

Este exemplar corresponde à redação final da
tese defendida pelo aluno Francisco das Chagas
Marques e aprovada pela comissão julgadora
10 Fevereiro 1989

Francis Marques

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E OPTOELETRÔNICAS DE LIGAS
AMORFAS DE GERMANIO

Francisco das Chagas Marques

Orientador: Ivan Chambouleyron

Tese apresentada no Instituto de
Física Gleb Wataghin, Universidade
Estadual de Campinas - UNICAMP -
para a obtenção do título de doutor
em Física

Janeiro de 1989

CLASSIF.

AUTOR.

V. EX.

TOMBO BCI/ 10318

I. FÍSICA - UNICAMP

n.º c. + UNICAMP P/D

n.º autor. M 348 P

ed. v. ax.

n.º tombo. TD 736

CM 000 300 207

Este trabalho de tese deu suporte científico total ou parcial às seguintes publicações e trabalhos em fase de publicação:

Vibrational Properties of non-stoichiometric amorphous germanium nitride compounds, F. C. Marques, J. A. Sanjurjo, I. Chambouleyron, and P. A. B. Schulz, in Current Topics on Semiconductor Physics, Ed. O. Hipólito, G. Marques, and A. Fazzio, World Scientific Pub., Singapore, 233 (1988);

Optical and electronics properties of hydrogenated silicon-germanium alloys, F. C. Marques, I. Chambouleyron, J. H. Dias da Silva and W. Losch, in Current Topics on Semiconductor Physics, Ed. O. Hipólito, G. Marques, and A. Fazzio, World Scientific Pub., Singapore, 168 (1988);

Optical properties of off-stoichiometric germanium nitride compounds ($\alpha\text{-GeN}_x$), I. E. Chambouleyron, F. C. Marques, J. Cisneros, F. Alvarez, S. Moehlecke, W. Losch, and I. Pereira, 11th ICALS, Rome, Italy, 1985; J. Non-Cryst. Solids, 77/78, 1309 (1985);

Structure and composition of amorphous Ge-Sn thin films, I. Chambouleyron, F. C. Marques, J. P. de Souza, and I. J. Baumvol, J. Appl. Phys., 63, 5596 (1988);

Semiconductor properties of $\alpha\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{:H}$ thin films, I. Chambouleyron, and F. C. Marques, 1988 MRS Symposium Proceedings on Amorphous Silicon Technology, Reno, Nv., USA, v. 118, 685 (1988);

Use of hydrogenation in the study of the properties of amorphous germanium-tin alloys, I. Chambouleyron, and F. C. Marques J. Appl. Phys. (a ser publicado em fevereiro de 1989);

EXAFS study of amorphous germanium-nitrogen alloys, F. Boscherini, A. Filipponi, S. Pascarelli, F. Evangelisti, S. Mobilio, F. C. Marques, and I. Chambouleyron, 5th Int. Conf. on X-Ray Absorption Fine Structure, Seattle, WA, 1988 (no prelo);

Vibrational properties of amorphous Si-N and Ge-N Alloys, R. A. Barrio, A. S. Carriço, F. C. Marques, J. Sanjurjo and I. Chambouleyron, J. Phys. C, (no prelo);

Short range order in amorphous germanium-nitrogen alloys studied by EXAFS Spectroscopy, F. Boscherini, A. Filipponi, S. Pascarelli, F. Evangelisti, S. Mobilio, F. C. Marques, and I. Chambouleyron, Phys. Rev. B. (aceito);

Mössbauer study of hydrogenated amorphous germanium-tin film alloys, I. Chambouleyron, F. C. Marques, P. H. Dionisio, and I. J. R. Baumvol, J. Appl. Phys. (aceito);

Propriedades ópticas e eletrônicas de nitreto de germânio amorfo não estequiométrico, F. C. Marques, I. E. Chambouleyron, J. Cisneros, F. Alvarez, S. Moehlecke, W. Losch, and I. Pereira, Proc. V Simpósio Brasileiro de Microeletrônica, USP, SP, Brazil, July (1985);

Optical characterization of non-stoichiometric amorphous silicon nitride prepared by r.f. sputtering, J. H. Dias da Silva, J. Cisneros, F. C. Marques, and M. P. Cantão, in Current Topics on Semiconductor Physics, Ed. O. Hipolito, G. Marques, and A. Fazzio, World Scientific Pub., Singapore, 192 (1988);

Dedico este trabalho à minha esposa Maria José, pela sua compreensão nos momentos mais ativos do desenvolvimento deste trabalho, e às minhas filhas Milena e Livia.

Então contemplei toda a obra de Deus, e vi que o homem não pode compreender a obra que se faz debaixo do sol; por mais que trabalhe o homem para a descobrir, não a entenderá; e ainda que diga o sábio que a virá a conhecer, nem por isso a poderá achar.

(Eclesiastes 9:17)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Ivan Chambouleyron, pela sua eficiente orientação no desenvolvimento deste trabalho; por proporcionar condições para a execução das atividades; pelo seu interesse em minha formação acadêmica e pela sua amizade durante todos estes anos de convivência.

Aos demais Profs. do grupo de Conversão Fotovoltáica: Paulo Ventura dos Santos, Fernando Alvarez e Jorge I. Cisneros pelas instrutivas discussões e críticas a respeito deste trabalho.

Aos Profs. da UNICAMP: Richard Landers, Sandra G. C. de Castro, Carlos A. Ribeiro, Iris Torriani, Carlos Rettori, Gaston Barberis e J. A. Sanjurjo, pelas suas colaborações na realização e discussões de numerosas caracterizações como Auger, ESCA, Microsonda Eletrônica, Raio-x, EPR, Raman, etc, bem como a todos os técnicos e estudantes que trabalharam nas realizações destas caracterizações.

Aos professores Israel J. R. Baumvol e P. H. Dionisio (UFRGS) pelas análises RBS e Mössbauer realizadas em amostras de germânio-estanho.

Ao Prof. W. Losch, (Coppe-Rio), pelas medidas Auger realizadas em amostras de nitreto de germânio.

Ao prof. F. Evangelisti da Universidade de Roma e à sua equipe por permitirem a realização de parte do trabalho desta tese em seus laboratórios.

Ao Prof. Rafael A. Barrio (México), e ao colega P. A. B. Schulz pelas discussões sobre as caracterizações Raman realizadas.

À Profa. I. Pereyra (Politécnica - USP) e à empresa Heliodinâmica pela preparação de substratos de silício

Aos colegas Humberto Dias da Silva, Maurício Pereira Cantão, Jair Escarmínio, Márcio Calixto pelas inúmeras discussões a respeito do tema deste trabalho e pela ajuda nos trabalhos experimentais.

Ao Prof. Marco Aurélio de Paoli (IQ-UNICAMP), à Profa. Ana Regina Blak (do Lab. de Dosimetria da USP-SP) e aos técnicos de seus laboratórios por permitirem o uso de fotoespectrômetros.

Aos técnicos Maria Izabel L. G. Romeiro, Carlos A. Piacente, e Dario P. Batista, pelo apoio técnico e pelas suas amizades.

À Suzeleín Rodrigues, Márcia A. Eleutério, Ercília e Lúcia, pelos trabalhos de secretaria;

Agradeço o apoio financeiro do CNPq, FINEP, CESP, FAP e FAPESP.

A todos que de alguma forma colaboraram na elaboração deste trabalho,

Muito Obrigado.

RESUMO

Neste trabalho apresentamos novos resultados relativos às propriedades semicondutoras de ligas amorfas hidrogenadas de germânio. Além das condições de preparação, reportamos também suas propriedades ópticas e de transporte, em função da composição dos materiais. Pela primeira vez é apresentado um estudo sobre as propriedades estruturais e optoeletrônicas de filmes não estequiométricos, com banda proibida variável, de nitreto de germânio e ligas de germânio estanho preparados por *rf sputtering* e *rf glow discharge*.

Alguns dos resultados mais importantes relativos às ligas de germânio-estanho são: a) A incorporação de Sn na rede do germânio diminui a banda proibida numa taxa constante de aproximadamente 12 meV/(at.% Sn); b) As amostras hidrogenadas possuem condutividade no escuro do tipo ativado; c) dependendo da temperatura de deposição e da presença de hidrogênio, pode ocorrer segregação de estanho metálico, d) Não foram detectadas bandas de vibração no infravermelho (entre 400 e 4000 cm^{-1}) relativas às ligações Sn-H; e) sob as condições de preparação adotadas, todos os átomos de estanho parecem se ligar à rede do a-Ge numa configuração covalente tetragonal. Com relação às ligas de nitreto de germânio, os principais resultados são: a) A incorporação de nitrogênio aumenta a banda proibida da rede do germânio. Dependendo do método e das condições de preparação foram obtidos valores entre 0.7 a 3.6 eV; b) uma pequena quantidade de nitrogênio é suficiente para eliminar completamente a banda de absorção relativa à vibração Ge-H no espectro de infravermelho; c) a distância interatômica entre Ge e N foi determinada em 1.83 Å, e não depende do conteúdo de nitrogênio. São apresentados ainda vários outros resultados relativos às ligas acima, assim como novos fatores relativos às propriedades ópticas e de transporte de germânio amorfo e ligas de silício germânio.

ABSTRACT

In this work some new features concerning the semiconductor properties of hydrogenated amorphous germanium alloys are presented. Together with the preparation conditions leading to these amorphous semiconductors, the dependence of their optical and transport properties as a function of material composition is reported. We report for the first time a study on the structural and optoelectronic properties of non-stoichiometric, variable band gap, germanium nitride and germanium tin films prepared by the rf sputtering and rf glow discharge methods.

Some important findings concerning the a-Ge:Sn alloys follow: a) The incorporation of Sn atoms into the a-Ge network narrows the pseudo gap with a constant rate of approximately 12 meV/at.% tin; b) the hydrogenated samples show an activated type dark conductivity; c) depending on the deposition temperature and the presence of hydrogen, metallic segregation may occur; d) no Sn-H vibrations were detected in hydrogenated films in the 400-4000 cm^{-1} infrared range; e) under the preparation conditions reported here, all Sn atoms appear to bond to the a-Ge network in a covalent tetrahedral configuration. Concerning the germanium nitride alloys the main findings are: a) Nitrogen incorporation widens the band gap of the Ge network. Values in the 0.7 - 3.6 eV range are obtained, depending on the method and on the preparation conditions; b) a small nitrogen content in the alloy is enough to eliminate completely the Ge-H absorption band in the infrared spectra; c) the interatomic distance between Ge and N is found to be 1.83 Å, and does not depend on the nitrogen content. Several other properties concerning the above two alloys, as well as new features concerning the optical and transport properties of amorphous germanium and silicon germanium alloys, are discussed.

	pág.
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - PREPARAÇÃO E MÉTODOS DE ANÁLISES DOS FILMES	4
2.1 - Métodos de preparação dos Filmes	4
2.1.1 - <i>RF Sputtering</i>	5
2.1.2 - <i>RF Glow Discharge</i>	7
2.2 - Preparação dos Filmes	8
2.3 - Métodos de Análises dos Filmes	10
2.3.1 - Caracterizações Estruturais	11
2.3.2 - Caracterizações Ópticas	15
2.3.3 - Caracterizações Elétricas	16
Referências	17
3 - LIGAS AMORFAS DE GERMANIO-SILÍCIO	18
3.1 - Propriedades Estruturais	19
3.1.1 - Germânio Amorfo	19
3.1.2 - Ligas amorfas de silício-germânio	21
3.2 - Propriedades Ópticas	23
3.2.1 - Propriedades Ópticas à temperatura ambiente	23
3.2.2 - Propriedades Ópticas em função da temperatura	26
3.3 - Propriedades de transporte	34
Referências	38
4 - LIGAS AMORFAS DE GERMANIO-NITROGÊNIO	40
4.1 - Propriedades Estruturais	41
4.1.1 - Estrutura	42
4.1.2 - Modos Locais de Vibração	48
4.1.3 - Modos de vibração da Rede	50
4.2 - Propriedades Ópticas	54
4.2.1 - Nitreto de Germânio Amorfo (a-Ge:N)	54
4.2.2 - Nitreto de Germânio Amorfo Hidrogenado	56
4.3 - Propriedades de Transporte	63
Referências	68

5 - LIGAS AMORFAS DE GERMÂNIO-ESTANHO.....	70
5.1 - Propriedades Estruturais	71
5.1.1 - Composição dos Filmes	71
5.1.2 - Absorção no infravermelho	74
5.1.3 - Segregação de Estanho metálico	78
5.1.4 - Análise com espectroscopia Mössbauer	84
5.2 - Propriedades Ópticas	87
5.3 - Propriedades de Transporte	91
Referências	96
6 - CONCLUSÕES.....	98
6.1 - Germânio Amorfo	98
6.2 - Ligas Amorfais de Germânio-Silício	100
6.3 - Ligas Amorfais de Germânio-Nitrogênio	101
6.4 - Ligas Amorfais de Germânio-Estanho	102
6.5 - Conclusões Finais	103

INTRODUÇÃO

Os primeiros estudos de propriedades semicondutoras foram realizados em materiais com estrutura cristalina. Estas pesquisas levaram ao desenvolvimento de dispositivos eletrônicos desde o transistor até os modernos circuitos integrados. Surgiram também as células solares, que inicialmente foram usadas para a geração de energia em satélites espaciais, e atualmente são também usados para fins terrestres. Nos últimos anos houve um crescente aumento de interesse no estudo de semicondutores amorfos, tanto de materiais puros como de ligas binárias, ternárias e outras.

O interesse no estudo destes materiais amorfos foi despertado em 1975 quando Spear e Le Comber descobriram que colocando átomos dopantes na rede do silício amorfo hidrogenado era possível variar o nível de Fermi. Desta forma, seria possível fabricar um dispositivo criando uma barreira de potencial pela junção de duas camadas de silício com níveis de Fermi diferentes. Por exemplo, uma camada dopada com boro (tipo-p) e outra com fósforo (tipo-n).

Logo foram fabricadas as primeiras células solares com silício amorfo hidrogenado. Surgiram também várias aplicações para este material: transistores de efeito de campo, fotodetetores, eletrofotografia, etc. Já em 1980 foi iniciada a comercialização de células solares amorfas pela Sanyo. A cada dia novas aplicações para o silício amorfo e outros materiais semicondutores amorfos estão sendo testadas e colocadas em produção comercial.

Com a possibilidade de fabricação de dispositivos com materiais amorfos, existe atualmente um grande interesse no estudo

não só de silício amorfo hidrogenado mas também de muitos outros materiais como o carbeto de silício, nitreto de silício, ligas de silício-germânio, entre outros. Mas cada aplicação exige certas propriedades e magnitudes específicas de parâmetros como o coeficiente de absorção, a resistividade, índice de refração, dureza, parâmetro de rede, banda proibida, função de trabalho, níveis de dopagens, fotocondutividade, etc., de forma que existe uma grande necessidade de desenvolver novos materiais para permitir a diversificação de aplicações, e a otimização dos dispositivos atualmente fabricados.

Embora o germânio cristalino tenha sido estudado extensivamente antes do silício cristalino, o mesmo não aconteceu com relação aos correspondentes materiais com estrutura amorfa, pois foi o silício amorfo hidrogenado que apresentou as melhores propriedades ópticas e eletrônicas. Desta forma, a maioria dos grupos de pesquisa passaram a estudar este material, motivados principalmente pela possibilidade de sua utilização na fabricação de dispositivos eletrônicos. O mesmo não aconteceu com o germânio amorfo devido principalmente aos insucessos na obtenção de um material com boas propriedades optoeletrônicas, utilizando os mesmos métodos e condições de preparação adotados para o silício amorfo. De fato, até o momento, o germânio amorfo tem sido apenas elemento de estudos acadêmicos, uma vez que nenhum dispositivo a nível comercial está sendo fabricado com ele.

Entretanto, até o momento, não se entende porque o germânio amorfo hidrogenado não possui boas propriedades ópticas e eletrônicas, a ponto de não se poder fabricar dispositivos eletrônicos com qualidade sequer razoável. Alguns grupos de pesquisa estão investigando a possibilidade de melhorar de alguma forma as qualidades do germânio amorfo. Por exemplo, alguns resultados foram obtidos através da fluoretação destes filmes no lugar de hidrogenação. Podemos pensar também que os métodos usados até hoje não sejam apropriados para a fabricação destes filmes, ou que ainda não se determinou as condições ótimas de preparação. Por exemplo, o silício amorfo produzido por *sputtering* ou por evaporação não possui boas propriedades eletrônicas, mas quando produzido por *glow discharge* apresentam excelentes propriedades. Em princípio não existe nenhuma razão para que o mesmo seja válido

no caso do germânio. Pode ser que o método de *glow discharge* não seja o mais apropriado neste caso.

Estimulados em entender este problema, e de explorar as potencialidades de germânio amorfo, iniciamos o estudo de suas propriedades e de algumas ligas com base no germânio. Não tentamos provar que é possível produzir germânio amorfo de boa qualidade, mas a de explorar uma área de pesquisa que tem sido um pouco desprezada, mas que tem em si um potencial muito grande de aplicação. Desta forma pretendemos conhecer mais elementos que possam ajudar na otimização deste material ou de contribuir para a compreensão de algumas das causas da deficiência nas propriedades de transporte deste material. Se de alguma forma for possível produzir germânio amorfo de boa qualidade, abre-se um grande campo de pesquisa com aplicações imediatas tanto do germânio amorfo como das várias ligas semicondutoras amorfas estudadas neste trabalho.

Este trabalho de tese está voltado basicamente para a determinação das condições de preparação e para o estudo das propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas do germânio amorfo e de ligas de germânio com silício, nitrogênio, e estanho. O efeito da hidrogenação foi investigado em todos os materiais. O capítulo 2 descreve os métodos e as condições de preparação, assim como os métodos de análises utilizados para estudo das propriedades dos filmes fabricados. No capítulo 3 apresentaremos os resultados das análises realizadas nos filmes amorfos de germânio-silício. Não faremos uma discussão detalhada dos resultados obtidos, uma vez que existem bastante trabalhos a respeito na literatura especializada. Daremos ênfase apenas aos estudos das propriedades ópticas em função da temperatura de recozimento. No capítulo 4, faremos algumas análises dos resultados obtidos com os filmes de nitreto de germânio não estequiométrico. Por se tratar de um novo material, discutiremos com mais interesse as propriedades estruturais, com o objetivo de conhecer a natureza do material. No capítulo 5, apresentaremos os primeiros estudos de hidrogenação realizados em filmes de germânio-estanho. Daremos também especial atenção às suas características estruturais. Finalmente, no capítulo 6, apresentaremos as principais conclusões relativas a cada material e algumas conclusões gerais.

PREPARAÇÃO E MÉTODOS DE ANÁLISES DOS FILMES

2.1 - MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS FILMES

Numerosas técnicas de deposição foram desenvolvidas para a preparação de filmes finos amorfos semicondutores, isolantes ou condutores. Os mais conhecidos são: Descarga Luminescente (*Glow discharge*); Pulverização Catódica (*Sputtering*), Evaporação Térmica ou por Feixe de Elétrons, Evaporação Reativa Ativada, Deposição com Vapores Químicos (CVD), entre outros. Com o sucesso obtido na fabricação de dispositivos com o silício amorfo hidrogenado e outros materiais, estes métodos foram aperfeiçoados com o objetivo de produzir materiais com melhores qualidades. Hoje estes processos estão sendo usados na indústria eletrônica para a produção de circuitos integrados e outros dispositivos eletrônicos. Estas técnicas se tornaram muito importantes também na sintetização de novos materiais e dispositivos. Várias modificações destes métodos foram implementadas, alterando-se basicamente a configuração dos equipamentos e o tipo de acoplamento da radiofrequência (nos casos de deposições com plasma), etc.

Cada método produz materiais com propriedades diferentes do outro. Por exemplo, silício amorfo produzido por *sputtering* possui propriedades de transporte muito inferiores às de silício amorfo produzido por *glow discharge*. Em vista disso, todas as técnicas disponíveis são utilizadas para o estudo de novos

materiais com o objetivo de determinar o método mais apropriado considerando todos os parâmetros para a fabricação do material e as limitações na fabricação dos dispositivos desejados.

Descreveremos abaixo, os dois métodos utilizados na preparação dos materiais estudados nesta tese: pulverização catódica por radiofrequência (*rf sputtering*) e descarga luminescente por radiofrequência (*rf glow discharge*). Por serem mais conhecidos no Brasil e em todo o mundo, nesta dissertação adotaremos os termos em inglês tanto para as técnicas de deposição acima como para outras palavras que ainda não tenham traduções ou que sejam mais conhecidos nesta língua.

2.1.1 - RF Sputtering

Sputtering é uma técnica extremamente útil e versátil na preparação de uma grande quantidade de materiais puros ou compostos. Existem muitos modelos de equipamentos comerciais destinados à pesquisa e às indústrias, capazes de depositarem filmes finos em pequenas ou grandes áreas. Existem pelo menos três diferentes métodos de *sputtering*: *dc*, *rf* e *magnetron sputtering*. O mais usado tem sido *rf sputtering*, mas recentemente foram implementados vários modelos de *magnetron sputtering* e reiniciados alguns estudos com *dc sputtering*. Cada uma destas técnicas produz materiais com características diferentes, e até o momento ainda não se tem informações suficientes para se explicar todas as causas destas diferenças.

Sputtering é o fenômeno pelo qual o material é removido, predominantemente na forma atômica, através do bombardeamento de um alvo por meio de átomos de alta energia. Uma das maneiras mais convenientes para se obter estes átomos energéticos é formar íons através de uma descarga luminescente e acelerá-los por um campo elétrico em direção ao alvo. Vários fenômenos podem ocorrer com estes íons: 1) Implantação de átomos no alvo atingido; 2) Geração de elétrons Auger que serão emitidos para fora do alvo em direção ao plasma gerado; 3) Podem ser neutralizados por estes elétrons Auger; 4) podem ser refletidos na forma iônica ou neutra; 5) Podem causar apenas danos na superfície do alvo; 6) Através de colisões

com o alvo, podem ejetar átomos do material do alvo, entre outros processos. Este último corresponde ao fenômeno de *sputtering*.

Filmes amorfos tem sido depositados tanto por *DC sputtering* quanto por *rf sputtering*. O método *rf sputtering* pode ser usado para depositar isolantes e também filmes condutores, pois a sua voltagem alternada evita a concentração de cargas no alvo isolante, o que ocorre com *dc sputtering* impedindo a continuação do processo.

