandeza nesta região, enquanto D^+ aumenta cerca de uma ordem de grandeza e meia. Os estados D^0 permanecem aproximadamente constantes e começam a decrescer vagarosamente a partir de $E_F - E_V \approx 0.6$ eV. Em $E_F - E_V \approx 0.55$ eV a densidade de estados D^+ passa a ser maior do que D^0 , e para valores menores de $E_F - E_V$ os primeiros dominam a densidade de defeitos total. O aumento na densidade de estados D^+ leva a uma forte redução do tempo de vida dos elétrons, pois estes estados armadilham elétrons eficientemente, e esta é a razão para a redução do produto $\eta\mu\tau$ observado na região I da figura 5.5. Para o caso dos buracos, ocorre o oposto, pois estes não são armadilhados por estados D^+ , e a redução dos estados D^- e D^0 , à medida em que E_F se desloca em direção à banda de valência, leva a um aumento gradual do tempo de vida dos buracos. Uma interpretação similar foi dada por Yang et al.¹⁴ para explicar a presença de um mínimo do produto $\mu\tau$ observado em amostras de a-Si:H e a-SiGe:H dopadas com boro.

2. Região II

Nesta região, a densidade total de defeitos é dominada por estados D^+ (ver figura 5.7). A densidade de estados D^0 sofre uma queda de aproximadamente uma ordem de grandeza, sendo que a densidade de estados D^- é praticamente desprezível. Em consequência desta configuração, o tempo de vida dos elétrons continua decrescendo, paralelamente ao aumento do tempo de vida dos buracos. Portanto, a contribuição dos buracos para o produto $\eta\mu\tau$ total, que aumenta continuamente com a dopagem tipo-p, é dominante ao longo desta região. Esta é a razão do aumento do produto $\eta\mu\tau$ com o decréscimo de $E_F - E_V$, observado na região II da figura 5.5, para as amostras da série de Ga.

3. Região III

O decaimento do produto $\eta\mu\tau$ para amostras com os níveis de dopagem de Ga mais altos não é explicado pelo modelo simples discutido acima. Na região III as densidades de defeitos D^- e D^0 são pequenas comparadas à densidade de estados D^+ (ver figura 5.7). Deste modo, a redução contínua de D^- e D^0 induzida pela dopagem, deve ter um efeito pequeno no tempo de

vida dos buracos, e seria de se esperar que o produto $\eta\mu\tau$ apresentasse uma saturação para decréscimos maiores de $E_F - E_V$. No entanto, como se pode notar na figura 5.7, a densidade total de defeitos N_D aumenta consideravelmente nesta região. Este comportamento é acompanhado por um aumento da energia de Urbach, de acordo com o observado através de medidas de PDS e fotocondutividade espectral (seção anterior). Este fato indica, de acordo com o modelo de Rose, que a densidade de armadilhas (ou *traps*) e de centros de recombinação deve estar aumentando com o aumento da dopagem. Portanto, uma possível explicação para o decréscimo do produto $\eta\mu\tau$ na região III seria o aumento da recombinação elétron-buraco nos centros de recombinação adicionado à redução da mobilidade μ_p causada pelo aumento dos processos de armadilhamento e espalhamento, relacionados à crescente desordem e conteúdo de impurezas. Este comportamento não foi encontrado por Kusian et al.¹³ em amostras de a-Ge:H dopadas com boro, sendo que seus dados mostram uma saturação do produto $\eta\mu\tau$ com o decréscimo de $E_F - E_V$. O comportamento diferenciado para amostras intensamente dopadas deve advir das características diversas dos átomos de Ga e In, quando comparados ao boro.

B. Amostras de a-Ge:H dopado com índio

Diferentemente do comportamento oscilatório de $\eta\mu\tau$ observado nas amostras de série de Ga, o produto $\eta\mu\tau$ nas amostras da série de In apresenta um decréscimo contínuo com o decréscimo de $E_F - E_V$. As diferenças marcantes nos comportamentos de $\eta\mu\tau$ das séries de Ga e In podem ser compreendidas através da examinação das diferentes densidades de estados de defeitos exibidas pelos filmes dopados com In em função de E_F .