Utilizamos o método *rf sputtering* para fabricar a maioria das amostras deste trabalho. A fig. 2.1 mostra um diagrama esquemático do sistema de *sputtering* usado na preparação dos

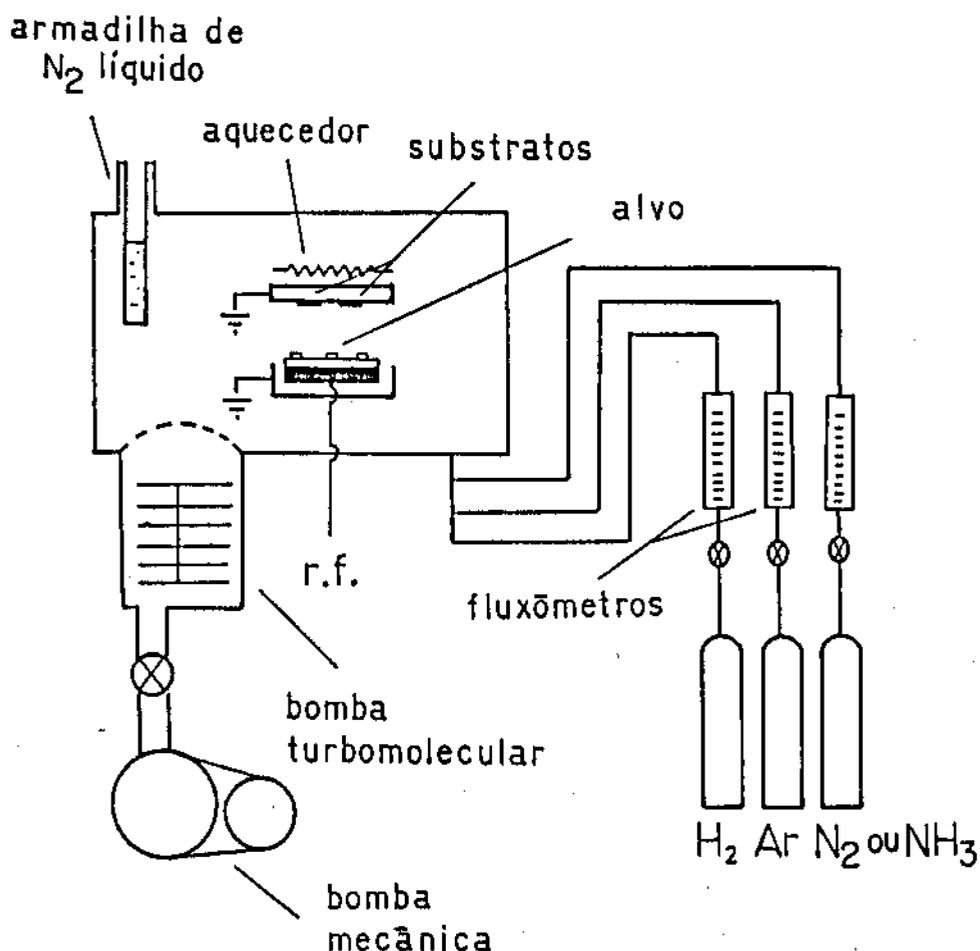


Figura 2.1 - Diagrama esquemático do sistema de *sputtering* usado para a fabricação dos filmes finos de germânio amorfo e das ligas amorfas de germânio.

filmes. O sistema é constituído basicamente de uma câmara de alto vácuo, obtido com o acoplamento em série de uma bomba mecânica com uma turbomolecular, onde se atinge pressões inferiores a 10^{-6} mbar. Para melhorar a qualidade do vácuo é usado um *dedo frio* com nitrogénio líquido, que funciona como armadilha para impurezas como água e óleo das bombas. Para acelerar o processo de dessorção dos gases adsorvidos nas paredes, principalmente o vapor de água, aquecemos as paredes da câmara de vácuo. A radiofrequência é aplicada em duas placas paralelas horizontais distante de 4 cm. A taxa de crescimento pode ser monitorada antes de iniciar o crescimento do filme, e a temperatura pode ser variada entre à ambiente e aproximadamente 400°C . Os gases são introduzidos por uma tubulação de aço inoxidável 316 e controlada por válvulas agulhas ou *throttle*, cujo fluxo pode ser medido apenas no caso do hidrogénio. Nos demais casos o parâmetro controlado é a pressão parcial.

2.1.2 - Glow Discharge

As unidades de preparação de filmes por *glow discharge* podem ser divididas em dois grupos com relação ao método de acoplamento da radiofrequência para a formação do plasma: sistemas com acoplamento indutivo ou com acoplamento capacitivo. No primeiro caso o plasma é gerado através de uma bobina externa conectado a um gerador de radiofrequência enquanto o segundo é obtido com o acoplamento através de duas placas paralelas colocadas internamente na câmara de vácuo. As propriedades dos materiais depositados são sensivelmente influenciadas pelas condições de descarga tais como a pressão total e pressão parcial de cada gás envolvido na deposição, fluxos destes gases, temperatura do substrato, frequência (geralmente se usa 13,56 MHz) e potência da radiofrequência.

A fig. 3.2 é um diagrama esquemático do sistema usado na deposição por *rf glow discharge*. Todos os anéis de vedação são de metais para evitar contaminação e se obter um bom vácuo (10^{-6} mbar). Este vácuo é atingido com duas bombas funcionando em série, uma bomba mecânica e uma turbomolecular especial para

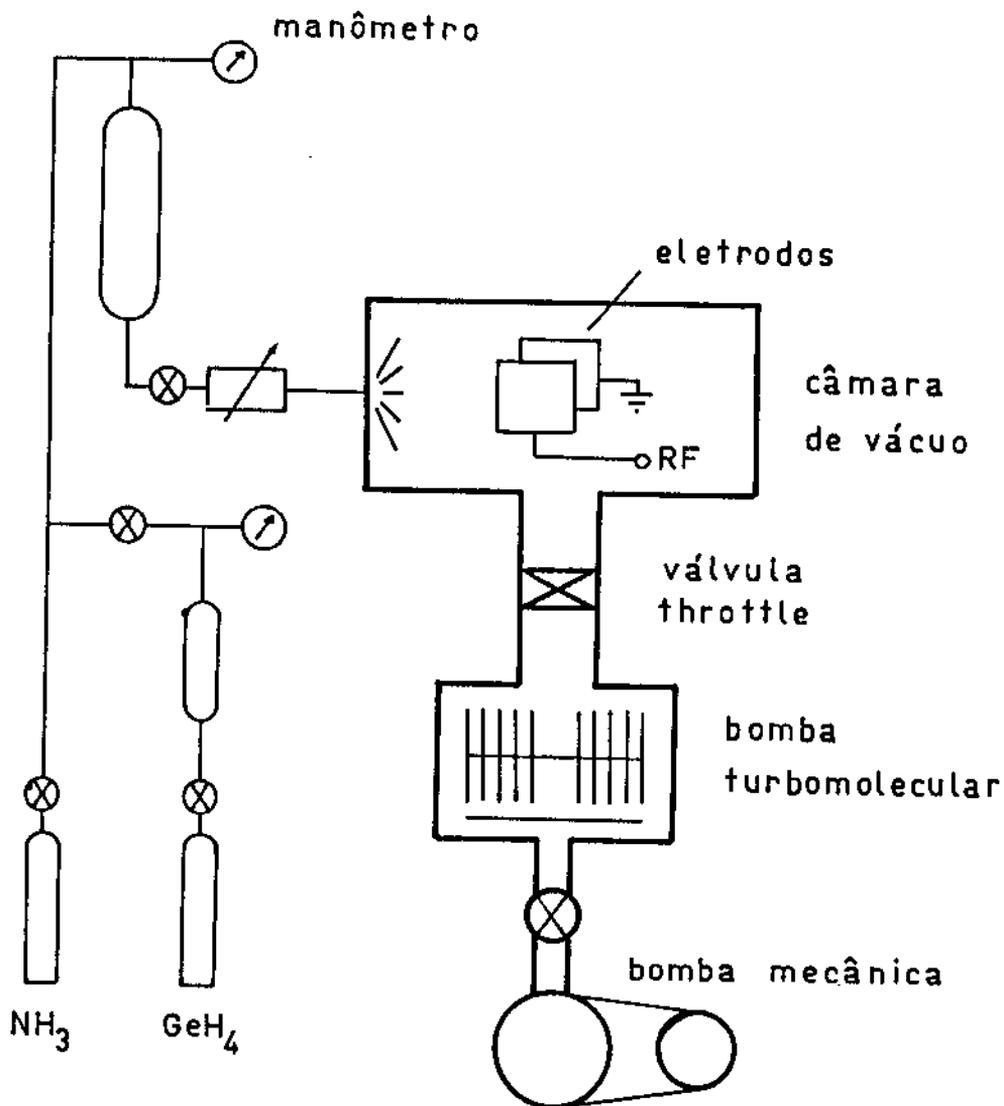


Figura 2.2 - Diagrama esquemático do sistema de *glow discharge* usado para a preparação de filmes de α -Ge:H e α -Ge_{1-x}N_x:H.

utilização com gases corrosivos como é o caso da amônia. Todo o sistema é composto de aço inoxidável. O acoplamento da radiofrequência é do tipo capacitivo através de duas placas paralelas na posição vertical. Os fluxos de gases são controlados com válvulas *throttle* e medidos com fluxômetros de massa.

2.2 - PREPARAÇÃO DOS FILMES

As amostras de germânio amorfo (α -Ge), germânio amorfo

hidrogenado (a-Ge:H), nitreto de germânio (a-Ge_{1-x}N_x), nitreto de germânio amorfo hidrogenado (a-Ge_{1-x}N_x:H), silício amorfo (a-Si), silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), nitreto de silício amorfo (a-Si_{1-x}N_x), ligas de germânio-silício amorfas hidrogenadas (a-Si_{1-x}Ge_x:H), ligas de germânio-estanho (a-Ge_{1-x}Sn_x), e germânio-estanho amorfo hidrogenado (a-Ge_{1-x}Sn_x:H), foram depositados por *rf sputtering* (SP) em um sistema de *sputtering* da Leybold-Heraeus, modelo Z-400 nos laboratórios do grupo de Conversão Fotovoltáica da UNICAMP. Germânio amorfo hidrogenado e nitreto de germânio amorfo hidrogenado foram depositados também por *rf glow discharge* (GD) em um sistema do laboratório do professor Florestano Evangelisti da Universidade de Roma, La Sapienza, Roma, Itália.

A tabela 2.1 mostra uma lista dos materiais produzidos e

Tabela 2.1 - Lista dos materiais desenvolvidos neste trabalho, indicando o método (*rf sputtering* = SP, e *glow discharge* = GD), a atmosfera gasosa e os alvos usados no caso de *sputtering*.

Material	Método	Condições
a-Ge	SP	Ge + Ar
a-Ge:H	SP	Ge + Ar + H ₂
	GD	GeH ₄
a-Ge _{1-x} N _x	SP	Ge + N ₂
	SP	Ge + Ar + N ₂
a-Ge _{1-x} N _x :H	SP	Ge + N ₂ + H ₂
	SP	Ge + Ar + N ₂ + H ₂
	SP	Ge + NH ₃
	SP	Ge + Ar + NH ₃
	SP	Ge + Ar + NH ₃ + H ₂
	SP	Ge + NH ₃ + H ₂
	GD	GeH ₄ + NH ₃
a-Si	SP	Si + Ar
a-Si:H	SP	Si + Ar + H ₂
a-Si _{1-x} N _x	SP	Si + Ar + N ₂
a-Ge _{1-x} Si _x :H	SP	Ge + Si + Ar + H ₂
a-Ge _{1-x} Sn _x	SP	Ge + Sn + Ar
a-Ge _{1-x} Sn _x :H	SP	Ge + Sn + Ar + H ₂

estudados para o desenvolvimento deste trabalho. Esta lista contém, além dos tipos de filmes produzidos, o método adotado, os gases (Argônio - Ar, Nitrogênio - N₂, Hidrogênio - H₂, Amônia - NH₃ e Germano - GeH₄) e os alvos sólidos usados no caso de *sputtering* (Silício - Si, Germânio - Ge, Estanho - Sn, ou alvos compostos, Si + Ge e Ge + Sn). Os alvos compostos foram feitos colocando-se pequenos pedaços de germânio aleatoriamente sobre o alvo de silício, ou estanho sobre o alvo de germânio. Os alvos possuem as seguintes características: o de silício é de três polegadas de diâmetro, 6 milímetros de espessura e pureza semicondutora (99,99999 %), enquanto o de germânio é de duas polegadas, 6 milímetros de espessura e pureza nominal de 99,999 %. O estanho usado são pedaços de fio laminado com 99,999 % de pureza. Todos os gases são de alta pureza. Nominalmente o argônio, o nitrogênio e o hidrogênio têm purezas superiores a 99,999 %, enquanto a amônia tem pureza de 99,99 %.

2.3 - MÉTODOS DE ANÁLISES DOS FILMES

A compreensão das propriedades de um material requer uma gama muito grande de informações para se ter uma idéia mais concreta a respeito de sua estrutura e propriedades optoeletrônicas. Para atingir este objetivo várias medições tem sido realizadas em materiais semicondutores amorfos, principalmente no silício amorfo hidrogenado. Até hoje não existe uma explicação definitiva para a sua estrutura. Desta forma, qualquer que seja o material amorfo desenvolvido existe a mesma necessidade de explorar o máximo possível as caracterizações que possam completar as informações a seu respeito. Isto se deve basicamente à falta de ordem de longo alcance nestes materiais.

Podemos dividir estas medidas em pelo menos três categorias: estruturais, ópticas, e elétricas. Para a determinação da estrutura do material existem muitas características que podem ser estudadas. Algumas fornecem resultados quantitativos e outras qualitativos de composição, da estrutura, etc. O infravermelho, por exemplo fornece resultados quantitativos na determinação do conteúdo de hidrogênio nas amostras; da presença de impurezas,

etc. Muitas outras medidas podem ser realizadas como ESR, Raman, Mössbauer, RBS, Auger, Esca, EXAFS, Raio-X, Fotoluminescência, etc. Como exemplo de medidas ópticas podemos citar as análises de transmissão no visível e infravermelho com o objetivo de determinar a banda proibida dos materiais, o índice de refração e o coeficiente de absorção em função da energia, entre outros parâmetros. Na terceira categoria citamos as medidas de condutividade e fotocondutividade que dão informações a respeito do tipo de transporte de portadores no material, da energia de ativação, etc.

Neste trabalho, não foi possível realizar todas estas medidas em todos os materiais, mas dependendo das condições, das colaborações que tínhamos em cada momento, algumas destas medidas foram realizadas nas amostras. Por exemplo, somente nas amostras de nitreto de germânio depositados por *sputtering* foi possível realizar medidas de EXAFS, ou no caso de espectroscopia Mössbauer somente as amostras que contém estanho foram caracterizadas por este método. Isto porque, entre outras razões, são poucos os materiais que podem ser analisados por este método, e o estanho é um deles.

Abaixo descreveremos as medidas utilizadas e os materiais analisados com elas.

2.3.1 - Caracterizações Estruturais

a) Composição dos filmes

Para entender o efeito da incorporação de um elemento na rede de um material é importante sabermos a concentração de cada elemento na liga formada. Em nosso trabalho não foi possível realizar esta determinação em todas as amostras e nem mesmo em algumas séries completas como no caso das ligas de germânio-silício. Nas ligas de nitreto de germânio e germânio-estanho foi possível utilizarmos algumas técnicas para a determinação da composição dos filmes, as quais passaremos a fazer uma descrição das condições usadas nas caracterizações em cada técnica:

ESCA (Electron Spectrometry for Chemical Analysis) - Esca é uma técnica de caracterização de superfície que consiste na observação da energia de fotoelétrons excitados por raios-x. Seus resultados dão informações de poucas camadas atômicas, de forma que o substrato não interfere nos resultados. As caracterizações Esca, também conhecido como XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) foram realizadas usando um espectrômetro Mc Pherson 36 no DFA-UNICAMP.

Auger - Auger é também uma técnica de caracterização de superfície que consiste na análise dos elétrons auger emitidos quando uma amostra é excitada por um feixe de elétrons. Foi usado um sistema Auger *Scanning Microprobe SAM 590* (UFRJ) para a observação das transições Auger do Ge (LMM 114 eV) e do nitrogênio (KLL 379 eV), usadas para calcular as concentrações de Ge e N nos nitretos de germânio utilizando uma fórmula de fatores sensitivos ⁽¹⁾. Em outras ligas, como no germânio-estanho, usamos um sistema da UNICAMP (DFA - Grupo de Superfície).

Microsonda Eletrônica (Electron Probe Microanalysis) - A composição dos filmes de germânio-estanho também foi determinada por microsonda eletrônica usando um microscópio eletrônico de varredura CAMECA modelo Camebax (LPD - DFA - UNICAMP). Um feixe de elétrons com energia de 15 keV foi escolhido de forma a evitar a interação do feixe de prova com o substrato. Com estas condições, por exemplo, a penetração do feixe de elétrons para germânio puro é da ordem de 0.5 μm . Imagens topográficas foram também obtidas por *Electron Secondary Imaging* usando este mesmo equipamento.

RBS (Rutherford Backscattering) - As análises RBS foram realizadas com o implantador de íons Porto Alegre HVE-400, pela detecção dos íons espalhados de $^4\text{He}^{2+}$ com energia de incidência de 760 keV. A resolução do detector é de 14 KeV. e a diferença entre os pontos é de 2 keV/canal.

A utilização de cada método dependeu da oportunidade no momento e em alguns casos para a verificação dos valores obtidos por um determinado método. Por exemplo, medições feitas por ESCA dão informações de composição de poucas camadas atômicas.

Entretanto, é comum a superfície de filmes finos compostos possuir uma composição completamente diferente da composição interna do filme, o que pode ser observado fazendo-se uma decapagem por *sputtering* e realizando novamente a medida, e repetindo o experimento, pode-se obter um perfil da composição dos filmes. O aparelho utilizado para as medidas ESCA não possui o canhão de íons necessário para isto, entretanto foi possível realizar algumas medidas dos perfis por espectroscopia Auger. Mesmo este método fornece informações de poucas camadas atômicas, mas desta forma com menos probabilidade de ser influenciado pela primeira superfície do filme. Já as medidas com a microsonda eletrônica atingem profundidades maiores portanto fornecendo resultados em princípio mais confiáveis com relação a este ponto, da mesma forma as medidas RBS fornecem resultados não só da superfície como também de regiões internas do filme.

b) Amorficidade vs. Cristalinidade

Os filmes policristalinos possuem propriedades totalmente diferentes dos amorfos. Portanto, é necessário algum cuidado na determinação da estrutura quando se desenvolvem novos materiais os quais não conhecemos por antecedência a temperatura de cristalização, pois dependendo da temperatura de deposição os filmes podem apresentar um certo grau de policristalinidade alterando assim as conclusões a respeito dos resultados obtidos.

A investigação da presença de microcristais e da amorficidade dos filmes foram realizadas através da difração de raio-X em um equipamento composto por um gerador Philips PW 1140 (linha K_{α} do Cobre) acoplado a um difratômetro com velocidade de varredura de 0.5 deg./min (DFESCM - UNICAMP). Os resultados de Raman também permitem diferenciar os filmes cristalinos dos amorfos. No caso das ligas germânio-estanho, além da difração de raio-x, as análises RBS e Mössbauer permitiram detectar a presença de segregação metálica cristalinas de β -Sn.

c) Estrutura Local

CEMS (Conversion-Electron Mössbauer Espectroscopy) - Os espectros

CEMS foram obtidos numa geometria de retroespalhamento pela montagem das amostras na placa anterior de um contador proporcional através do qual passava um fluxo de He + 5% CH₄. As medidas foram feitas com a amostra e a fonte à temperatura ambiente. Foi usado um espectrômetro Mössbauer de aceleração convencional. A fonte usada foi de ^{119m}Sn do BaSnO₃. O deslocamento isomérico foi medido em relação a esta fonte.

EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) - A espectroscopia EXAFS é uma ferramenta ideal para o estudo da ordem local em semicondutores amorfos e suas ligas (2,3). Uma das vantagens desta técnica é a possibilidade, surgida com a radiação sincrotron emitida por elétrons armazenados em anéis, de investigar uma particular borda de absorção e assim estudar as propriedades locais das ligações (distância das ligações, número de coordenação, e o deslocamento atômico médio em torno de um particular elemento químico na liga). Entre os semicondutores amorfos recentemente estudados estão o a-Si_{1-x}Ge_x:H (4-6), a-Si_{1-x}C_x:H (6), e a-Si_{1-x}N_x:H (4,6).

As medidas EXAFS das amostras de a-Ge_{1-x}N_x:H foram realizadas com radiação sincrotron de Frascati (Itália), usando a emissão do anel de armazenamento ADONE. O anel de armazenamento foi operado em 1,5 GeV e a corrente média foi de 60 mA. Os raios-X foram monocromatizados usando-se um *channel cut crystal* de Si(111). A absorção dos raios-x foi medida por gravação simultânea de duas câmaras de íons, uma colocada antes e a outra colocada posterior à amostra. As amostras foram compostas de várias camadas do filme depositado sobre lâminas finas de alumínio, de forma que a espessura total de nitreto de germânio foi de aproximadamente 10µm. Esta espessura foi escolhida para otimizar a razão sinal vs. ruído. Uma amostra de c-Ge₃N₄ foi também investigada e consistia de uma fina camada de pó preso em uma membrana de policarbonato.

ESR (Electron Spin Resonance) - ESR tem mostrado que é um boa ferramenta para investigar as impurezas paramagnéticas em materiais amorfos. Nestes casos estamos interessados em determinar a presença de ligações pendentes neutras. As medidas foram realizadas em um espectrômetro convencional Varian E15 (LRP -

d) Vibrações Atômicas

Raman e infravermelho têm sido usados como uma poderosa ferramenta para a compreensão das vibrações atômicas em materiais. As análises feitas por Raman foram destinadas à observação dos modos de vibrações da rede, modos fonônicos, enquanto as análises de infravermelho, visavam a observação dos modos locais. Neste trabalho foi realizado um estudo Raman nos nitretos de germânio, e infravermelho em todas as ligas estudadas.

Raman - Os espectros Raman foram obtidos numa geometria de retroespalhamento, com as amostras excitadas com a linha 5145 Å de um laser de argônio usando-se uma potência de 200 mW focalizado com lentes cilíndricas para evitar o aquecimento das amostras. A luz espalhada foi analisada com um monocromador duplo Spex 1401, com resolução de aproximadamente 6 cm^{-1} , e detectado com uma fotomultiplicadora RCA 31034 no modo *photon-counting* (DEQ - UNICAMP)

Espectroscopia Infravermelha (IR) - As energias de vibrações locais dos átomos de materiais sólidos estão em sua maior parte dentro da faixa de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. As medições foram feitas usando-se um espectrofotômetro modelo JASCO A 202 (IQ - UNICAMP)

2.3.2 - Caracterizações Ópticas

Transmissão no visível e infravermelho próximo (180 - 2500 nm) - As medidas de transmissão no visível e infravermelho próximo foram feitas na faixa de 180 a 2500 nm em praticamente todas as amostras apresentadas nesta tese. Evidentemente não foi necessário varrer toda esta faixa em todas as amostras devido a absorção entre a banda de valência e a banda de condução que passa a acontecer a partir de uma certa energia correspondente à banda proibida. Desta forma foi medida apenas a região transparente até a borda de absorção. Utilizamos para isto vários espectrofotômetros. Os mais usados pertencem à química da UNICAMP e à USP, com modelos iguais

Espectroscopia de Fotodeflexão (PDS) - PDS é uma técnica de determinação do coeficiente de absorção com valores tão baixo quanto 10^{-1}cm^{-1} . Desta forma é possível, através desta técnica, determinar o coeficiente de absorção devida as absorções entre os estados dentro da banda proibida, e assim obter uma informação a respeito da quantidade de estados nesta região.

As medidas PDS foram realizadas apenas em algumas amostras de nitreto de germânio, utilizando um sistema montado nos laboratórios do instituto de física da Universidade de Roma. O feixe de luz monocromático é obtido através de um monocromador com uma fonte de luz de uma lâmpada de arco de Xenônio. O calor emitido do material absorvedor flui para o líquido CCl_4 que banha o filme, mudando seu índice de refração próximo à superfície do filme. Um feixe de laser de hélio-neônio, atravessa o líquido bem junto à superfície do filmes e sua deflexão medida por um detector de posição.

2.3.3 - Caracterizações Elétricas

Para as medidas de condutividade no escuro e condutividade com luz (fotocondutividade), realizamos um contato metálico com alumínio ou cromo, cuja geometria é constituída de duas fitas de 1 cm de comprimento separadas por 0,18-1,0 mm. Os contatos mostraram um comportamento ôhmico observado entre 0-100 volts de polarização. As medidas de condutividade e fotocondutividade foram realizadas com polarização DC na faixa acima dependendo da resistividade dos filmes. Durante as medidas as amostras foram colocadas em vácuo e a gravação dos resultados foram efetuadas após o aquecimento, ou seja, baixando a temperatura de 400 a 120 K aproximadamente. As medidas de fotocondutividade foram realizadas somente à temperatura ambiente usando-se uma lâmpada de tungstênio-halogênio (ELH) e uma intensidade de aproximadamente 80mW/cm^2 .

Para a realização das medidas referidas acima, os filmes foram depositados em substratos apropriados, dependendo das

caracterizações a serem feitas em cada um deles. Caracterizações ópticas e elétricas, Raman, Mössbauer, ESCA, Auger, RBS, foram feitas nos filmes depositados em substrato de vidro corning 7059 usado em todos os casos. Nos casos de filmes com banda proibida acima de 3 eV utilizamos também substrato de quartzo, também utilizado nas caracterizações ESR, e PDS. Para as medidas de transmissão no infravermelho e raio-X, utilizamos como substrato o silício policristalino de alta resistividade, enquanto lâminas de alumínio foram utilizadas para as caracterizações por EXAFS.

Referências

- 1 - P. W. Palmber, G. E. Riach, R. E. Weber and N. C. Mac Donald, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Industries, Ed. Perkin-Elmer, Eden Prairie, USA, 1972
- 2 - D. Sayers, E. Stern, and F.W. Lytle, Phys. Rev. Lett. 27, 1204 (1971)
- 3 - P.A. Lee, P.H. Citrin, P. Eisenberger, and B.M. Kincaid, Rev. Mod. Phys. 53, 769 (1981)
- 4 - S. Mobilio and A. Filipponi, J. Non Cryst. Solids 97&98, 365 (1987)
- 5 - L. Incoccia, S. Mobilio, M.G. Proietti, P. Fiorini, S. Giovannella, and F. Evangelisti, Phys. Rev. B31, 1028 (1985)
- 6 - A. Filipponi, P. Fiorini, F. Evangelisti, and S. Mobilio, MRS Symposia Proc. 95, 305 (1987)

LIGAS AMORFAS DE GERMANIO-SILÍCIO

No campo da conversão fotovoltaica existe a necessidade de encontrar materiais amorfos para funcionar como camadas ativas, tendo uma banda proibida que possa otimizar a geração de energia, levando-se em conta a distribuição espectral da radiação solar. Este valor ótimo da banda proibida, tem sido reportado como sendo em torno de 1.45 eV, embora outros valores já tenham sido sugeridos por I. Chambouleyron ⁽¹⁾. Estes valores podem ser facilmente atingidos preparando-se ligas de germânio com silício. Entretanto a inclusão de átomos de germânio na rede do silício deteriora as propriedades de transporte em relação ao a-Si:H. Trabalhos recentes mostram que este efeito depende, em parte, do método de preparação. Por exemplo, materiais com melhores propriedades tem sido obtido pela decomposição com descarga luminescente de $\text{GeF}_4 + \text{SiF}_4 + \text{H}_2$ ⁽²⁾, em vez de $\text{GeH}_4 + \text{SiH}_4$, normalmente utilizado.

Ligas amorfas de silício-germânio hidrogenado podem ser preparadas por vários métodos: *rf sputtering* ⁽³⁾; *rf magnetron sputtering* ⁽⁴⁾; *dc e rf diode e triode glow discharge* ^(5,6). Suas propriedades dependem do método e das condições de preparação. No método de *glow discharge* a hidrogenação resulta do uso de silano (SiH_4) e germano (GeH_4) como gases fontes. No método de *sputtering*, pelo contrário, existe a necessidade do uso de uma mistura de argônio e hidrogênio na câmara de vácuo. As ligas de silício-germânio feitas por este método não são tão fotocondutoras quanto as produzidas por *glow discharge*. Mais ainda, as ligas não

são tão fotocondutoras quanto as amostras puras de silício amorfo (a-Si:H). As propriedades de transporte eletrônico das ligas se deterioram com o aumento da concentração de germânio.

Neste trabalho estamos enfocando as ligas de germânio, de forma que alguns estudos foram realizados especificamente nos filmes de germânio amorfo, os quais apresentaremos também neste capítulo. O germânio amorfo é muito pouco estudado em relação ao silício amorfo, mas existem vários trabalhos reportando as propriedades fundamentais deste material (7,8).

Neste capítulo apresentaremos vários resultados de caracterizações obtidas para as ligas silício-germânio amorfos sem nos determos numa discussão a respeito, sempre que considerarmos que o assunto já está suficientemente discutido na literatura. De alguma forma, o trabalho desenvolvido com este material serviu basicamente como uma preparação para o estudo das outras ligas.

3.1 - PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

3.1.1 - Germânio amorfo

O germânio cristalino (c-Ge) e o silício cristalino (c-Si) têm a estrutura do diamante. Os filmes amorfos destes elementos mantêm uma estrutura semelhante, mas com uma ordem apenas de curto alcance, ou seja, em relação aos seus primeiros vizinhos. Cada átomo está ligado a quatro outros átomos com orbitais híbridos sp^3 . Na média o número de coordenação não é exatamente 4, devido a algumas ligações incompletas (conhecidas como ligações pendentes). Estas ligações pendentes e as tensões criadas na rede devido à desordem estrutural contribuem para introduzir estados dentro da banda proibida destes materiais. Em filmes amorfos hidrogenados, o hidrogênio exerce a função de passivante das ligações pendentes e de relaxar as ligações tensionadas.

Em silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) esta função é muito eficiente e estes filmes possuem excelentes qualidades optoeletrônicas, a ponto de serem usadas em numerosas aplicações eletrônicas. No germânio amorfo, por outro lado, o hidrogênio não

consegue melhorar tão eficientemente suas propriedades eletrônicas. Neste trabalho investigamos se isto era devido à pequena quantidade de hidrogênio normalmente obtido nestes filmes (pouco mais de 5%), tentando incorporar uma quantidade maior como normalmente se obtém com o silício amorfo hidrogenado.

Com este objetivo fabricamos várias amostras sob diferentes condições. A figura 3.1 mostra a transmissão no infravermelho de 4 amostras, uma não hidrogenada e três com concentrações diferentes de hidrogênio. Esta figura mostra duas regiões de absorção. A banda em energia mais alta corresponde a vibrações no modo *stretching* enquanto a outra corresponde ao modo *wagging*.

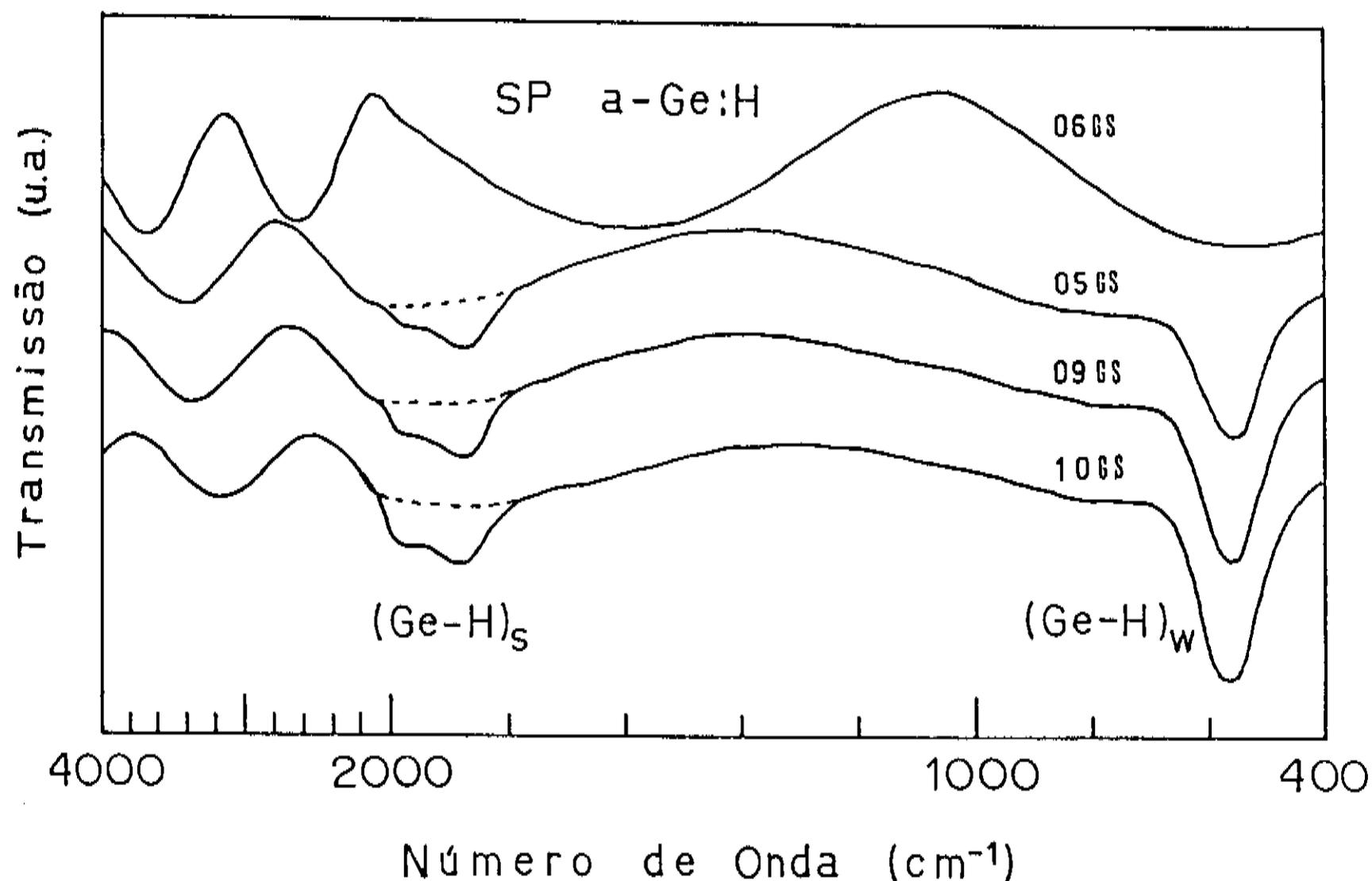


Figura 3.1 - Espectros infravermelho de filmes de a-Ge e a-Ge:H preparados por *rf sputtering* mostrando duas regiões de absorção associadas às vibrações das ligações de germânio com hidrogênio.

Existe uma concordância entre os principais fatores das propriedades vibracionais entre o a-Si:H e o a-Ge:H. As interpretações tem sido paralelas ⁽⁹⁾. O modo *stretching* mostra duas componentes: a componente em 1975 cm^{-1} devido aos grupos Ge-H_2 e/ou ligações Ge-H em cavidades internas ou em interfaces, e uma componente em 1875 cm^{-1} correspondente a Ge-H. Provavelmente a vibração em 1975 cm^{-1} não corresponda a Ge-H_2 , mas a vibrações Ge-H em superfícies de cavidades internas ou interfaces, uma vez que a correspondente vibração *scissors* Ge-H_2 deveria aparecer em torno de 830 cm^{-1} , o que não foi observado apesar da grande quantidade de hidrogênio no filme. O modo *wagging* aparece em 565 cm^{-1} , cuja intensidade tem sido mostrada que é proporcional à concentração de hidrogênio no material ⁽¹⁰⁾. Estes cálculos deram concentrações de hidrogênio de aproximadamente 14, 18 e ≥ 20 at.% para as amostras 05GS, 09GS e 10GS respectivamente. Isto foi conseguido pelo uso de condições apropriadas como temperatura de deposição (180°C), taxa de crescimento ($\approx 1,0\text{ \AA/s}$), pressão total ($1,5 \times 10^{-2}\text{ mbar}$), fluxo de hidrogênio (11, 18, e 25 sccm respectivamente) e distância entre os eletrodos (4cm).

3.1.2 - Ligas de silício-germânio

A fig 3.2 apresenta curvas de transmissão no infravermelho de 11 amostras com composições variadas de germânio entre 0 e 100%, ou seja, desde o silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) ao germânio amorfo hidrogenado (a-Ge:H). As bandas em 2100 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} são devidas aos modos *stretching* do Si-H_2 e Si-H respectivamente. As bandas em 1975 cm^{-1} e 1875 cm^{-1} são as mesmas discutidas na seção anterior para o caso do germânio amorfo hidrogenado. A vibração *scissors* de Si-H_2 é vista em 875 cm^{-1} . As bandas em 630 cm^{-1} são causadas pela vibração *wagging* do Si-H_2 e Si-H. O mesmo modo para as vibrações do germânio com hidrogênio está deslocado para baixas energias (560 cm^{-1}). Os cálculos do conteúdo de hidrogênio mostram que a densidade das ligações Ge-H é proporcionalmente muito inferior à densidade de ligação Si-H, como pode ser observado qualitativamente pelas intensidades relativas das absorções no espectro de IR. Esta observação confirmam resultados já reportados na literatura ⁽⁵⁾.

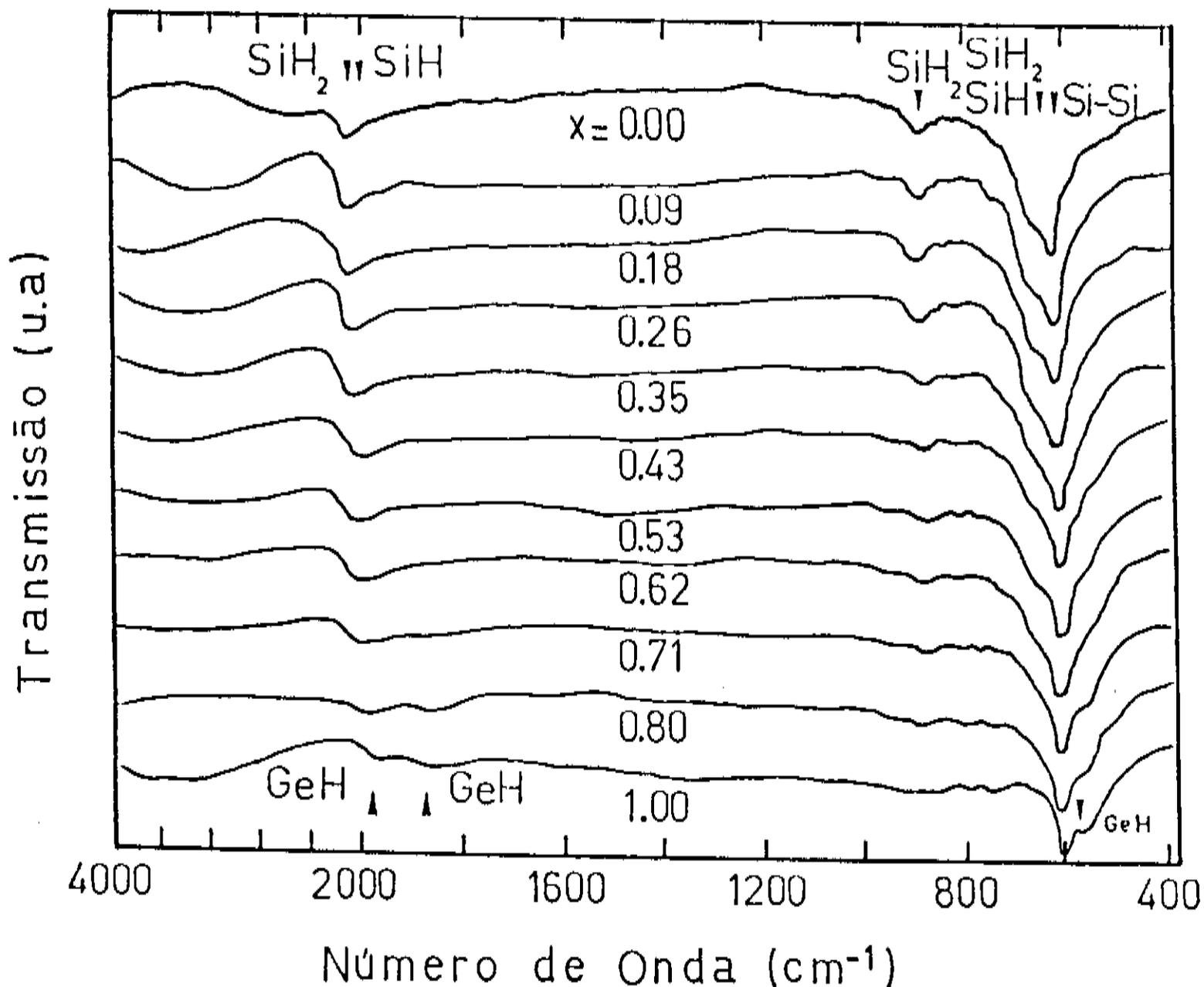


Figura 3.2 - Espectros de transmissão no infravermelho (sem substrato de referência) de filmes de germânio-silício. São observadas as bandas de absorção das ligações de germânio com hidrogênio, silício com hidrogênio e as absorções do substrato de silício.

Nossas amostras de silício-germânio são caracterizadas por uma alta concentração de hidrogênio ($\geq 19\%$), que pode ser uma indicação da presença de cavidades dentro do filme ⁽¹¹⁾. Isto é confirmado pela presença das bandas de vibração *stretching* em 2100 cm^{-1} e 1975 cm^{-1} para o Si-H_2 e $\text{Ge-H}_{(1\text{ou}2)}$ respectivamente, e da banda em 880 cm^{-1} correspondente ao modo *scissors* de Si-H_2 , os quais tem sido usualmente associados com hidrogênio em superfícies internas de cavidades no filme ⁽¹¹⁾.

3.2 - PROPRIEDADES ÓPTICAS

3.2.1 - Propriedades Ópticas à temperatura ambiente

A hidrogenação do germânio amorfo aumenta sensivelmente sua banda proibida. Seu valor muda de aproximadamente 0,7 eV (amostra 06GS, não hidrogenada) para aproximadamente 1,0 - 1,1 eV (amostras hidrogenadas). Estes valores dependem da quantidade de hidrogênio incorporado, do método de deposição e das condições de preparação.

Todas as ligas silício-germânio foram preparadas com hidrogênio. Os valores das bandas proibidas foram calculadas pelo método convencional (método de Tauc, Fig. 3.3), cujos valores estão plotados na fig. 3.4 em função da concentração de germânio.

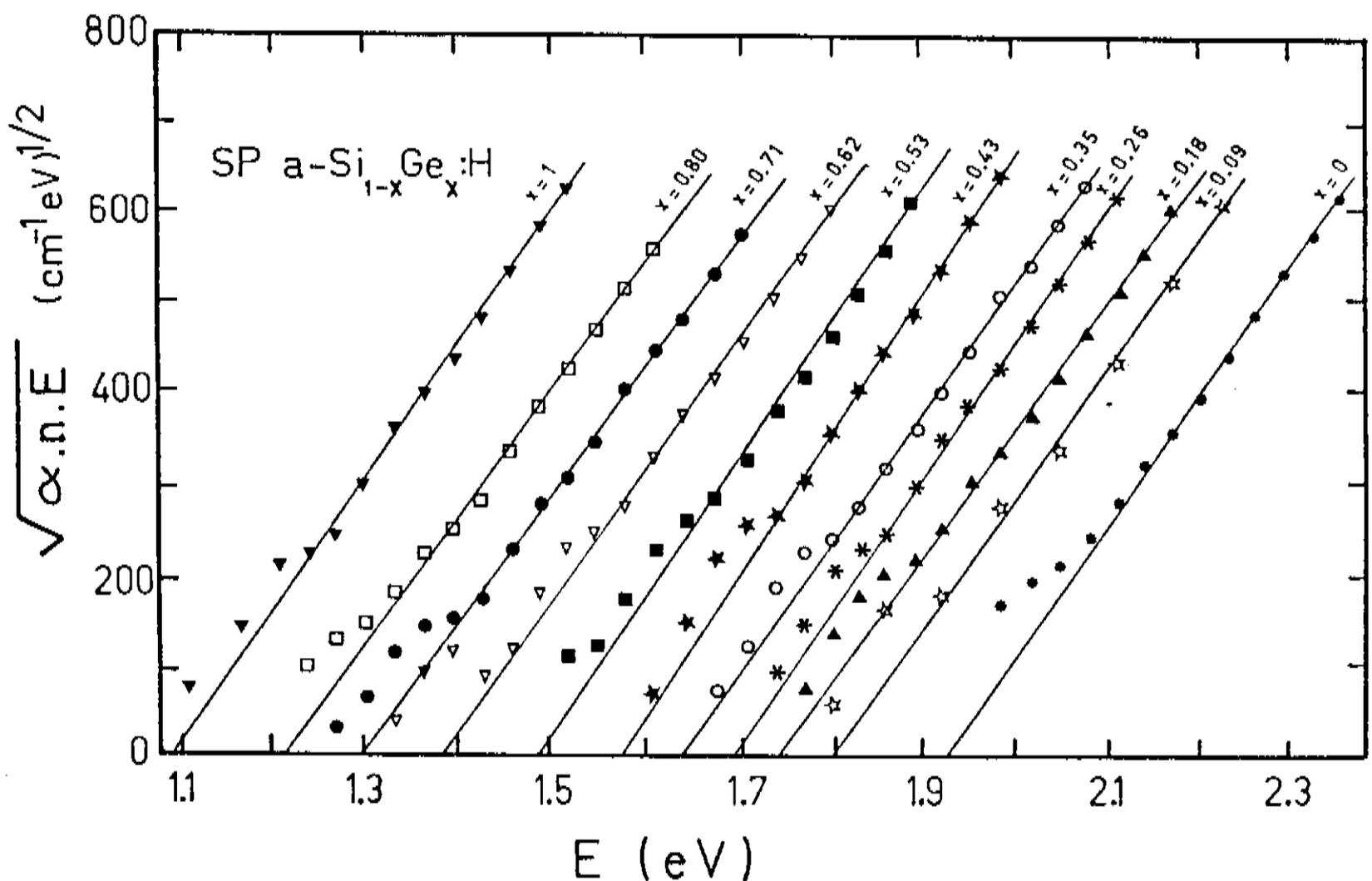


Figura 3.3 - Raiz quadrada do produto do coeficiente de absorção α , com o índice de refração n , e a energia E , em função da energia do fóton, dos filmes de germânio-silício depositados por *rf sputtering*.

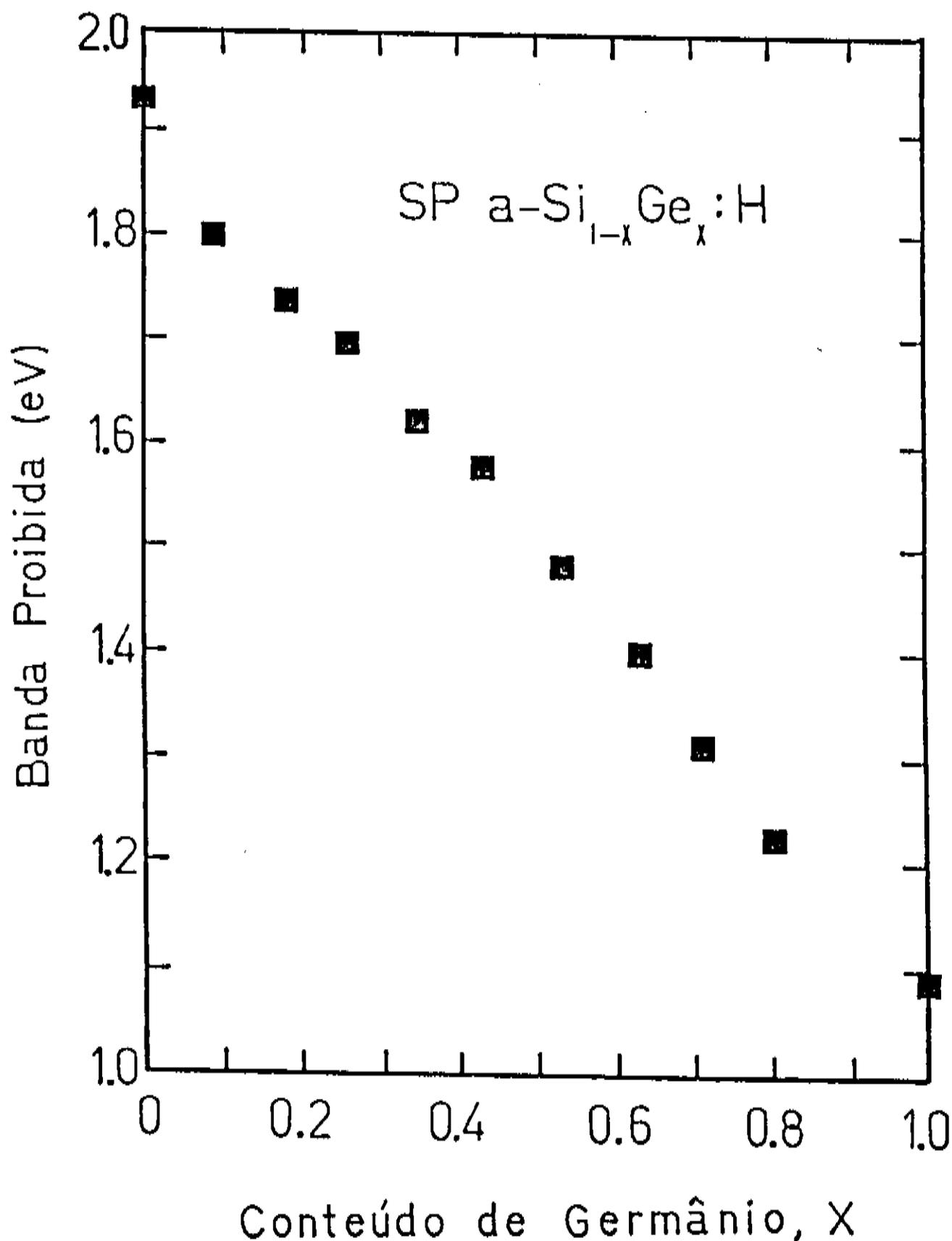


Figura 3.4 - Banda Proibida dos filmes amorfos de germânio-silício, obtidos pelo método de Tauc (figura 3.3) em função da composição dos filmes.