Da comparação das figuras 5.7 e 5.8 nota-se que o comportamento de N_D , D^+ , D^- e D^0 com o decréscimo de $E_F - E_V$ é similar para as amostras das séries de Ga e In dentro da região I, na qual N_D é aproximadamente constante. Este fato está em correlação com o comportamento similar do produto $\eta\mu\tau$ apresentado por ambas as séries de amostras nesta região (ver figura 5.5). Portanto, é muito provável que a origem do decréscimo de $\eta\mu\tau$ seja a mesma, isto é, um forte decréscimo do tempo de vida do elétron devido ao aumento da densidade de centros D^+ .

À medida em que $E_F - E_V$ se aproxima da região II, N_D começa a aumentar com o decréscimo de $E_F - E_V$, tanto para a série de Ga como para a série de In. No entanto, os valores obtidos para a série de In aumentam de maneira significativamente mais rápida, conforme já

observado por Comedi et al.^{15,16}. Portanto, as amostras da série de In da região II apresentam maiores densidades de defeitos (para todos os estados de carga) do que as amostras da série de Ga. Deste modo, uma razão possível para o decréscimo constante do produto $\eta\mu\tau$ nesta região no caso da série de In, em contraste com o observado na série de Ga, é o aumento da recombinação através dos defeitos de coordenação D^0 e D^- em amostras de a-Ge:H dopadas com In, o que impede que a contribuição dos buracos no produto $\eta\mu\tau$ seja claramente detectada. Esta hipótese pode ser testada notando-se que as amostras dopadas com In da região II possuem valores de $D^0 + D^-$ maiores do que os encontrados na série de Ga na mesma região, de um fator que varia entre 2 e 8 (ver figuras 5.7 e 5.8). Portanto, o correspondente tempo de vida dos buracos na série de In deveria ser menor por aproximadamente a mesma quantidade, pois espera-se que τ seja inversamente proporcional à densidade de defeitos¹⁷. E é exatamente esta a situação observada no experimento (figura 5.5), que mostra que os produtos $\eta\mu\tau$ nas amostras da série de In dentro da região II são menores do que no caso das amostras da série de Ga por um fator que varia entre 2 e 10 com o decréscimo de $E_F - E_V$.

Paralelamente a estas considerações, como se observa na figura 5.8, não é possível, com dopagem com In, obter amostras com valores de $E_F - E_V$ menores que 0.45 eV. Em outras palavras, a energia de Fermi fica fixada aproximadamente neste nível de energia. Notavelmente, as medidas de condutividade no escuro indicam que em concentrações de impurezas por volta de 1% atômico (que correspondem a $E_F - E_V \approx 0.45$ eV), um mecanismo de condutividade do tipo metálico domina o transporte. Este comportamento foi atribuído por Fajardo et al.² ao surgimento de níveis eletrônicos profundos relacionados ao In, produzidos por átomos de In coordenados octaedricamente com seis vizinhos de Ge e situados no centro de divacâncias de Ge relaxadas, tal como no In metálico. Estes centros poderiam existir também para concentrações de In menores do que 1% e atuar como centros de recombinação adicionais, contribuindo, assim, para a diminuição da contribuição dos buracos na fotocondutividade, no caso das amostras de a-Ge:H dopadas com In.