1,08 e 1,92 eV foram obtidos como valores extremos para o a-Ge:H e a-Si:H respectivamente. Os valores intermediários variam seguindo uma dependência monotônica quase linear entre os dois valores extremos. Os filmes ricos em silício possuem banda proibida relativamente alta. Este fato está associado a um alto teor de hidrogênio nos filmes ⁽¹²⁾.

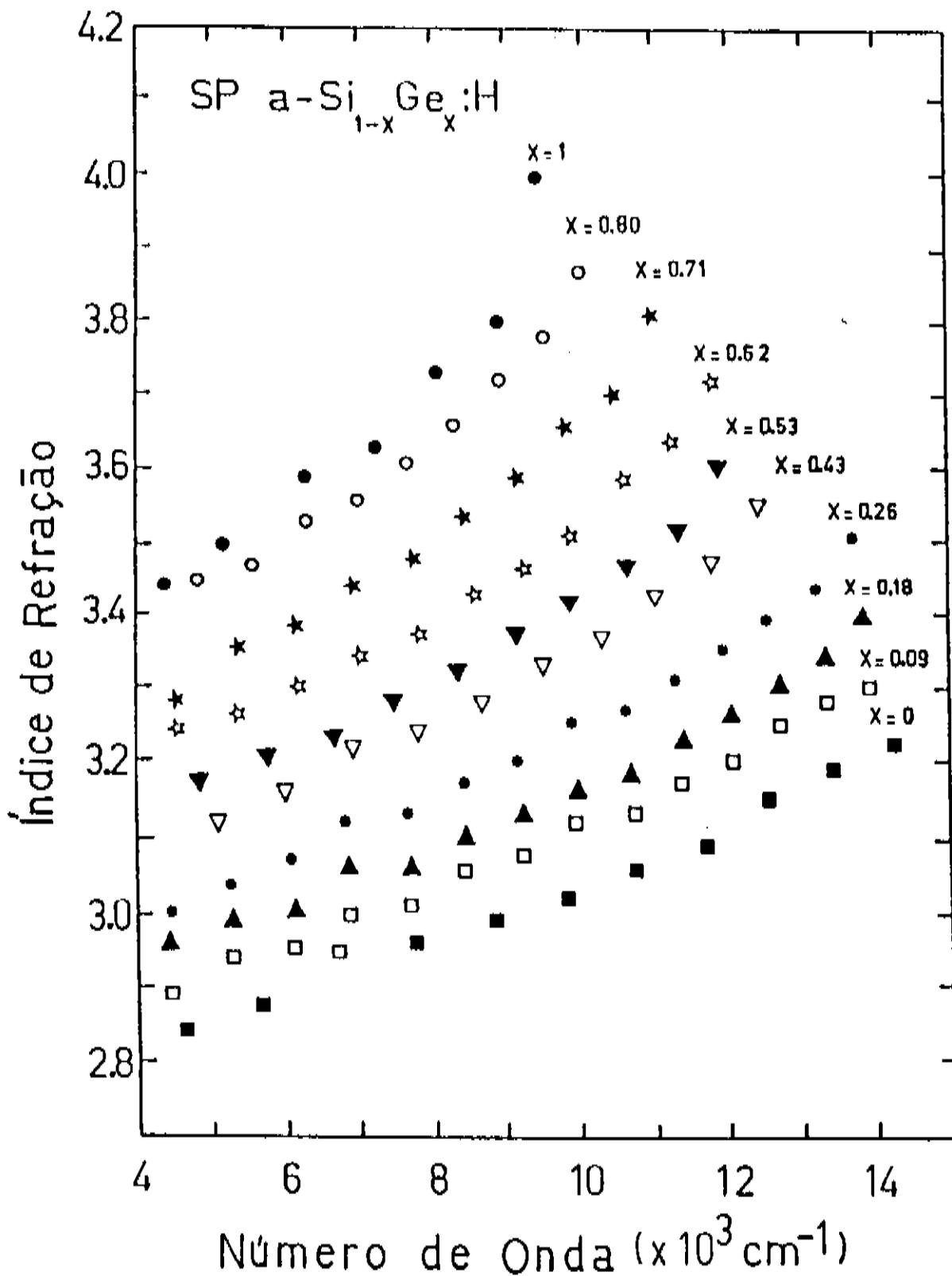


Figura 3.5 - Índice de refração em função do número de onda e da composição de todos os filmes de germânio-silício.

A fig. 3.5 mostra o comportamento do índice de refração em função do número de onda. Usando o modelo de Wemple e Didomenico ⁽²⁷⁾ para os valores desta figura, calculamos o índice de refração estático (para energia zero). Os resultados (fig 3.6) variam entre 2,86 a 3,36 (a-Si:H e a-Ge:H respectivamente).

A borda de absorção das ligas se desloca continuamente para alta energia desde o germânio até o silício amorfo hidrogenado (fig. 3.7)

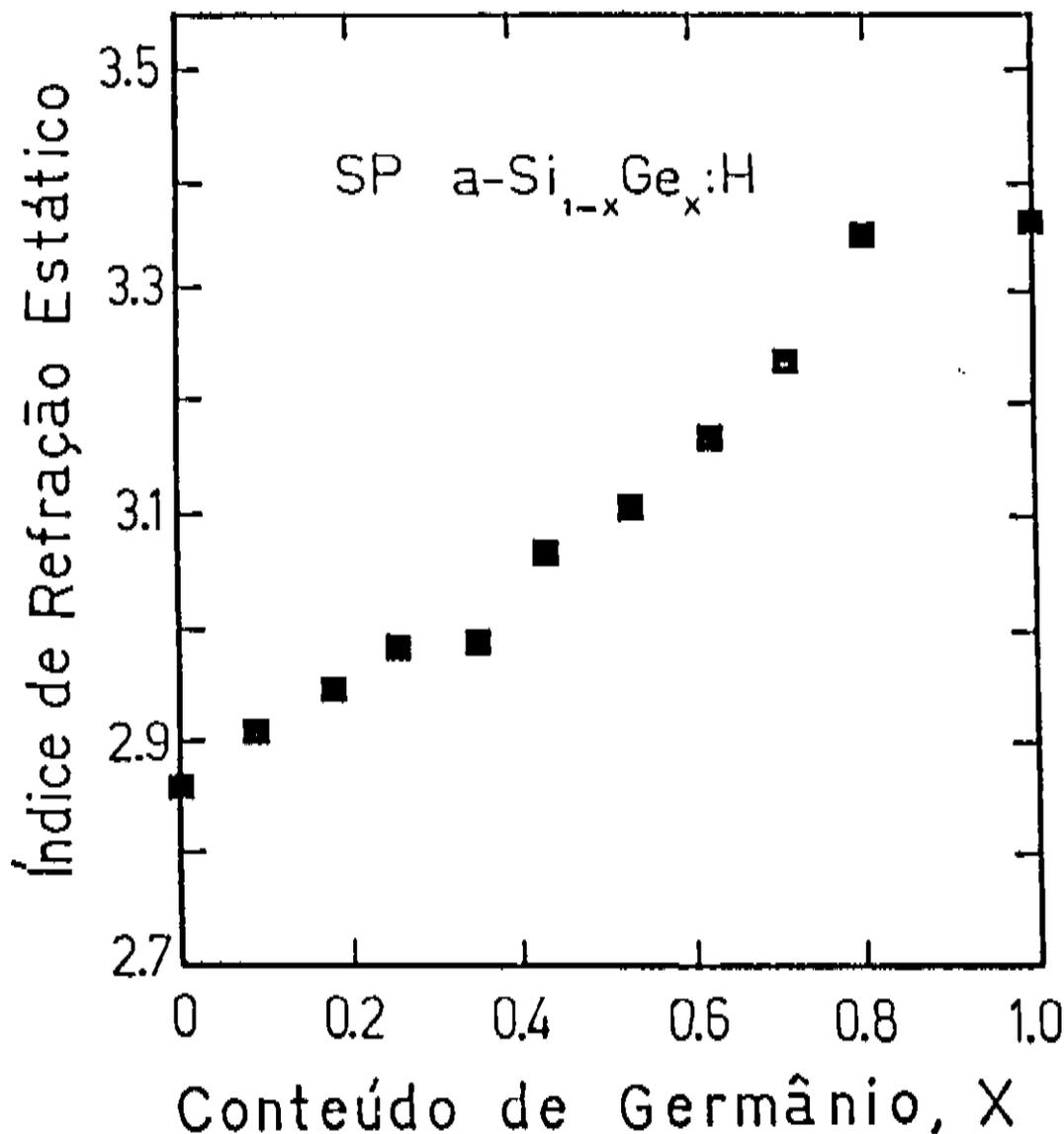


Figura 3.6 - Índice de refração estático (calculado pelo método de Wemple e Didomenico⁽²⁷⁾, utilizando os resultados mostrados na figura 3.5) dos filmes de germânio-silício, em função do conteúdo de germânio.

3.2.2 - Propriedades ópticas em função da temperatura

Quatro amostras, uma de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), outra de germânio amorfo hidrogenado (a-Ge:H) e duas de silício-germânio amorfo hidrogenado foram estudadas em função da temperatura. Várias medidas ópticas foram realizadas nestas condições. Depois da medição em cada temperatura, foram tomadas medidas à temperatura ambiente e eventualmente em temperaturas intermediárias. A fig.3.8 representa um ciclo completo de tratamento de uma amostra particular, mostrando o comportamento da banda proibida e do índice de refração em função da temperatura. Cada medida foi realizada depois de duas horas de recozimento, tempo suficiente para permitir que as principais alterações aconteçam. A diminuição nos valores da banda proibida e o aumento

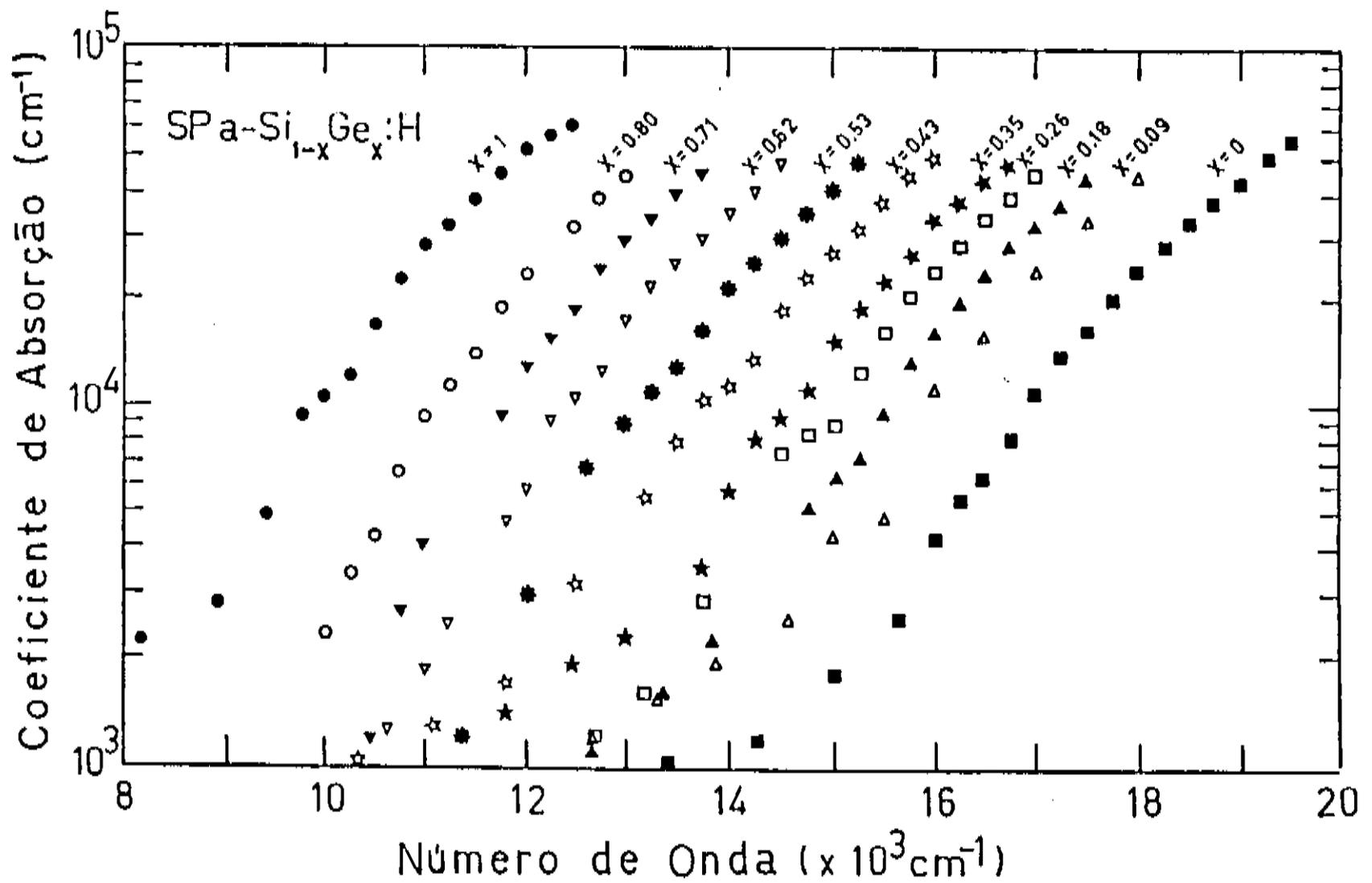
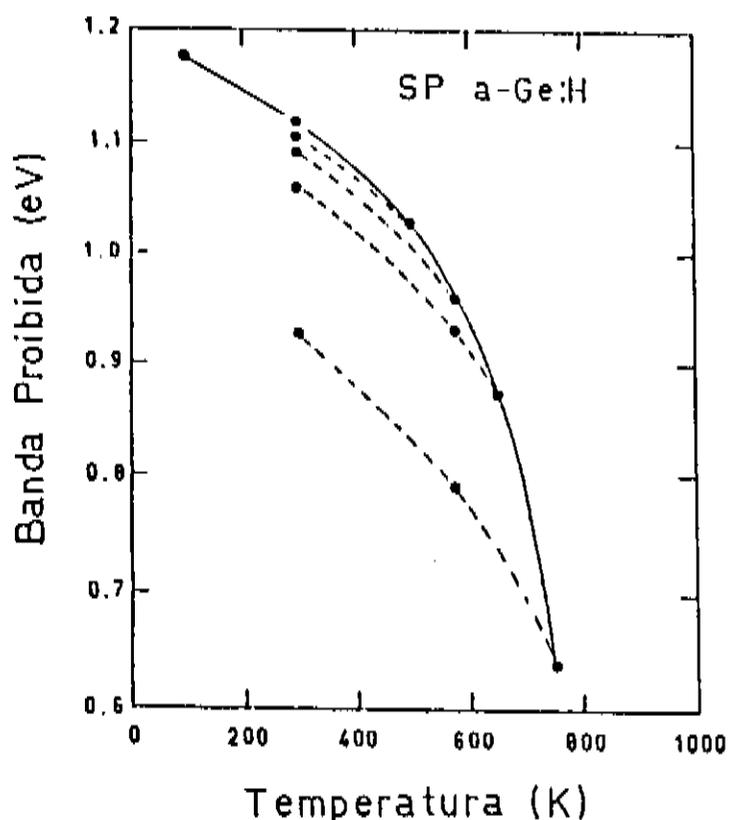


Figura 3.7 - Coeficiente de absorção dos filmes de germânio-silício em função do número de onda, mostrando o deslocamento da borda de absorção em função do conteúdo de germânio.

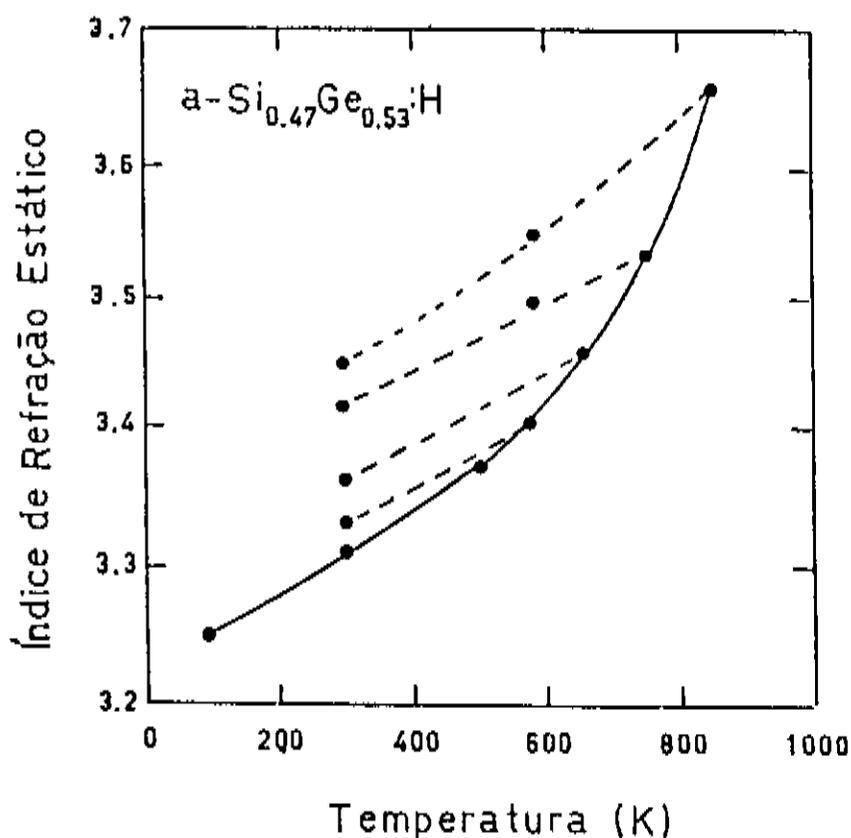
do índice de refração medidos à temperatura ambiente depois de várias medidas sequenciais, é uma clara evidência da variação irreversível devido ao tratamento térmico. A linha cheia representa a variação da banda proibida (Fig. 3.8a) e índice de refração (fig. 3.8b). Esta linha representa o efeito global com a variação da temperatura. A fig. 3.9 mostra o resultado para a banda proibida das 4 amostras.

Na fig. 3.10 representamos os valores da banda proibida medidos à temperatura ambiente em função da correspondente temperatura de recozimento. Nesta figura a irreversibilidade está ausente abaixo da temperatura de deposição dos filmes (200°C). Conseqüentemente a variação da banda proibida nesta faixa de temperatura é um processo reversível e devida principalmente à interação elétron-fônon. Uma curva semelhante é também obtida para o índice de refração.

O coeficiente de absorção (fig. 3.11) altera com o tratamento térmico. Esta figura mostra as curvas em três condições: a) temperatura ambiente inicial (295K), b) a uma temperatura alta ($T_{ann.}$), mas inferior à temperatura de



(a)



(b)

Figura 3.8 - a) Banda proibida (E_g) em função da temperatura de medição de uma amostra de a-Ge:H, mostrado o processo cíclico de variação da temperatura. Após a medida de E_g em cada ponto (linha cheia), a temperatura foi baixada para a temperatura ambiente, onde foi realizada nova medida, e em alguns casos também em valores intermediários (linhas pontilhadas); b) idem para o índice de refração estático, em outra amostra com 53% de germânio.

cristalização, e c) à temperatura ambiente, mas depois do recozimento à temperatura anterior. Verifica-se um deslocamento da borda de absorção em direção à energia mais baixa quando a temperatura aumenta. O deslocamento de a para b é um efeito global envolvendo fenômenos reversíveis e irreversíveis, enquanto o deslocamento de a para c representa o efeito irreversível após o tratamento térmico. A diferença entre estes dois deslocamentos é uma variação reversível.

Para entender os resultados obtidos com o tratamento térmico de nossas amostras é necessário discutir primeiramente os resultados dos elementos extremos das ligas hidrogenadas e não hidrogenadas. O comportamento de irreversibilidade e reversibilidade da banda proibida, do índice de refração e do coeficiente de absorção com o aumento da temperatura estão relacionados com vários fenômenos. Os mais importantes são as mudanças estruturais e de densidade de ligações pendentes.

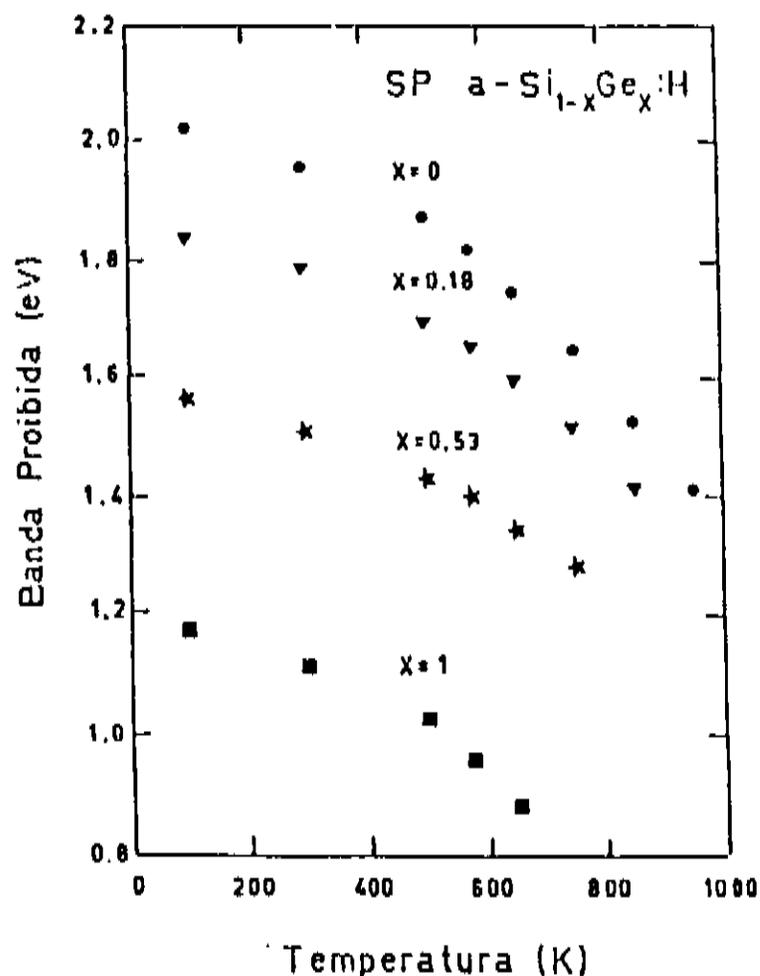


Fig. 3.9

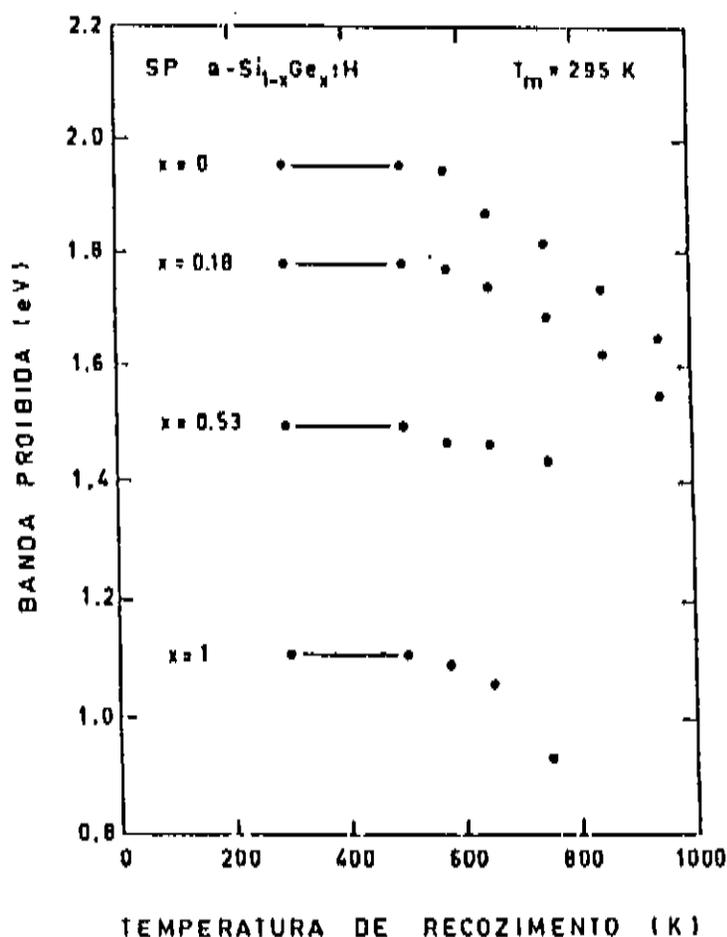


Fig. 3.10

Figura 3.9 - Banda proibida em função da temperatura de medição, para as quatro amostras analisadas, mostrando apenas os valores que se encontram na curva cheia da figura 3.8a.

Figura 3.10 - Banda proibida (medida à temperatura ambiente) em função da temperatura de recozimento das quatro amostras de germânio-silício analisadas.

Em filmes não hidrogenados existem vários fenômenos associados com a variação na densidade de ligações pendentes. O aumento da temperatura promove um rearranjo dos átomos, relaxando a rede. Como resultado é obtido um filme com menor densidade de

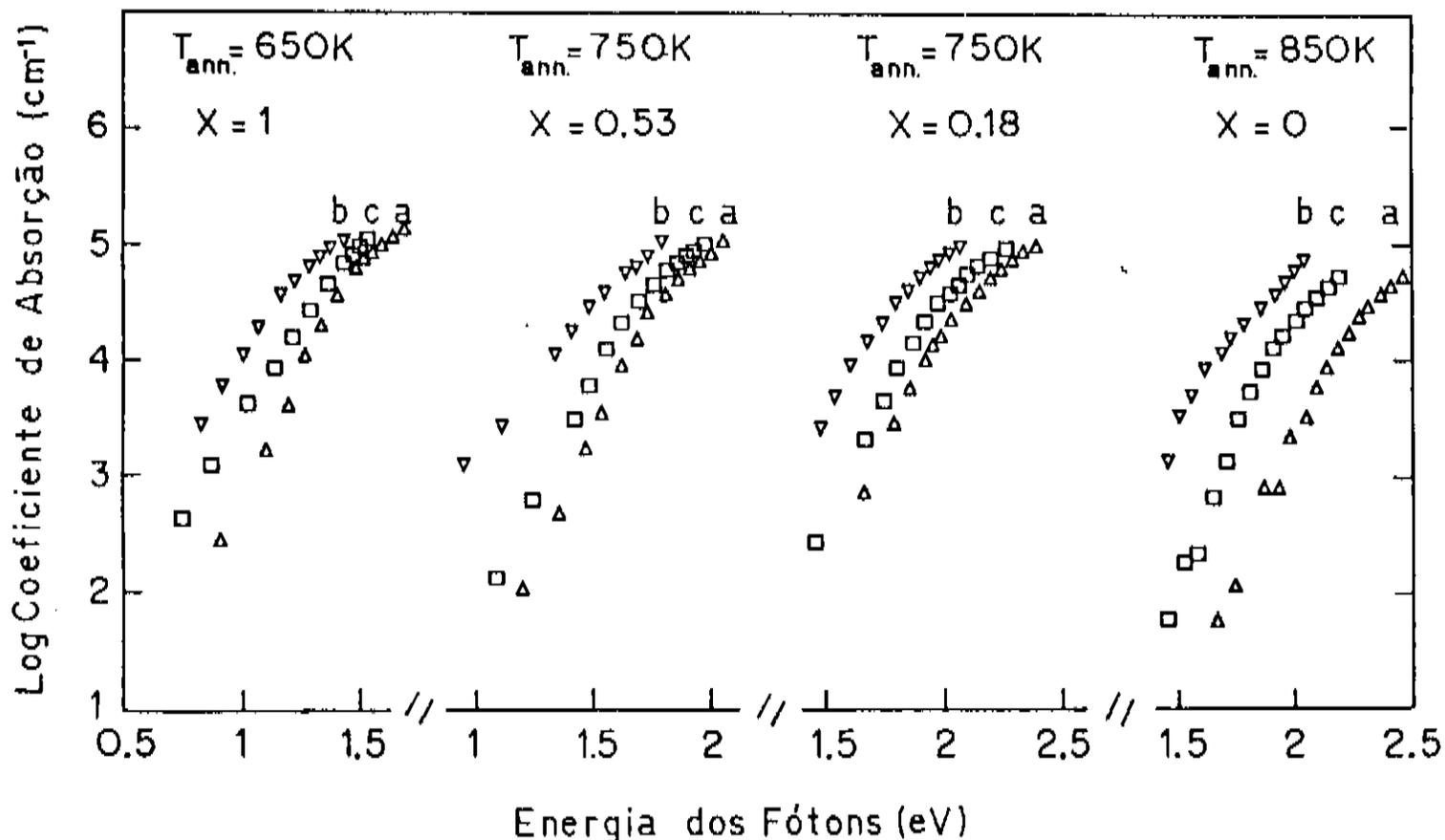


Figura 3.11 - Coeficiente de absorção para as quatro amostras de germânio-silício em função da energia dos fótons. A curva a corresponde aos valores medidos à temperatura ambiente antes de qualquer tratamento térmico; a curva b foi medida em uma temperatura, T_{ann} , abaixo da temperatura de cristalização, e a curva c foi medida à temperatura ambiente, mas após o recozimento.

ligações pendentes como já foi observado em filmes de silício amorfo a-Si⁽¹³⁾. Alguma saturação das ligações pendentes também pode ocorrer pela presença de oxigênio residual. Por outro lado outras ligações pendentes podem ser criadas em torno de microcristais, produzidos durante o processo de recozimento, devido à quebra de ligações Si-Si, Ge-Si e Ge-Ge nas bordas dos grãos, durante sua formação. Este problema pode ser provavelmente maior nos filmes ricos em Ge. Alguns estudos mostram que nestes filmes ocorre uma cristalização parcial quando a temperatura aumenta, ou seja, a temperatura de cristalização não é bem definida. Já com o silício parece que é diferente uma vez que não existe evidência por difração de raios-x, de que ocorra qualquer processo lento de cristalização antes da temperatura de cristalização propriamente dita^(14,15).

Por outro lado em filmes hidrogenados, as mudanças estruturais e da densidade de ligações pendentes com o aumento da temperatura, são causadas principalmente pela evolução de hidrogênio. Foi observado que a evolução de hidrogênio aumenta a densidade de spins paramagnéticos ⁽¹⁶⁾, aumentando assim a densidade de estados dentro da banda proibida. Temos de considerar neste caso também um rearranjo na rede alterando as propriedades dos filmes.

No silício amorfo hidrogenado alguns modelos têm sido propostos para explicar o mecanismo de evolução de hidrogênio do filme com o aquecimento. A curva de evolução dada por dN/dt em função da temperatura geralmente apresenta duas regiões de evolução de hidrogênio caracterizadas por dois processos diferentes. A evolução à baixa temperatura corresponde à liberação de hidrogênio ligado na forma $Si-H_2$, e o processo a alta temperatura é dominado pela difusão de hidrogênio atômico seguido de recombinação na superfície ^(15,17-19,25). Beyer et. al. atribuem o processo a baixas temperaturas à dessorção de hidrogênio ligado a superfícies internas, seguida de auto difusão de H_2 através de cavidades na rede. O primeiro mecanismo de evolução mostra um pico, na curva de evolução de hidrogênio dado por dN/dt , entre 600-650 K. À temperatura próxima de 700K o hidrogênio que evolui por este mecanismo já está completamente liberado do filme. O segundo processo tem um pico em torno de 900-950 K, e o hidrogênio que evolui por este processo deixa completamente o material em torno de 1000 K, antes de ocorrer a cristalização. Em filmes de germânio amorfo hidrogenado produzido por glow discharge, o máximo de dN/dt da ligação $Ge-H_2$ está em torno de 285°C ⁽¹⁶⁾. Bermejo e Cardona ⁽¹⁴⁾ mostraram que o hidrogênio ligado desta forma (produzido por *rf sputtering*) começa a deixar o filme em torno de 200°C, antes da cristalização se processar a 250°C. E por volta de 300°C (após o processo de cristalização) já não existe mais este tipo de ligação. O hidrogênio ligado na forma $Ge-H$ deixa o filme em torno de 450°C.

Qualquer que seja o processo de evolução de hidrogênio observado nestes filmes, esperamos que os mesmos aconteçam também nas ligas de silício germânio amorfo hidrogenado apresentando um comportamento intermediário em relação aos filmes de $a-Si:H$ e

a-Ge:H. O ponto inicial de evolução sendo então modificado pela concentração de germânio e pela quantidade de hidrogênio ligado aos elementos. Quanto mais alta a concentração de germânio e de hidrogênio ligado a ele, mais baixa deve ser a posição do pico da curva de evolução dado por dN/dt , como já foi observado em ligas de silício-germânio depositado por *glow discharge* ⁽⁵⁾.

A liberação de hidrogênio aumenta os estados na cauda próximo à borda da banda proibida, deslocando a borda de absorção, de forma que a banda proibida diminui quando a temperatura de recozimento aumenta (fig. 3.9 e 3.10). Um efeito contrário é promovido pelo rearranjo da rede. Brodsky et. al. ⁽¹⁵⁾ reportaram um aumento na banda proibida de 1,26 para mais de 1,4 eV quando a temperatura de recozimento do silício amorfo foi elevada até 700 K. O rearranjo da rede elimina algumas ligações pendentes criadas quando o hidrogênio evolui. Como resultado a banda proibida dos filmes ricos em silício após recozimento em altas temperaturas, é quase comparável à de filmes não hidrogenados mas recozidos. Efeito similar pode ser atribuído aos filmes ricos em germânio.

Uma temperatura de irreversibilidade menor é esperada para os filmes ricos em germânio, apesar deste fato não estar muito evidente na figura 3.10, onde a temperatura de irreversibilidade está em torno de 500 e 600 K. Nós também esperamos uma alta variação na banda proibida e no índice de refração em torno da temperatura de máximo dN/dt de cada tipo de evolução de hidrogênio. Mas, devido à grande distância entre dois pontos consecutivos na temperatura de recozimento, não foi possível observar este comportamento. Alguns outros fatores podem contribuir na determinação da temperatura de irreversibilidade. Por exemplo, a qualidade do filme depende das condições usadas para crescê-lo. Mesmo que tenhamos tentado usar as mesmas condições para todos os filmes, não foi possível obtê-las porque a composição do alvo é diferente para cada amostra.

O deslocamento na borda de absorção e o aumento na densidade de estados com o tratamento térmico também aumenta o coeficiente de absorção, α (fig. 3.11). Isto explica o aumento no índice de refração quando a temperatura de recozimento aumenta. O índice de refração estático, n_0 , está relacionado com a parte

imaginária da função dielétrica ϵ_2 :

$$n_o^2 = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_2}{E} dE \quad (1)$$

de forma que um aumento no coeficiente de absorção, $\alpha(E) = (E/hcn) \epsilon_2(E)$, dá uma contribuição positiva para n_o (fig. 3.8b).

As medidas ópticas não são muito adequadas para detectar cristalização nos filmes, pelo menos em filmes parcialmente cristalizados. Entretanto, quando a temperatura de cristalização é alcançada, algumas variações abruptas foram observadas nos parâmetros ópticos.

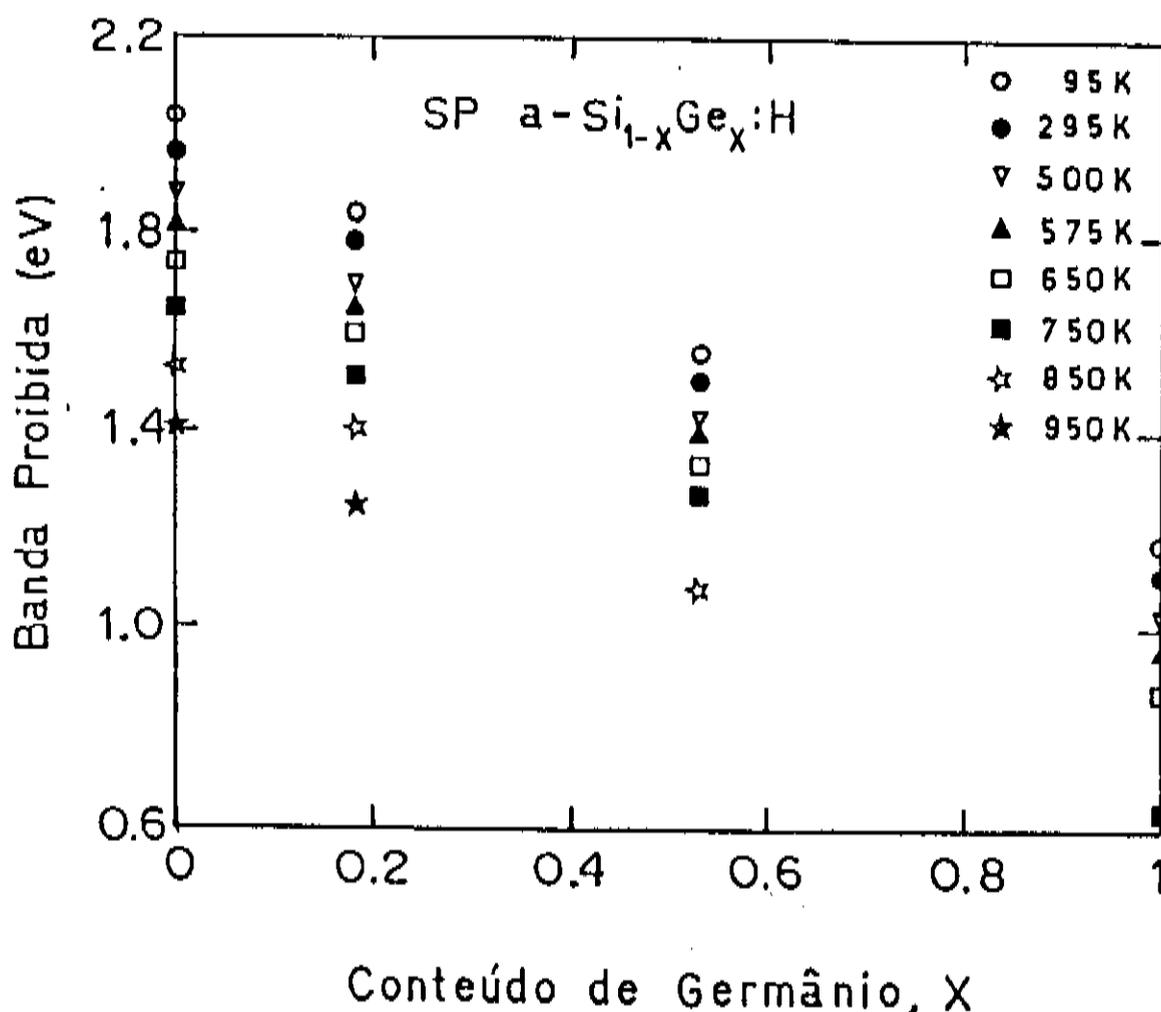


Figura 3.12 - Banda proibida dos filmes de germânio-silício, em função do conteúdo de germânio e da temperatura de medição.

A fig. 3.12 mostra a banda proibida das ligas como função do conteúdo de germânio, em diferentes temperaturas de recozimento. Um comportamento aproximadamente linear é obtido em todas as temperaturas. Em torno da temperatura de cristalização a banda proibida diminui para valores tendendo à do material cristalino (o mesmo ocorre também com o índice de refração). Isto

pode ser verificado pelo último ponto desta curva, exceto para o silício puro onde não atingimos a temperatura de cristalização. Mas estes valores não são iguais aos dos materiais cristalinos provavelmente devido a uma cristalização incompleta.

A temperatura de cristalização não foi cuidadosamente investigada. Em nosso experimento a temperatura de cristalização do a-Si:H e do a-Ge:H estão acima de 950 K e 650 K respectivamente. As outras amostras apresentam uma diminuição monotônica entre estes dois valores. Uma certa incerteza deve ser associada a estes resultados, uma vez que a temperatura de cristalização de materiais amorfos não possui um valor universal, mas depende do método usado, dos parâmetros de preparação, da pureza do filme, da espessura, e do tipo de substrato usado. Por exemplo, o silício amorfo e germânio amorfo se cristalizam entre 450-650°C e entre 200-400°C respectivamente (20,21).

3.3 - PROPRIEDADES DE TRANSPORTE

A hidrogenação altera drasticamente as propriedades de transporte dos ligas de silício-germânio. Esta mudança depende do conteúdo de hidrogênio, do método e das condições de preparação. No germânio amorfo hidrogenado preparados por *rf sputtering* foi possível diminuir a condutividade em várias ordens de grandeza. A fig.3.13 representa a resistividade no escuro em função do inverso da temperatura, de uma amostra não hidrogenada (06GS), e de três amostras hidrogenadas (05GS, 09GS, e 10GS), com concentrações crescentes de hidrogênio (14, 18 e ≥ 20 at.% respectivamente). Dentro de nosso erro experimental estas curvas mostram que o germânio amorfo hidrogenado possui um tipo de condutividade ativada.

A otimização das propriedades eletrônicas do germânio amorfo pelo uso de hidrogênio tem sido reportado na literatura (22-24), e explicado em termos da passivação das ligações pendentes e da relaxação da rede. Os resultados da fig 3.13 indicam a importância do efeito da hidrogenação nas propriedades de transporte dos semicondutores amorfos com ligações tetraédricas. A limpeza dos estados eletrônicos na pseudo-banda

proibida pela ação de átomos de hidrogênio, altera a condutividade DC, dominada pelo processo *hopping* entre estados localizados, em um processo de condução do tipo ativado, com transporte de portadores nos estados estendidos das bandas.

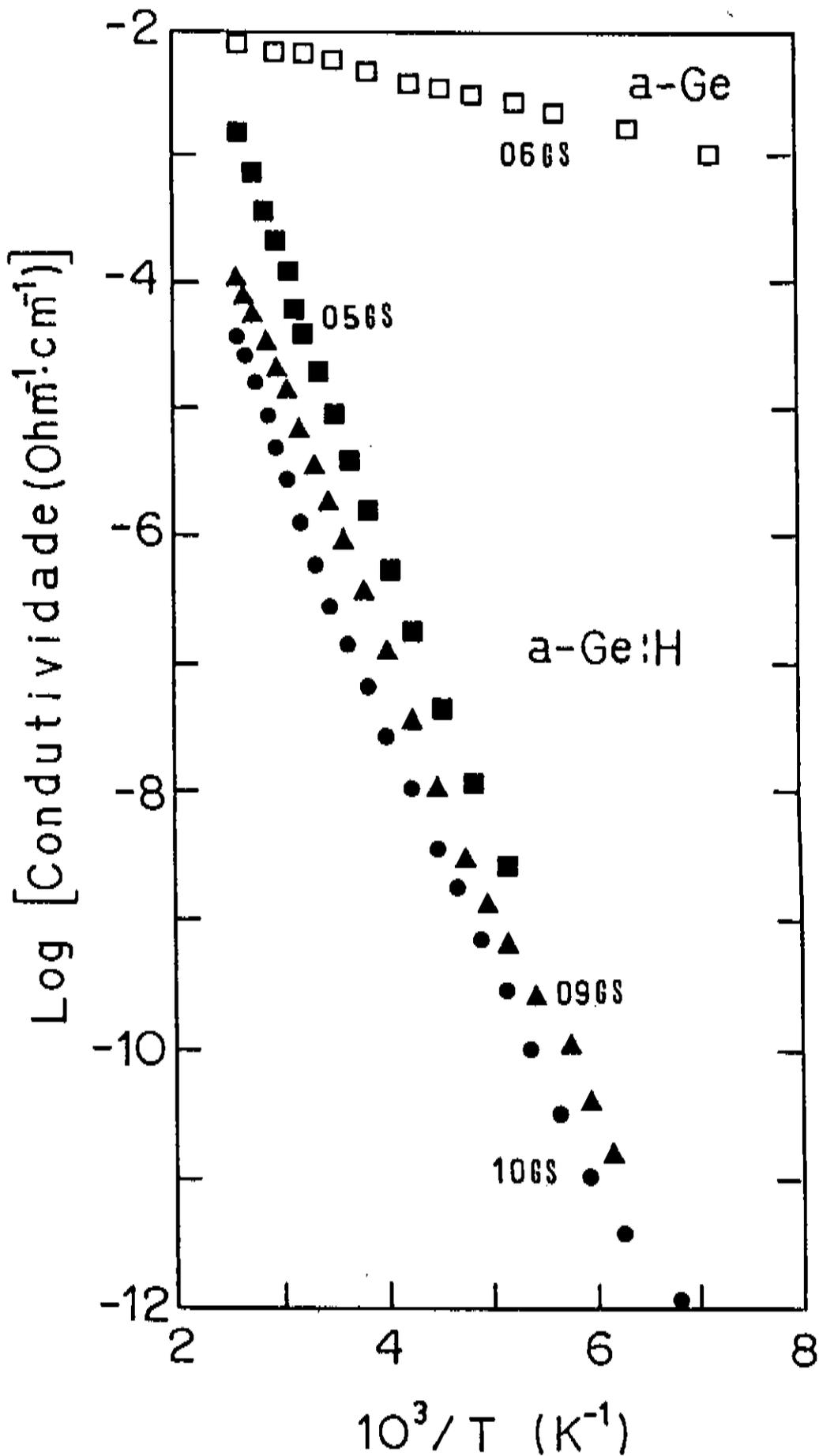


Figura 3.13 - Condutividade em função do inverso da temperatura, de um filme a-Ge e três filmes de a-Ge:H, mostrando o efeito do hidrogênio nas propriedades de transporte dos filmes.

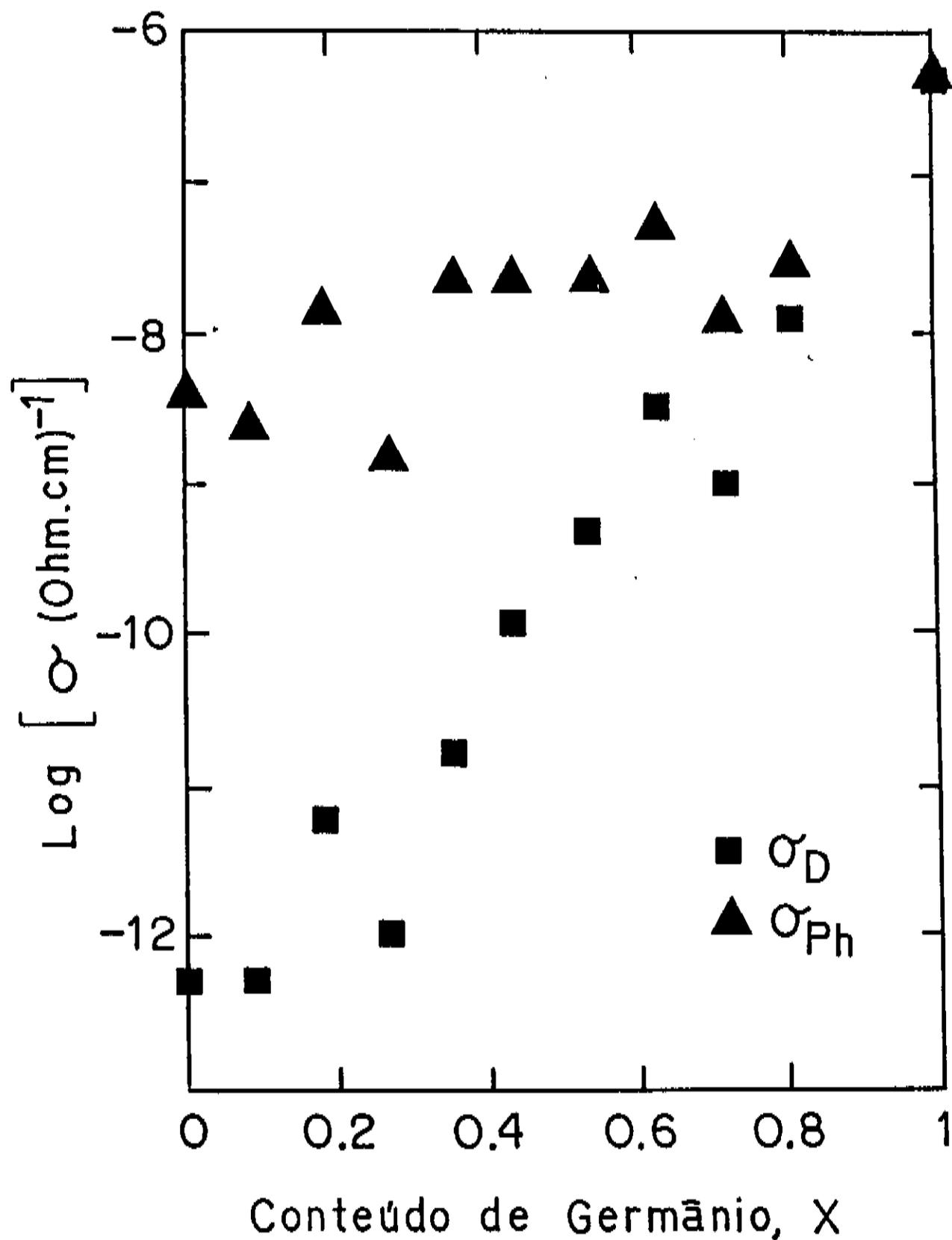


Figura 3.14 - Condutividade no escuro e fotocondutividade (≈ 80 mW/cm², com luz branca) dos filmes de germânio-silício, em função do conteúdo de germânio.