Referências:

- 1- D. Comedi, F.Fajardo and I. Chambouleyron, Phys. Rev. B **52**, 4974 (1995)
- 2- F. Fajardo and I. Chambouleyron, Phys. Rev B **52**, 4965 (1995)
- 3- W. A. Turner , S. J. Jones, D. Pang , B. F. Bateman, J. H. Chen , Y.-M. Li, F. C. Marques, A. E. Wetsel, P. Wickbold and W. Paul, J. Appl. Phys. **67**, 7430 (1990)
- 4- F. H. Karg, H. Bohm and K. Pierz, J. Non-Cryst. Solids **114**, 477 (1989)
- 5- A.Skumanich, N. Amer , J. Non-Cryst. Solids **59&60**, 249 (1983)
- 6- G. Marcano, A. R. Zanatta and I. Chambouleyron, J. Appl. Phys. **75** (9), 4662 (1994)
- 7- P. G. LeComber and W. E. Spear, em *Topics of Applied Physics* **36**, 251 ,editado por M.H.Brodsky (Springer, NY,1986)
- 8- H. Dersch, L. Schweitzer e J. Stuke, Phys. Rev B **28**, 4678 (1983)
- 9- R. H. Bube and D. Redfield, J. Appl. Phys. **66**, 3074 (1989)
- 10- M. Stutzmann, J. Stuke and H. Dersch, Phys. Stat. Sol. B **115**, 141 (1983)
- 11- C. F. O. Graeff, M. Stutzmann and K. Eberhard, Phil. Mag. B **69**, 387 (1994)
- 12- D. Cody, in *Semiconductors and Semimetals B*, vol. 21 , editado por J. I. Pankove (Academic Press, NY,1984)
- 13- W. Kusian, H. Pfeleiderer and E. Gunzel, J. Non-Cryst. Solids **137&138**, 813 (1991)
- 14- L. Yang, A. Catalano, R. R. Arya, M. S. Bennet and I. Balberg, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **49**, 563 (1989)
- 15- D. Comedi and I. Chambouleyron, Appl. Phys. Lett. **69**, 1737 (1996)
- 16- D. Comedi, F. Fajardo and I. Chambouleyron, J. Non-Cryst. Solids **198-200**, 399 (1996)
- 17- A. Rose, *Concepts in PC and Allied Problems* (Krieger, Huntington, NY, 1978)

Capítulo 6 - Conclusões

Nesta dissertação foram apresentados os resultados do estudo da fotocondutividade secundária, à temperatura ambiente, de filmes finos de a-Ge:H dopados com gálio e índio, elementos da Coluna III da Tabela Periódica. As amostras tratadas foram depositadas pela técnica de *rf-sputtering*, em uma atmosfera de Ar e H₂ e utilizando fontes sólidas de germânio cristalino, gálio e índio.

Foram discutidos os resultados das medições de fotocorrente em função da intensidade da luz, fotocondutividade espectral, bem como os efeitos da dopagem com Ga e In no produto eficiência quântica-mobilidade-tempo de vida dos portadores em excesso. Observou-se que a cinética de recombinação das amostras é dominada por um processo monomolecular, como seria de se esperar a temperaturas acima de 100 K, uma densidade de estados localizados de defeitos profundos consideravelmente alta, e uma intensidade de iluminação relativamente baixa. A partir das medidas de fotocondutividade espectral, observou-se um aumento da desordem com o aumento da concentração de dopantes, confirmando o comportamento anteriormente observado através de medidas de absorção por *Photothermal Deflection Spectroscopy*. As amostras de a-Ge:H dopadas com Ga e In apresentaram dependência da fotocondutividade com a energia de Fermi similar para posições do nível de Fermi acima do meio do gap, porém diferiram consideravelmente para energias de Fermi abaixo do meio do gap. Um comportamento não-monotônico da fotocondutividade com E_F foi encontrado na série de gálio, enquanto que na série de índio a fotocondutividade apresenta um decréscimo contínuo com o deslocamento de E_F em direção à borda da banda de valência, induzido pela dopagem. Estes resultados foram interpretados com base no Modelo de Defeitos Padrão, no qual a variação na ocupação dos estados de carga dos defeitos, assim como a densidade total de defeitos, produzidos pela variação da posição do nível de Fermi, afeta a dinâmica de recombinação dos portadores. Observou-se também um decréscimo significativo da fotocondutividade, induzido por densidades de defeitos acima de $N_D \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, devido, provavelmente, ao forte decréscimo da mobilidade dos buracos e também ao aumento do número total de centros de recombinação.