A condutividade e a energia de ativação ($\approx 0.45 \pm 0.02$ eV) medida em nossas amostras de a-Ge:H estão de acordo com o modelo para a densidade de estados na banda proibida do a-Ge:H proposto por Stutzmann et al.⁽²⁴⁾. Em nossas amostras podemos ressaltar que a incorporação de hidrogênio com uma quantidade maior do que a encontrada em outros trabalhos,

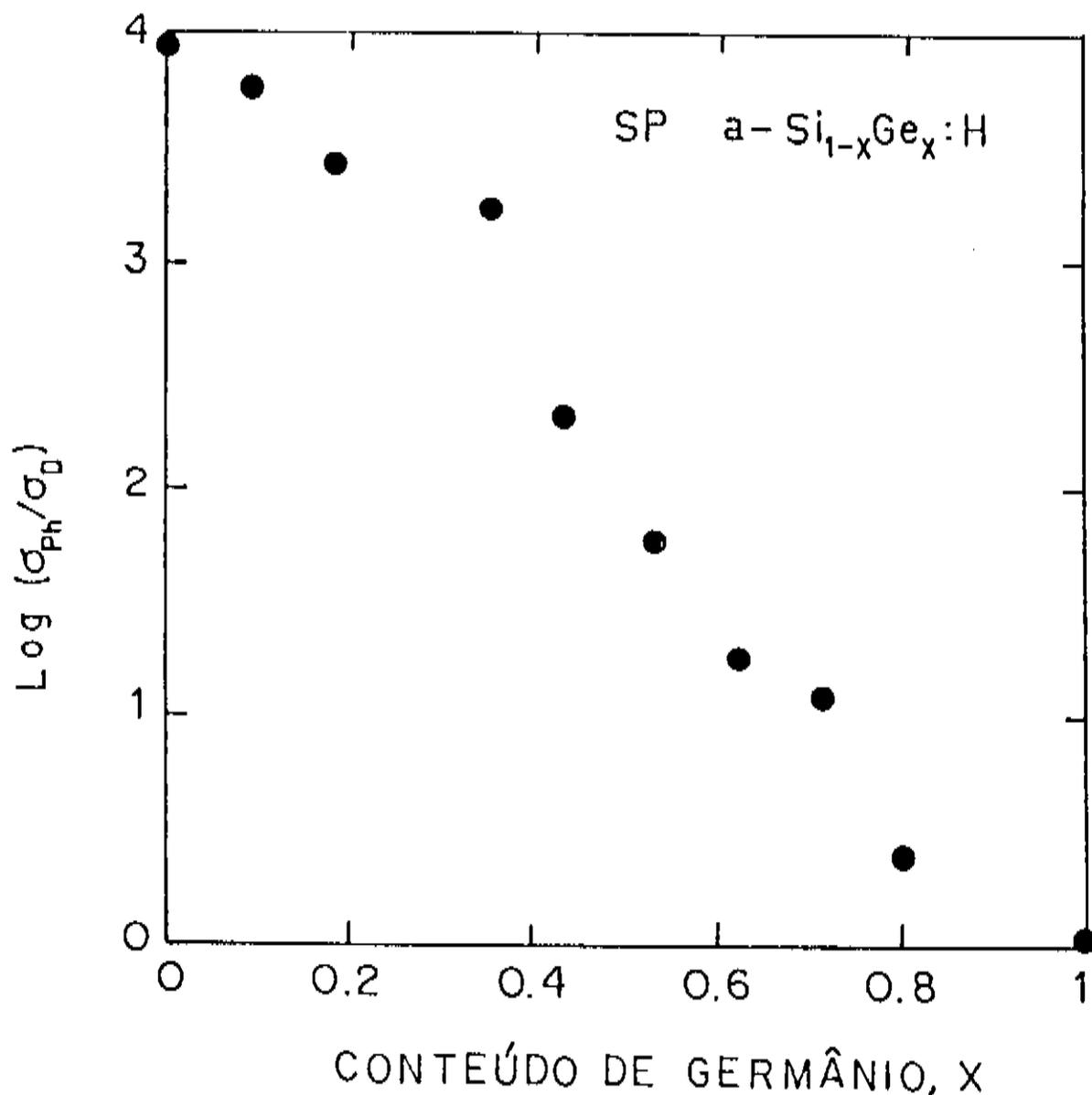


Figura 3.15 - Razão entre a fotocondutividade e a condutividade no escuro, σ_{ph}/σ_D , dos filmes de germânio-silício, em função do conteúdo de germânio.

permitiu-nos obter filmes com maior resistividade. Ou seja, à medida que se introduz mais hidrogênio no filme, elimina-se mais ligações pendentes, relaxa-se mais a rede, de forma que a densidade de estados dentro da banda proibida diminui, aumentando assim a resistividade do filme. É impressionante observarmos que em torno de 150 K a condutividade do filme com maior conteúdo de hidrogênio ($\geq 20\%$) é cerca de 9 ordens de magnitude menor do que o filme não hidrogenado.

A condutividade à temperatura ambiente das ligas amorfas de silício-germânio aumenta de forma quase exponencial em função do conteúdo de germânio (fig 3.14). Nesta figura está representado também a fotocondutividade sob iluminação branca com aproximadamente 80 mW/cm^2 . O valor da condutividade com luz não

varia muito, entretanto a relação entre a condutividade com luz (σ_{ph}) e no escuro (σ_d) diminui rapidamente a partir de uma concentração em torno de 40% de germânio (fig 3.15).

O fato do hidrogênio se ligar preferencialmente ao silício explica em parte esta queda na fotocondutividade, mas na verdade mesmo grandes conteúdos de hidrogênio no germânio não aumenta a fotocondutividade significativamente. Nas amostras 05GS, 09GS e 10GS a razão entre a condutividade no escuro e com luz foi em torno de 1.2, 1.4 e 1.6 respectivamente. Embora pequenos, estes valores são os melhores já publicados na literatura em filmes de a-Ge:H depositados por *sputtering*. Uma das razões para isto é a grande quantidade de hidrogênio incorporado. Os melhores valores para a razão σ_{ph}/σ_d no silício amorfo foi de 5×10^9 , um valor muito grande comparado ao obtido no germânio amorfo. Entretanto este valor permanece entre uma a duas ordens de grandeza abaixo dos melhores valores para silício amorfo depositado por *glow discharge*.

A alta resistividade do silício comparada com outros valores reportados na literatura é devido à grande quantidade de Si-H_2 ^(3,26) observada em nossas amostras.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - I. Chambouleyron, D. Chelle and P. Baruch, Proc. 2nd International Photovoltaic Science and Engn. Conf., Ed. Yu Pei-nuo, Adfield Advertising Co. Ltd., Hong Kong, 596 (1986);
- 2 - S. Oda, Y. Yamaguchi, J. Hanna, S. Ishihara, R. Fujiwara, S. Kawate, and I. Shimizu, Tech. Digest, 1st PVSEC, Kobe, Japan 1984, p. 429
- 3 - M. Wakagi, M. Chigasaki, K. Tamahashi, T. Ohno, M. Naruse, M. Hanazono and E. Maruyama, 11th ICALS, Rome, Sept. (1985), J. of non-Crystalline Solids 77 & 78 (1985);
- 4 - R. A. Rudder, G. N. Parsons, J. W. Cook, Jr., and G. Lucovsky, J. of Non-Crystalline Solids 77 & 78, 885 (1985);
- 5 - W. Paul, D. K. Paul, B. von Roedern, J. Blake and S. Oguz, Physical Review Letters, 46, 1016 (1981);
- 6 - A. Matsuda, K. Yagii, M. Koyama, M. Toyama, Y. Imanishi, N. Ikuchi and K. Tanka, Appl. Phys. Lett. 47 (10), 1061 (1985);

- 7 - Veja por exemplo um artigo Review de W. Paul, G. A. N. Connell, and R. J. Temkin, in Adv. Phys. 22,529 (1973);
- 8 - G. A. N. Connell and J. R. Pawlik, Phys. Rev. B13,787 (1976);
- 9 - M. Cardona, Phys. Stat. Solidi (b), 118, 463 (1983);
- 10 - C. J. Fang, K. J. Grunz, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond, G. Muller and S. Kalbitzer, J. Non-cryst. Solids, 35 & 36 , 255 (1980);
- 11 - W. Beyer, in : Tetraedrally Bonded Amorphous Semiconductors, eds. D. Adler and H. Fritzsche (Plenum, New York, 1985)p. 129
- 12 - E. C. Freeman and W. Paul, Physical Review B, 20, 2, 716 (1979);
- 13 - S Hasegawa, S. Yasaki, and T. Shimizu, Solid State Communications, v. 26, 407 (1978)
- 14 - D. Bermego and M. Cardona, J. of non-crystalline Solids 32,421 (1979)
- 15 - Brodsky, R., S. Title, K. Welsen, and G. D. Pettit, Physical Rev. B1, 2632, (1970)
- 16 - C. C. Tsai and H. Fritzsche, Solar Energy Mat., 1, 29 (1979)
- 17 - J. A. Mc Millan and E. M. Peterson, J. Appl. Physics, 50,5238 (1979)
- 18 - H. Fritzsche, Proc. of the 17th Int. Conf. on Amorphous Liquid Semiconductors (edited by W.E. Spear - University of Edinburg, Edinburg, 1977)p. 3
- 19 - M. H. Brodsky, M. A. Frish, J. F. Ziegler, and W. A. Lanford, Appl. Phys. Letter.,30,561 (1977)
- 20 - R. F. Adamsky, J. Vacuum Sci. Technol. 6, 542 (1969)
- 21 - A. Barna, Proc. Colloq. Thin Films, Budapest, 1965
- 22 - G. A. N. Connel and J. R. Pawlik, Phys. Rev. B 13, 787 (1976);
- 23 - A. J. Lewis, Phys. Rev. B, 14, 658 (1976)
- 24 - M. Stutzmann, J. Stuke and H. Dersch, Phys. Stat. Solidi (b), 115, 141 (1983);
- 25 - W. Beyer, H. Wagner and F. Finger, 11th Int. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductor, Rome, Sept., 2-6, 1985
- 26 - E. C. Freeman and W. Paul, Physical Review B, 20, 2, 716 (1979)
- 27 - S. H. Wemple and M. Didomenico Jr., Phys. Rev. B., 3, 1338 (1971);

LIGAS AMORFAS DE GERMANIO-NITROGÊNIO

Devido à sua alta importância tecnológica, os filmes de nitreto de silício tem sido intensivamente estudados tanto experimental como teoricamente, na forma cristalina estequiométrica ($c\text{-Si}_3\text{N}_4$) ou na forma de filmes finos amorfos não estequiométricos ($a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x$) (1-4). Os filmes amorfos possuem banda proibida entre a do silício amorfo hidrogenado ($\approx 1,75$ eV) e a do nitreto de silício estequiométrico (em torno de 5 eV) e tem sido usado como janela óptica em células solares; como isolante em estruturas MIS e como camada passivante em dispositivos eletrônicos. Contrariamente, o nitreto de germânio foi muito pouco investigado. Basicamente todo estudo feito sobre este material foi realizado na sua forma cristalina estequiométrica $c\text{-Ge}_3\text{N}_4$, ou com estrutura amorfa, mas sempre visando a obtenção de um material com alto conteúdo de nitrogênio com características isolantes, ou com baixa concentração de nitrogênio, a nível de dopagem.

O uso do nitreto de silício não estequiométrico na microeletrônica, motivou-nos a desenvolver o nitreto de germânio não estequiométrico, pensando em obter ligas com banda proibida que fosse menor do que a do silício amorfo e maior do que a do germânio. Além disso, procuramos também obter filmes com propriedades isolantes, ou seja, com alto conteúdo de nitrogênio, numa composição próxima do estequiométrico. Estruturalmente, os dois sistemas são bastantes similares. O nitreto de silício, ($c\text{-Si}_3\text{N}_4$), e o nitreto de germânio, ($c\text{-Ge}_3\text{N}_4$), têm uma estrutura

hexagonal. O silício (germânio) está ligado a quatro átomos de nitrogênio, e cada átomo de nitrogênio está ligado a três átomos de silício (germânio). Enquanto isso o germânio cristalino (c-Ge) e o silício cristalino (c-Si) possuem a estrutura do diamante.

Alguns trabalhos tem sido publicados sobre a preparação de nitreto de germânio estequiométrico pela reação de amônia (NH_3) com germânio (Ge) ou tetrahalogenetos de germânio (GeCl_4 , etc), e pela reação de germânio com hidrazina (N_2H_4)⁽⁵⁻⁹⁾. Na referência (9) estão descritas as propriedades de filmes de óxido-nitretos de germânio não estequiométricos em função do conteúdo de oxigênio. Vários artigos foram também publicados a respeito das propriedades passivantes do nitreto de germânio em superfícies de arseneto de gálio (GaAs) e germânio, na fabricação de estruturas MIS e transistores de efeito de campo⁽⁹⁻¹²⁾. Finalmente, o efeito de dopagem com nitrogênio do c-Ge (por implatação iônica) e do a-Ge (por *sputtering*), foi investigado por Pavlov et. al.⁽⁹⁾ e por Takano et. al.⁽¹⁴⁾ respectivamente. Entretanto nenhum estudo sobre as propriedades fundamentais do nitreto de germânio amorfo não estequiométrico (com composições de nitrogênio variando continuamente entre zero e a composição do estequiométrico (57% de N), tem sido reportado.

Nesta tese, apresentamos algumas propriedades estruturais e optoeletrônicas de filmes finos amorfos de ligas de germânio-nitrogênio não estequiométricas preparadas por *rf sputtering* e por *rf glow discharge*. O método de *glow discharge* foi usado pela primeira vez na fabricação de filmes de nitretos de germânio⁽¹⁵⁾. Será mostrado que a inclusão de átomos de N na rede do Ge produz importantes alterações nas propriedades ópticas e elétricas do material. Adiantamos que muitas questões não foram respondidas neste trabalho e que assim se tornam tema para outras investigações.

4.1 - PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Nesta seção apresentamos algumas propriedades estruturais dos filmes de nitreto de germânio não estequiométricos. A determinação de um modelo estrutural completo

é bastante complicado e difícil de ser obtido. Mesmo em sistemas muito estudados como o silício amorfo, não existe um modelo totalmente aceito. Apresentaremos alguns resultados sobre a estrutura local que podem contribuir para se ter uma visão geral da estrutura dos filmes. Também faremos uma análise sucinta sobre as propriedades vibracionais da rede.

4.1.1 - Estrutura

Antes de iniciarmos qualquer discussão a respeito das propriedades estruturais do nitreto de germânio amorfo não estequiométrico, lembremos que o germânio cristalino tem uma rede cúbica com a estrutura do diamante numa configuração tetraédrica com ligações híbridas sp^3 (cada átomo de germânio está ligado a 4 outros átomos de germânio). Por outro lado o nitreto de germânio cristalino tem uma estrutura hexagonal, onde cada átomo de germânio está ligado a 4 átomos de nitrogênio formando ligações com um ângulo de 109.5° , numa configuração tetraédrica, enquanto os átomos de nitrogênio estão ligados a 3 átomos de germânio numa configuração planar com os orbitais formando ligações com ângulo de 120° . Estas diferenças certamente darão origem a perturbações estruturais nas ligas não estequiométricas.

No estudo do nitreto de germânio é conveniente reportarmos ao nitreto de silício, pois este possui uma estrutura análoga, além de ser um material cujas propriedades são muito mais conhecidas. O silício cristalino têm a mesma estrutura do germânio cristalino e nitreto de silício a mesma do nitreto de germânio cristalino, como já dissemos no início deste capítulo.

Amostras de nitreto de germânio foram depositadas em várias temperaturas (360° , 230° e 180°C). Uma série de amostras depositadas por *sputtering* a 360°C foram analisadas por difração de raio-X. Nesta série está incluída uma amostra de germânio amorfo hidrogenado, que apresentou um pequeno grau de cristalinidade relativo ao germânio puro. Apareceram picos de difração muito pequenos relativos aos planos (111), (220), (311), e (400). Nas ligas de nitreto de germânio, mesmo com uma pequena quantidade de nitrogênio no filme, todos os sinais de policristalinidade desaparecem. O nitreto de germânio não

estequiométrico possui uma estrutura defeituosa, e para que ocorra a cristalização, a rede procurará atingir uma das formas cristalinas, que no caso corresponderia ao $c\text{-Ge}_3\text{N}_4$. Para que possamos modificar a estrutura do filme não estequiométrico para esta forma cristalina será necessário mais energia, ou seja, uma temperatura maior, para permitir um rearranjo na rede com o objetivo de encontrar uma estrutura próxima do estequiométrico. Em outras palavras, o nitrogênio (com número de coordenação menor) promove uma relaxação da rede dificultando o processo de cristalização. Isto explica porque os filmes de nitreto não se cristalizaram na temperatura de 360°C , como ocorreu com o a-Ge.

O aparecimento de picos de difração de germânio depositado por *sputtering* a 360°C já é conhecido. Barna et. al. (16) mostraram que o processo de cristalização para filmes evaporados começa nesta ordem de temperatura. Na verdade, investigações mais recentes feitas por Evangelisti et. al. (17), observando a estrutura fina extendida da absorção de raio-X (EXAFS), verificando a transição amorfo-cristalino de germânio evaporado termicamente, encontraram que a estrutura do germânio amorfo muda continuamente, para uma ordem maior, entre 130 a 300°C , e nenhuma temperatura de transição bem definida foi encontrada.

Em nossas amostras, a ausência de picos nos espectros de difração de raio-x dos filmes contendo nitrogênio, depositados a 360°C , e em todos os filmes depositados a 180°C por *sputtering* é interpretado como prova da amorficidade dos filmes, que também foi confirmado por medidas de espalhamento Raman.

A inclusão de átomos de nitrogênio na rede do germânio certamente criará tensões em sua estrutura. Uma das razões para isto são as diferenças na configuração de ligações, ou seja, quando introduzimos pequenas quantidades de nitrogênio na rede do germânio, ele poderá entrar numa configuração tetraédrica (como na rede hospedeira) ou numa estrutura trigonal como no nitreto estequiométrico. Esta questão persiste mesmo para o caso de ligas mais estudadas como o nitreto de silício. Com o objetivo de entender este problema, fabricamos uma série de amostras de nitreto de germânio com diferentes conteúdos de germânio, crescidas em diferentes condições para determinarmos alguns

parâmetros estruturais usando medidas de EXAFS. As medidas foram realizadas com radiação sincrotron em Frascati, na Itália, e os resultados foram analisados em colaboração com o grupo do professor F. Evangelisti da Universidade de Roma. Esta técnica fornece importantes informações como as distâncias interatômicas, o número de coordenação e a identificação dos elementos vizinhos ao elemento em observação.

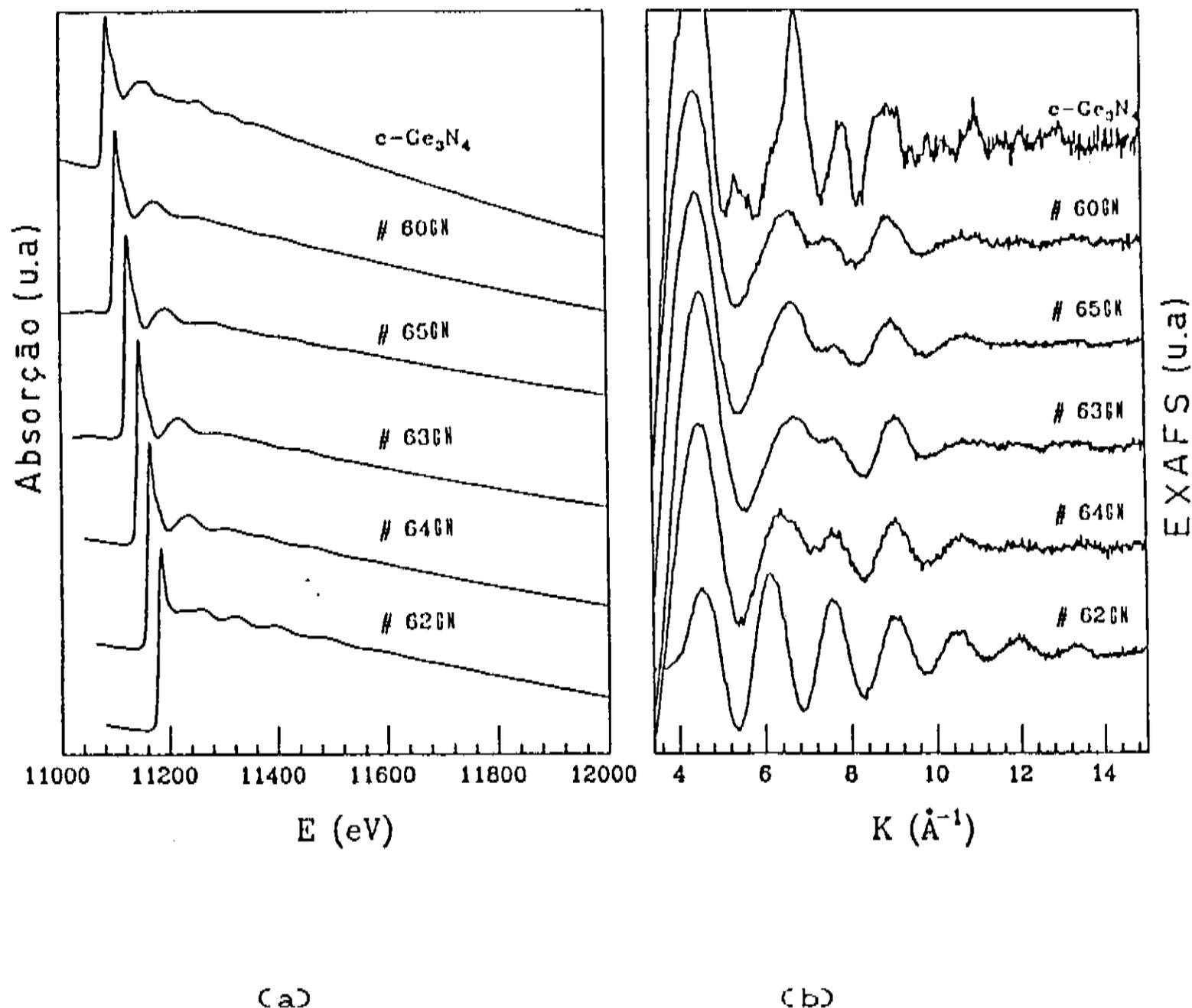


Figura 4.1 - a) Espectros de absorção de raio-X para filmes a-Ge_{1-x}N_x:H e uma amostra de c-Ge₃N₄. A escala de energia está correta apenas para a amostras 62GN, as outras foram deslocadas por propósitos gráficos. b) Espectros EXAFS retirados das curvas da figura (a)

Os espectros de absorção de raios-x para 5 amostras de a-Ge:N:H e para uma amostra cristalina, c-Ge₃N₄, estão mostrados na fig. 4.1a. A tabela 4.1 mostra alguns parâmetros relativos a

estes filmes (condições de preparação, banda proibida e composição). Todos os espectros EXAFS foram obtidos da borda K do germânio em diante, e têm pelo menos uma extensão de 1200 eV. Os espectros estão arbitrariamente normalizados e a escala de energia só está correta para a amostra 62GN, as demais foram deslocadas por propósitos gráficos. As oscilações EXAFS podem ser claramente observadas no espectro como uma modulação no coeficiente de absorção total. Os espectros foram analisados de acordo com procedimento padrão, até se obter as oscilações EXAFS no espaço-k (fig. 4.1b).

Tabela 4.1- Gases usados durante o processo de deposição por *rf sputtering*, valores da banda proibida e, quando disponível, o valor da concentração de nitrogênio obtido por ESCA

Amostra	Gases Usados	Pressão Parcial (mbar)	Banda Proibida (eV)	X
62GN	Ar NH ₃	6 x 10 ⁻³ 3 x 10 ⁻⁴	1.1	0
64GN	Ar NH ₃	8 x 10 ⁻³ 4 x 10 ⁻³	1.8	-
63GN	NH ₃	1.2 x 10 ⁻²	2.2	-
65GN	Ar NH ₃	3 x 10 ⁻³ 1,6 x 10 ⁻²	2,3	0,37
60GN	Ar H ₂	4 x 10 ⁻³ 1 x 10 ⁻³	2,1	-

As análises foram realizadas através de dois procedimentos diferentes e complementares. A técnica da transformada de Fourier (no espaço - R) que fornece uma inspeção qualitativa dos fatores estruturais gerais do material, enquanto uma determinação quantitativa dos parâmetros estruturais foram obtidos por uma análise no espaço-k, através de um modelamento dos resultados obtidos.

A magnitude da transformada de Fourier obtida está representada na fig.4.2, não corrigida pelo deslocamento de fase

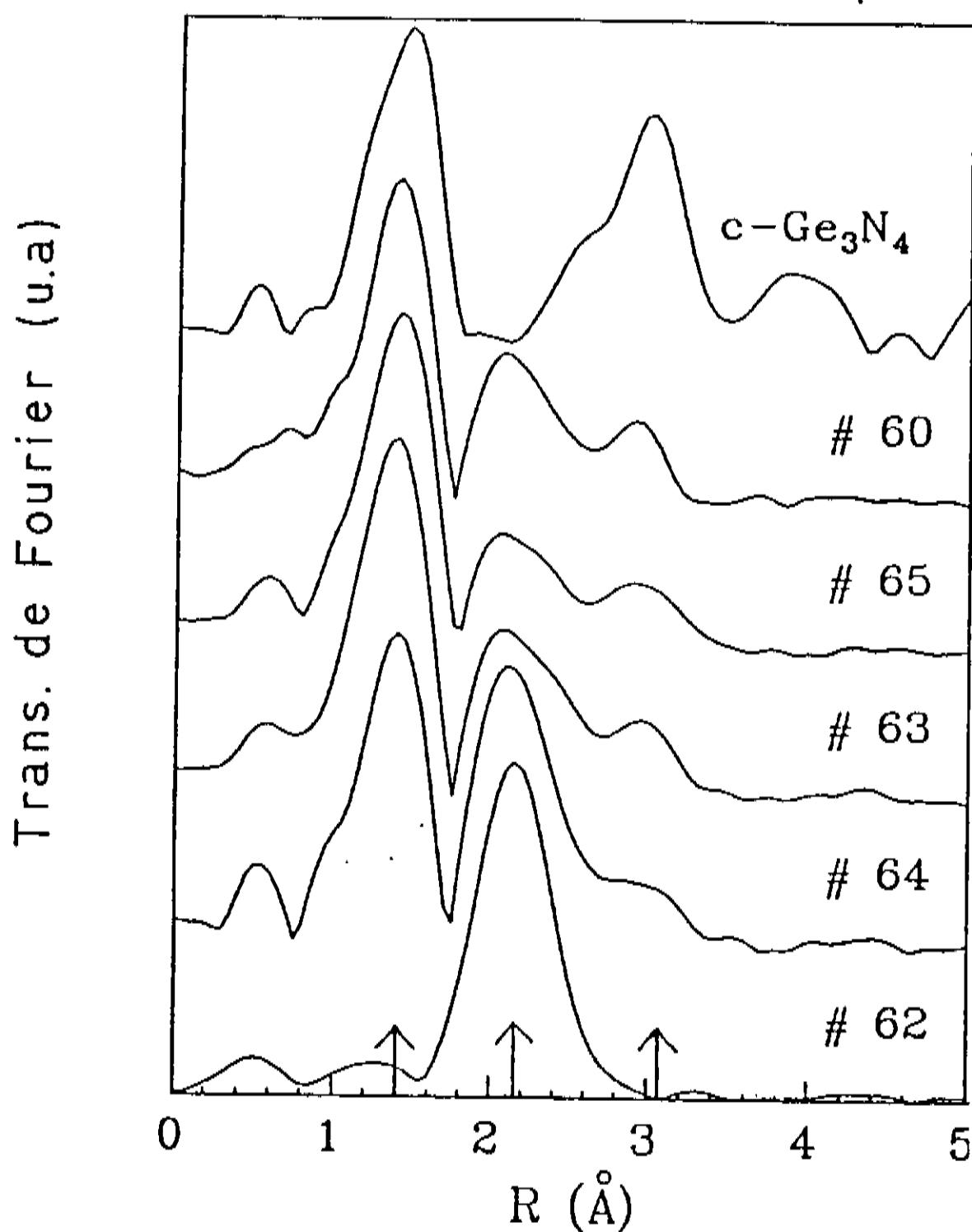


Figura 4.2 - Transformada de Fourier dos espectros EXAFS mostrados na figura 4.1. As setas indicam as distâncias (a menos de um deslocamento de fase) das ligações Ge-N, Ge-Ge e Ge-N-Ge

na escala-R. Os espectros estão ordenados de baixo para cima em ordem crescente de concentração de nitrogênio. A investigação dos espectros Fourier associado a um estudo de modelamento no espaço-k permitiu identificar a posição e a origem dos picos, e o número de coordenação do germânio ligado com germânio e com nitrogênio.

Como pode ser visto, a transformada de Fourier relativo á amostra 62GN mostra um único pico correspondente á distância da ligação Ge-Ge (não corrigida pelo deslocamento de fase), que é de 2.45 Å. Esta amostra foi depositada com uma pequena concentração de amônia, mas apresenta pouca incorporação de nitrogênio de forma que o filme está basicamente constituído de uma rede amorfa de germânio. O espectro relativo ao $c\text{-Ge}_3\text{N}_4$ exibe picos correspondentes às distâncias das ligações com os primeiros vizinhos, Ge-N, com valor médio de 1.83 Å, e Ge-N-Ge com valor médio de 3,18 Å. Os outros picos deste espectro são relativos às camadas de coordenação maiores. A transformada de Fourier obtida para as ligas apresentam picos na faixa de 1,0 a 3,5 Å. Para facilitar a identificação dos picos, colocamos algumas setas indicando suas posições. O primeiro pico da fig 4.2 é relativo á ligação Ge-N. O segundo pico corresponde á ligação Ge-Ge enquanto o terceiro pico é referente á distância entre dois átomos de germânio ligados por um átomos de nitrogênio (Ge-N-Ge).

O modelamento dos espectros EXAFS no espaço-k foram melhores ajustados com o germânio sempre na configuração tetraédrica com coordenação 4 (ligados ao Ge e ao N). A tabela 4.2

Tabela 4.2 - Valores de parâmetros estruturais obtidos pelo melhor ajuste dos sinais de EXAFS. R é a distância média; N é o número de coordenação, e $\Delta\sigma^2$ é a variação da flutuação média quadrada das distâncias interatômicas. Todos os valores foram obtidos usando-se as amostras 62GN e $c\text{-Ge}_3\text{N}_4$ como modelos. Para a ligação Ge-Ge, $\Delta\sigma^2=0$

Amostra	N Ge-Ge	R Ge-Ge (Å)	N Ge-N	R Ge-N (Å)	$\Delta\sigma^2_{\text{Ge-N}}$ (Å ²)
64GN	1.8	2.44	2.2	1.83	1.9×10^{-3}
63GN	1.4	2.45	2.6	1.81	1.0×10^{-3}
65GN	1.0	2.44	3.0	1.84	2.2×10^{-3}
60GN	1.2	2.43	2.8	1.83	2.7×10^{-3}

mostra um resumo dos parâmetros obtidos para estas amostras. Não foram investigados os sítios de nitrogênio, de forma que não foi possível determinar o número de coordenação deste elemento na

liga. Entretanto, a distância da ligação Ge-N (1.83 Å) mostra que o nitrogênio não está ligado numa estrutura tetravalente, e que provavelmente está ligado com coordenação 3. Maiores detalhes sobre os procedimentos e outros resultados obtidos pelas medidas EXAFS podem ser encontradas na referência (18).

4.1.2 - Modos Locais de Vibração

Os modos locais de vibrações em filmes amorfos geralmente aparecem na faixa dos 400-4000 cm^{-1} . Para a observação destes modos, analisamos os espectros de transmissão no infravermelho de algumas amostras (fig 4.3). Esta figura mostra que pelo menos 11 bandas de absorção (mostradas pelas setas) são observadas nas ligas de nitreto de germânio hidrogenado. A curva a corresponde ao espectro de uma amostra de a-Ge, onde não observamos nenhuma banda de absorção, mas apenas oscilações de interferência do filme. A curva b é de um filme de a-Ge:N (não hidrogenado), mostrando uma forte absorção entre 600 - 1000 cm^{-1} , que corresponde às vibrações *stretching* das ligações Ge-N. Como podemos observar esta banda de absorção não é simétrica. Acreditamos que este formato é devido às várias contribuições de diferentes modos de vibração. Estudos com teoria de grupo realizados em nitreto de silício mostram que nesta região (correspondendo as vibrações das ligações Si-N) existem vários modos de vibração. De forma que tanto no silício amorfo quanto nas amostras de germânio amorfo da figura 4.3, a assimetria da banda deve ser originada por estas contribuições, que no caso dos materiais amorfos são bandas mais largas. A curva c é de uma amostra de a-Ge:H. Observamos claramente as absorções das vibrações *stretching* (1975 e 1875 cm^{-1}) e *wagging* ($\approx 550 \text{ cm}^{-1}$) das ligações Ge-H. As três curvas seguintes são de amostras hidrogenadas de nitreto de germânio. Nelas são observadas várias bandas de absorção. A curva d com baixo conteúdo de nitrogênio ainda apresenta bandas de absorção das vibrações Ge-H. Além delas surgem novas absorções relativas às ligações de nitrogênio com hidrogênio. Todavia, quando o conteúdo de nitrogênio é grande (curvas e e f), nenhuma banda associada às vibrações das ligações de Ge-H é observada. Na verdade são necessários menos de 10% de

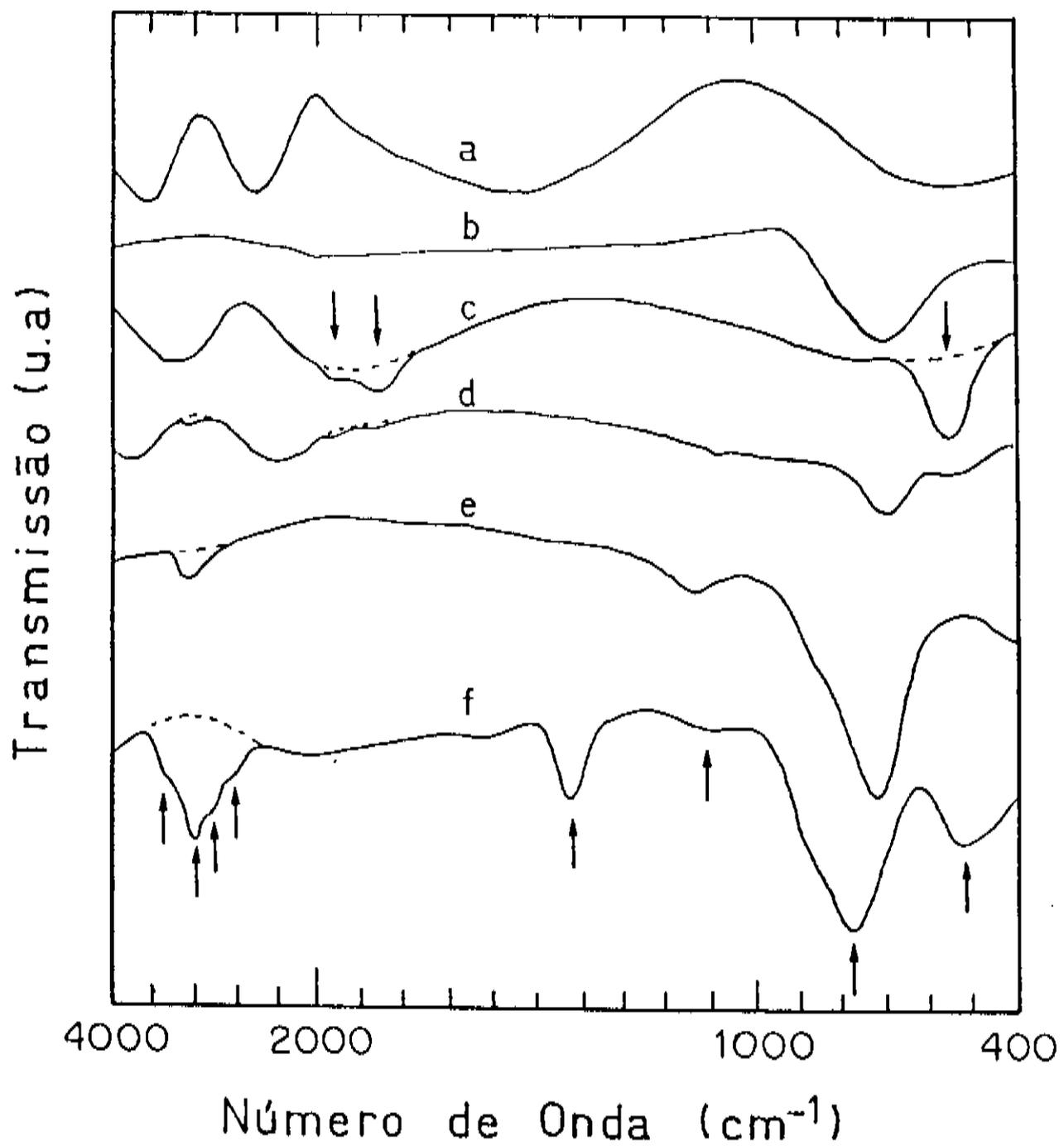


Figura 4.3 - Transmissão infravermelha de amostras de a-Ge (curva a); a-Ge_{1-x}N (curva b); a-Ge:H (curva c); e três amostras a-Ge_{1-x}N:H (curvas d, e e f) depositadas por *sputtering* ou por *glow discharge*, mostrando a existência de pelo menos 11 bandas de vibrações (indicadas pelas setas) das ligações envolvendo os átomos de Ge, N e H.

nitrogênio para que nenhuma evidência de ligações de hidrogênio com germânio seja observada. A curva f é a que apresenta o maior número de bandas de absorção. Em torno de 3200 cm⁻¹ aparecem pelo menos 4 contribuições diferentes relativas aos modos *stretching* de ligações de nitrogênio com hidrogênio nas formas N-H e N-H₂. O

pico em torno de 1450 cm^{-1} corresponde à vibração *wagging* N-H_2 . Aparece entretanto um pico em torno de 530 cm^{-1} , que poderia ser confundido com hidrogênio ligado a germânio. Todavia, nenhuma banda equivalente às vibrações *stretching* destas ligações é observada, o que nos leva à conclusão de que este modo não corresponde ao modo Ge-H que aparece na curva c. Este pico só aparece quando temos ligações N-H_2 . Nesta situação deveremos ter ligações de germânio com o radical NH_2 , e que portanto é razoável esperar que apareçam bandas de absorção das ligações Ge-NH_2 . Acreditamos que a banda em torno de 530 cm^{-1} da curva f corresponde a esta vibração.

Observamos que a quantidade de hidrogênio ligado a nitrogênio é proporcionalmente muito superior à quantidade de hidrogênio ligado a germânio. Nas curvas e e f sequer observamos hidrogênio ligado a germânio. Uma das razões para este fato é a diferença de energia de ligação Ge-H e N-H (2,99 e 3,25 eV respectivamente). Esta diferença maior a favor da ligação N-H poderia explicar a preferência por esta ligação, mas isto não explica porque não teríamos ligações Ge-H , uma vez que esta diferença não é tão acentuada para justificar uma completa falta de ligações Ge-H , nas amostras com concentração de nitrogênio acima de 10% (ou até menos). Algum outro fenômeno deve contribuir nesta preferência. Um mesmo tipo de observação foi verificado nas ligas silício-germânio (capítulo 3) e nas ligas germânio-estanho (capítulo 5). Por outro lado, existem dados na literatura reportando acerca de ligas de silício-germânio com densidades de ligações Ge-H e Si-H semelhantes. Aparentemente a preferência por uma destas ligações pode ser afetada também pelas condições e métodos de preparação dos filmes e não apenas pela diferença da energia de ligação do hidrogênio com os elementos estudados. Um fator estrutural inerente à própria presença de defeitos pode contribuir para estas diferenças nas ligações do hidrogênio com os outros elementos do filme.

4.1.3 - Modos de Vibração da Rede

Vários estudos sobre as propriedades vibracionais de filmes amorfos tem sido realizados. Entre eles podemos citar:

silício amorfo (a-Si), germânio amorfo (a-Ge), e muitas ligas envolvendo estes elementos com hidrogênio, flúor, oxigênio, carbono, cloro, etc. Os espectros Raman destes materiais são diferentes de seus equivalentes cristalinos. Mesmo os resultados obtidos com estes materiais na fase amorfa são diferentes quando preparados por métodos diferentes, embora estas diferenças não sejam tão acentuadas. Estas variações tem sido associadas com aspectos da estrutura atômica local de curto (distribuição dos ângulos de ligação) ou médio alcance (distribuição dos ângulos diedrais).

Nenhum estudo por espalhamento Raman tem sido reportado em filmes de nitreto de germânio preparado por qualquer que seja o método. Com o objetivo de colher mais informações sobre a estrutura destes filmes, fizemos um estudo por espalhamento Raman de algumas amostras. Como referência para nosso estudo, além das análises feitas nos nitretos de germânio (fig. 4.4), também preparamos e caracterizamos amostras de nitreto de silício (fig. 4.5), os quais foram usados a título de comparação, para facilitar o entendimento do que está ocorrendo nos nitretos de germânio.

A fig 4.5 mostra o espectro Raman à temperatura ambiente para o nitreto de silício com diferentes concentrações de nitrogênio. Os espectros mudam com o aumento da concentração de nitrogênio e pode ser observado um pequeno alargamento do pico do tipo TO em concordância com resultados já publicados na literatura (19,20).

Nos espectros Raman para o germânio amorfo e para duas amostras com diferentes conteúdos de nitrogênio (fig 4.4) pode ser visto não apenas um alargamento da banda do tipo TO, maior do que no caso do nitreto de silício quando a concentração de nitrogênio aumenta, mas também um aumento na razão de intensidade entre os picos TA/TO não observado no nitreto de silício. O alargamento da banda do tipo TO nos nitretos de silício tem sido associados com um aumento na densidade de ligações pendentes com o aumento da concentração de nitrogênio em filmes hidrogenados (20).

As medidas de ressonância paramagnética nos filmes de nitreto de silício e nitreto de germânio não hidrogenados mostraram que à temperatura ambiente a densidade de ligações

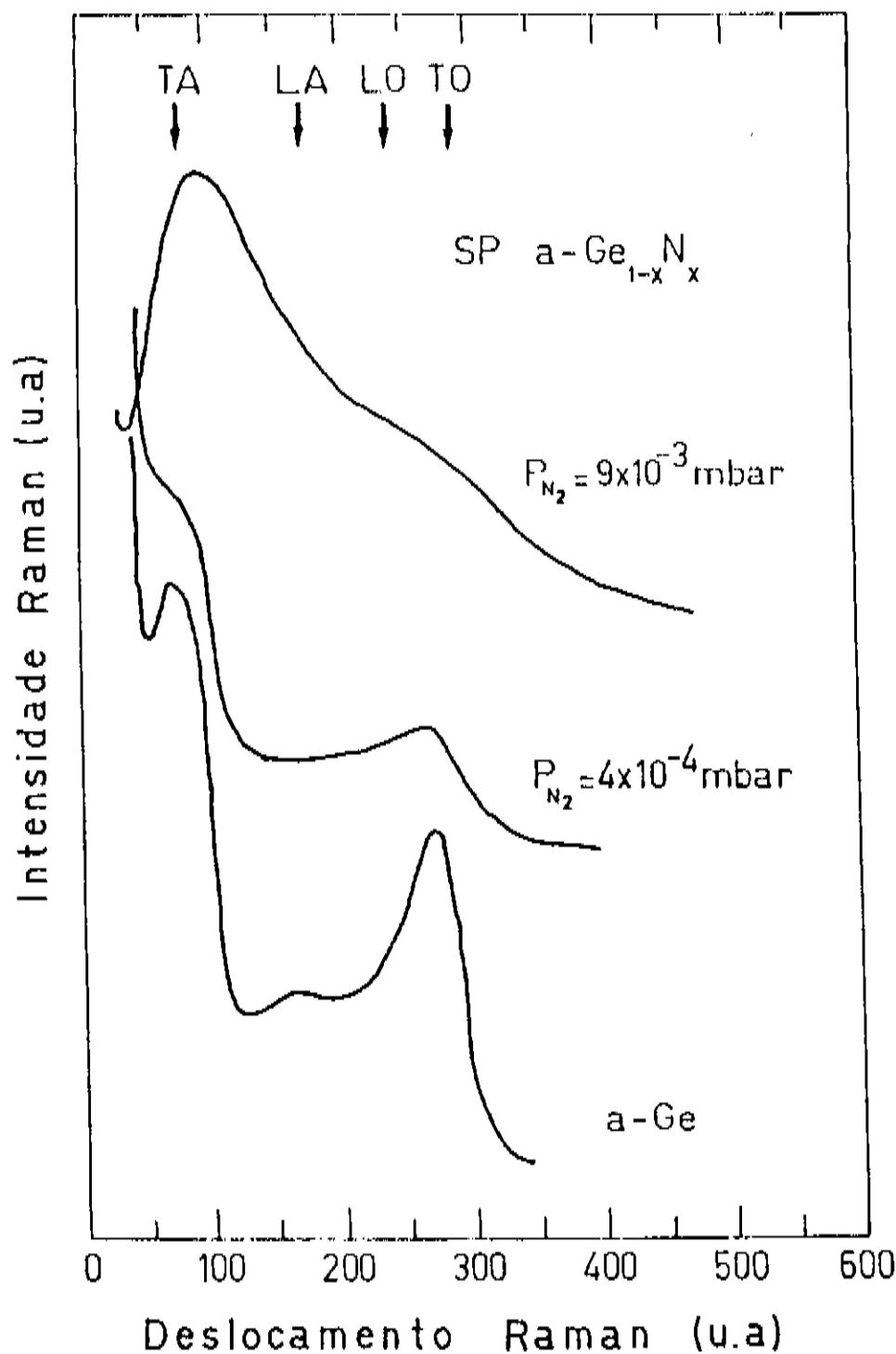


Figura 4.4 - Espectros Raman à temperatura ambiente de amostras a-Ge_{1-x}N_x depositadas por *rf sputtering* com diferentes pressões de nitrogênio. As setas indicam as posições dos modos de vibração fonônicos TA, LA, LO e TO para o c-Ge.

pendentes e o valor da constante giromagnética diminui levemente com a adição de nitrogênio em ambos os filmes. Estes resultados estão em concordância com trabalhos anteriores realizados em nitretos de silício não hidrogenados (21).

Nossos resultados nas amostras não hidrogenadas mostram portanto, que a densidade de ligações pendentes diminui enquanto a largura da banda do tipo TO aumenta com a concentração de nitrogênio. Concluimos que não existe uma relação direta entre o

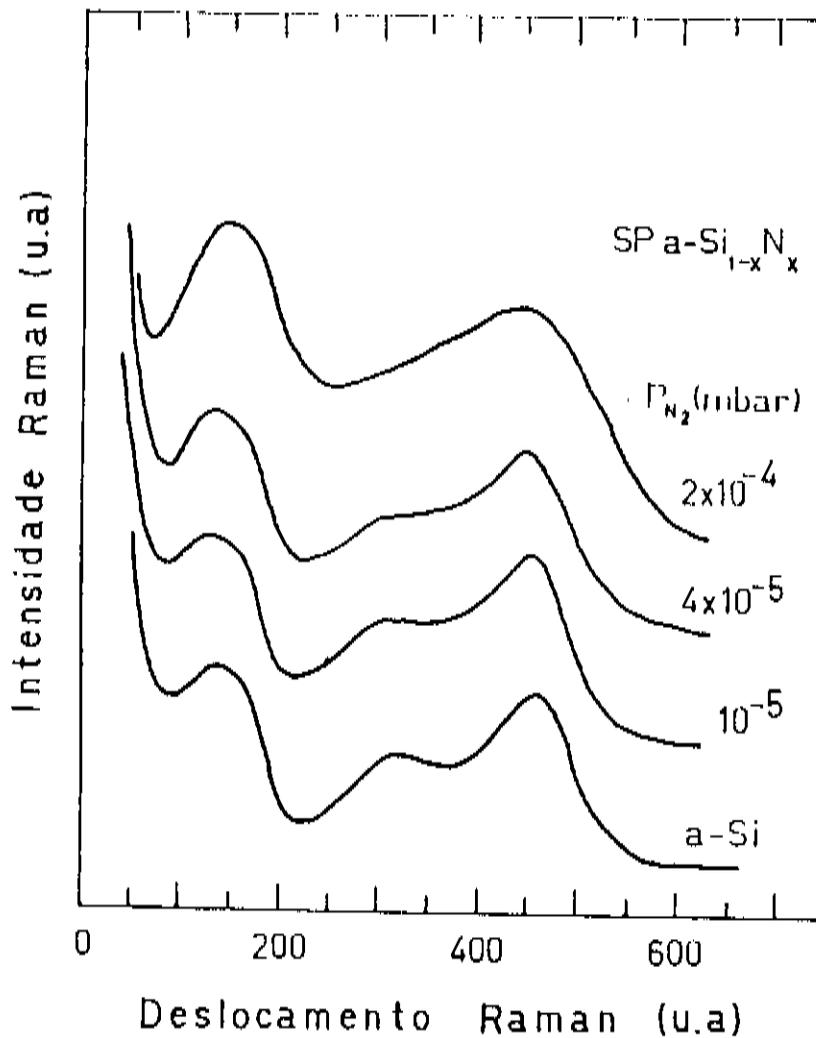


Figura 4.5 - Espectros Raman à temperatura ambiente de amostras de $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x$ depositadas por *rf sputtering* com diferentes concentrações de nitrogênio.

comportamento dos espectros Raman e a densidade de ligações pendentes no material não hidrogenado. Um modelamento da densidade de estados fonônicos (PDOS) sugere que o alargamento da banda do tipo TO em ambos materiais são devidos a variações topológicas na rede das ligas quando são incorporados os átomos de nitrogênio ⁽²²⁾. Além disso, os estados no nitreto de silício, devido às vibrações das ligações Si-N causam um aumento na largura de linha da banda do tipo TO e o desaparecimento da região côncava em torno de 230 cm^{-1} , nos cálculos de PDOS, quando x aumenta ⁽²⁰⁾.

Finalmente podemos especular que o aumento da intensidade do pico do tipo TA, em relação aos demais picos, nos nitretos de germânio (comparado com a relação entre os picos do tipo TA e os demais picos no nitreto de silício) é provavelmente devido à diferença nas razões das massa ($m_{\text{N}}/m_{\text{Si}}$ e $m_{\text{N}}/m_{\text{Ge}}$). Poderíamos pensar na possibilidade de uma configuração diferente do

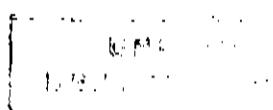
nitreto de germânio em relação ao nitreto de silício, uma vez que o germânio pode ter diferentes número de coordenação. Esta hipótese parece descartada pois os resultados de EXAFS mostraram que o germânio possui número de coordenação 4, e uma estimativa na flutuação da raiz quadrada média dos ângulos para ligações Ge-Ge e Ge-N, é $\leq 10^\circ$ e $\leq 6^\circ$ respectivamente.

4.2 - PROPRIEDADES ÓPTICAS

Como foi apresentado, uma gama de amostras foram investigadas, sendo preparadas em várias condições. Apresentaremos aqui os resultados para um certo número de amostras. Podemos dividir as amostras em dois grupos: as hidrogenadas e as não hidrogenadas. Como mostra a tabela 2.1 as primeiras foram preparadas tanto por *sputtering* como por *glow discharge*, enquanto as últimas só por *sputtering*, uma vez que por *glow discharge* as amostras obtidas são hidrogenadas devida à natureza dos gases utilizados (GeH_4 e NH_3).

4.2.1 - Nitreto de Germânio Amorfo (a-Ge:N)

Iniciamos nosso trabalho tentando desenvolver ligas de nitrogênio com germânio sem a presença de hidrogênio com o objetivo de evitar um maior número de parâmetros no estudo de um material que ainda não havia sido pesquisado. Como objetivo inicial, tentamos fabricar filmes com composições de nitrogênio que variasse continuamente entre zero e a composição do Ge_3N_4 (57% de N). A tabela 4.3 mostra uma lista de uma série fabricada sistematicamente, onde apresentamos as condições de preparação e algumas propriedades ópticas. Observamos que foi possível variar a banda proibida entre 0,70 a 1,55 eV. A curva de Tauc para algumas destas amostras estão mostradas na fig 4.6, onde se percebe que existe uma região aproximadamente linear de cuja extrapolação se obteve a pseudo banda proibida (posição das setas no eixo de energia). Enquanto a banda proibida aumenta, o índice de refração diminui de forma monotônica. Isto se deve a uma alteração no coeficiente de absorção devido ao deslocamento da borda de



absorção quando ocorre uma variação na banda proibida. Este é um comportamento esperado, uma vez que o nitreto de germânio estequiométrico tem um índice de refração estático em torno de 2,0.

Tabela 4.3 - Parâmetros de deposição e propriedades de amostras de $a\text{-Ge}_{1-x}\text{N}_x$ depositadas por *rf sputtering* em ordem crescente de concentração de nitrogênio. Temperatura do substrato = 180°C; Pressão total = 1,5 Pa.

amostra	06GS	38GN	40GN	37GN	39GN	36GN	35GN	34GN
$\frac{\text{PCN}_2}{\text{PCN}_2 + \text{Ar}}$	0	0.06	0.14	0.20	0.27	0.40	0.60	1.00
Taxa de Dep. (Å/s)	0.9	3.1	2.5	2.3	2.1	1.8	1.4	1.2
Espessura (µm)	0.85	0.83	0.74	0.84	0.90	0.84	0.77	0.85
E_g (eV)	0.70	0.72	0.99	1.06	1.36	1.44	1.53	1.55
Índice de refração	4.4	3.5	2.9	2.7	2.4	2.4	2.3	2.3
Conc. de N_2 , X	0	0.10	-	-	-	0.14	-	0.16

Curiosamente não conseguimos em nenhuma das amostras estudadas obter uma liga com uma banda proibida superior a 1,6 eV. Este fato é devido à pequena quantidade de nitrogênio incorporado na rede. Os resultados desta concentração, medida por Auger, mostram que incorporamos no máximo cerca de 16 %, um valor muito abaixo da composição do estequiométrico, que é de 57%. Isto não significa que haja uma limitação no método. Pode ser que em condições diferentes das apresentadas na tabel 4.3, seja possível aumentar a incorporação de nitrogênio. Adiantamos entretanto que tentamos de muitas maneiras alcançar este objetivo e não conseguimos. Entretanto alguns parâmetros não foram variados suficientemente, como a temperatura de deposição e a distância entre os eletrodos. Apesar disto, continuamos a afirmar que existe uma certa dificuldade de aumentar o conteúdo de nitrogênio nas amostras não hidrogenadas preparadas por *sputtering*. O mesmo problema não acontece com o nitreto de silício. Em amostras de

nitreto de silício (a-Si:N) preparadas em condições similares às apresentadas na Tabela 4.3, conseguimos obter ligas com composição em torno do estequiométrico com muita facilidade.

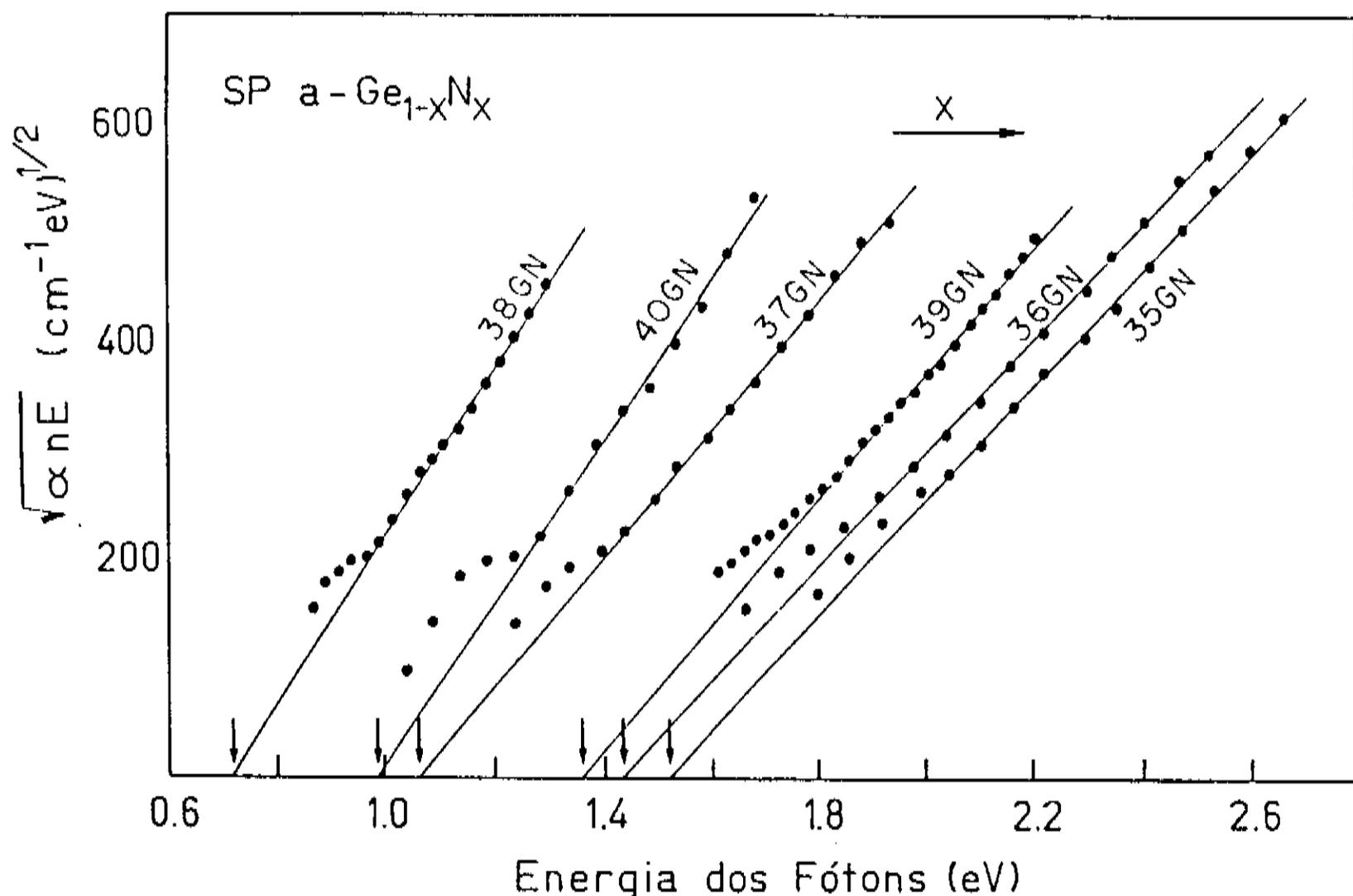


Figura 4.6 - Curva de Tauc de filmes de a-Ge_{1-x}N_x depositados por *rf sputtering* mostrando o efeito da incorporação de nitrogênio no aumento da banda proibida (ver tabela 4.3), indicadas pelas setas no eixo de energia.

4.2.2 - Nitreto de Germânio amorfo hidrogenado (a-Ge:N:HD)

Os filmes amorfos possuem uma grande quantidade de defeitos (ligações pendentes, tensões, cavidades internas, etc) que contribuem com estados eletrônicos dentro da banda proibida. Em silício amorfo verificou-se que o recozimento até valores menores do que a temperatura de cristalização altera bastante a densidade destes estados, podendo melhorar as qualidades do filmes, mas não o deixa com propriedades eletrônicas apropriadas

para a fabricação de dispositivos. Um dos meios para eliminar as ligações pendentes e relaxar as tensões da rede é o uso de hidrogênio para completar as ligações pendentes ou substituir uma ligação Si-Si tensionada, por duas ligações Si-H. Com o objetivo de verificar o efeito da incorporação de hidrogênio nos nitretos de germânio, fabricamos várias amostras hidrogenadas, tanto por *sputtering* como por *glow discharge* (ver tabela 2.1).

a) a-Ge:N:H depositado por *sputtering*

Para hidrogenar o nitreto de germânio pelo método de *sputtering* utilizamos os gases hidrogênio (H_2) ou amônia (NH_3), (ver Tabela 2.1). Diferentemente do que ocorreu com as amostras não hidrogenadas depositadas por *sputtering*, nas amostras hidrogenadas foi possível incorporar até cerca de 37% de nitrogênio, e com isto obter filmes com banda proibida maiores (2.27 eV) (Tabela 4.4), entretanto ainda inferiores à do estequiométrico (superior a 4 eV). Isto indica que a presença de hidrogênio facilita a incorporação de nitrogênio. Como podemos verificar, as três últimas amostras da tabela tem banda proibida superior a 2,0 eV e foram depositadas em diferentes atmosferas.

Tabela 4.4 - Espessura, banda proibida (E_g), e índice de refração calculado em torno de 1000 cm^{-1} , de filmes de nitreto de germânio hidrogenado depositado por *rf sputtering* em diferentes condições.

Amostra	Gases	Espessura (μm)	E_g (eV)	n
66GN	Ar + NH_3	2.0	0.75	-
68GN	Ar + NH_3 + H_2	1.2	0.90	-
62GN	Ar + NH_3	0.53	1.08	3.15
61GN	Ar + NH_3	0.84	1.25	2.45
64GN	Ar + NH_3	0.80	1.78	2.96
60GN	N_2 + H_2	0.58	2.10	2.30
63GN	NH_3	0.61	2.18	3.10
65GN*	Ar + NH_3	0.70	2.27	2.96

* Concentração de nitrogênio, [N] = 37 %

b) a-Ge:N:H depositado por *glow discharge*

No método de *glow discharge*, o hidrogênio é proveniente tanto do germano (GeH_4) quanto da amônia (NH_3). Com este método foi mais fácil obter filmes com banda proibida elevada, ou seja, com maior teor de nitrogênio. Entretanto, por mais que aumentássemos a relação de $[\text{NH}_3]/[\text{GeH}_4]$ não conseguimos obter um filme com banda proibida superior a 3,6 eV. (Tabela 4.5). Acreditamos que este valor está muito próximo do estequiométrico, apesar de resultados apresentados na literatura ^(10,11) terem mostrado que este valor é de aproximadamente 4.4 eV. Considerando que a banda proibida do silício amorfo (1.75 eV) é aumentada para aproximadamente 5 eV no caso do nitreto de silício, uma extrapolação, sem justificativa, prevê uma banda proibida para o nitreto de germânio em torno de 3.2 eV, próximo do valor obtido em nosso caso.

Tabela 4.5 - Condições de preparação de filmes de nitreto de germânio amorfo hidrogenado depositado por *rf glow discharge*.

Amostra	$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{GeH}_4]}$	Potência (W)	Taxa de cresc. (Å/s)	Espes. (μm)	E_g (eV)
SSG58	0	0.5	3.00	0.36	1.00
SSG57	8	1.0	1.70	0.46	0.95
SSG71	30	4.0	1.93	0.81	-
SSG64	44	2.0	0.83	0.37	1.12
SSG68	75	2.0	0.61	0.22	3.58
SSG58	90	2.0	1.70	0.25	1.09
SSG62	90	2.0	0.97	0.29	3.43
SSG61	90	4.0	1.13	0.41	3.46
SSG59	90	7.0	0.72	0.26	3.32
SSG60	90	17.0	0.87	0.24	2.37
SSG68	180	4.0	0.81	0.29	2.80

A introdução de nitrogênio na rede do germânio altera a distribuição da densidade de estados. As medidas ópticas refletem

estas mudanças. O coeficiente B obtido da curva de Tauc, assim como a energia de Urbach (E_0) são algumas indicações destas mudanças (Tabela 4.6). Observamos que B diminui e E_0 aumenta quando a concentração de nitrogênio aumenta. Este comportamento se inverte quando a banda proibida está próximo de 3,5 eV, provavelmente devido a um melhor rearranjo na rede quando a liga tem uma composição próxima do estequiométrico quando as ligações Ge-Ge são substituídas por ligações Ge-N.

Tabela 4.6 - Propriedades ópticas de filmes de $a\text{-Ge}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ depositados por *rf glow discharge* (ver tabela 4.5 para as condições de preparação).

Amostra	E_g (eV)	n ($\approx 10\mu\text{m}$)	B ($\text{eV}\cdot\text{cm}^{-1/2}$)	E_0 (meV)
SSG56	1.00	4.11	887	77
SSG57	0.95	4.16	785	148
SSG64	1.12	3.00	643	172
SSG60	2.37	2.15	429	357
SSG61	3.46	2.08	650	254

Como vimos, a facilidade da incorporação de nitrogênio na rede do germânio depende do método, e das condições de preparação. Este é um fato que poderia ser relacionado com a estrutura do material. O nitrogênio pode, em princípio, entrar na rede do germânio numa configuração tetraédrica ou trigonal. Entretanto, os comprimentos das ligações Ge-Ge (2,45 Å) são maiores do que a do Ge-N (1,83Å), como mostraram os resultados de EXAFS, descartando a possibilidade de termos nitrogênio ligado em posição substitucional. Com isto fica a possibilidade do nitrogênio ocupar uma posição com três ligações. Mesmo nesta situação fica difícil a incorporação do nitrogênio, uma vez que em concentrações baixas de nitrogênio a rede de germânio terá a tendência em manter uma configuração tetraédrica. Entretanto se o nitrogênio fizer apenas uma ou duas ligações com o germânio, e

completar as outras com hidrogênio, ficará mais fácil a inclusão de nitrogênio na rede. Isto pode explicar porque nas amostras hidrogenadas foi mais fácil aumentar a concentração de nitrogênio na liga. De fato, os espectros de infravermelho fortalece esta posição mostrando grandes absorções correspondentes às vibrações N-H e N-H₂ (fig 4.3).

Como não temos hidrogênio ligado a germânio, então o hidrogênio não exerce a função de relaxar a rede diminuindo a coordenação de germânio com nitrogênio ou germânio. Medidas de ESR realizadas em amostras não hidrogenadas mostraram que na realidade houve um pequeno decréscimo na densidade de ligações pendentes neutras. Baseados nestas informações, sugerimos que o nitrogênio pode está realizando esta função completando apenas uma ou duas ligações como dissemos acima.

Se isto explica a deficiência na incorporação de nitrogênio nos filmes crescidos por *sputtering*, então porque o mesmo não acontece no caso do nitreto de silício? Acreditamos que isto se deve a pelo menos dois fatores: o tamanho relativos dos átomos de silício, germânio e nitrogênio; e as energias de ligação envolvendo os elementos que compõem o nitreto de silício hidrogenado (Si, N e H) e nitreto de germânio hidrogenado (Ge, N e H). A diferença no tamanho dos átomo de silício e germânio acaba resultando numa distância interatômica maior para a ligação Ge-Ge em relação à ligação Si-Si, como já vimos, dificultando ainda mais a incorporação de nitrogênio. Com relação à energia de ligação, fica difícil obter alguma conclusão através de uma análise superficial, principalmente por se tratar de uma liga ternária. Entretanto podemos mencionar que as energias de ligação do Si-H (3,1 eV) é maior do que a do Ge-H (2,99 eV), e a do Si-N (4,6 eV) é provavelmente maior do que a do Ge-N (não encontrado na literatura). Estes valores poderiam contribuir para dar ao nitreto de silício uma tendência mais forte para a formação de uma estrutura com maior concentração de nitrogênio.

Outro fato importante a salientar é a diminuição na banda proibida quando incorporamos uma pequena quantidade de nitrogênio nas amostras hidrogenadas. A Tabela 4.8,^v mostra os valores da banda proibida de seis filmes crescidos em diferentes condições. Vemos que a banda proibida do germânio amorfo

hidrogenado está entre 1,00 e 1,09 eV. As outras três amostras de nitreto de germânio hidrogenado têm banda proibida menores, entre 0,75 e 0,95 eV. Poderíamos ser tentados a pensar que com pequenos teores de nitrogênio conseguimos diminuir a banda proibida do germânio. Isto não parece ser o caso pois não observamos o mesmo comportamento com os filmes não hidrogenados, onde nitrogênio contribui para aumentar a banda proibida. No caso das amostras hidrogenadas acreditamos que a diminuição de E_g é devido a uma diminuição na quantidade de hidrogênio incorporado ao germânio. Como já dissemos, quando introduzimos nitrogênio na rede do germânio, diminuimos drasticamente a concentração de hidrogênio ligado a germânio. Praticamente todo hidrogênio fica ligado ao nitrogênio, e desta forma não passivando as ligações pendentes, nem relaxando a rede. Com isto não conseguimos eliminar suficientemente os estados dentro da pseudo banda proibida

Tabela 4.7 - Comparação dos valores da banda proibida (E_g), de filmes de a-Ge:H e a-Ge:N:H com pequenas quantidades de nitrogênio, depositado por *sputtering* (SP), e por *glow discharge* (GD) em diferentes condições de preparação.

Filme	Amostra	Método	Gases	E_g (eV)
a-Ge:H	05SG	SP	Ar + H ₂	1.04
	02SG	SP	Ar + H ₂	1.09
	SSG56	GD	GeH ₄	1.00
a-Ge:N:H	66GN	SP	Ar + NH ₃	0.75
	68GN	SP	Ar + NH ₃ + H ₂	0.90
	SSG57	GD	GeH ₄ + NH ₃	0.95

Vimos que dependendo do método utilizado foi possível incorporar mais ou menos nitrogênio na rede do germânio. Pelo método de *sputtering* a incorporação permitiu variar a banda proibida ente 0,70 e 1,55 eV, nas amostras não hidrogenadas, e entre 0,75 e 2,3 eV nas amostras hidrogenadas. Esta variação é quase contínua, como mostram as tabelas 4.3 e 4.4. Acreditamos que podemos variar continuamente se adotarmos condições de preparação

intermediárias às utilizadas na preparação das amostras destas tabelas. Entretanto este mesmo fenômeno não foi observado nas amostras depositadas por *glow discharge*. Como mostra a tabela 4.5, há uma tendência do material possuir uma banda proibida em torno da do germânio (1,0 eV) ou em torno de 3,5 eV. Aparentemente este método tem a tendência a produzir o material em uma das configurações mais estáveis. Este fato pode não parecer muito evidente nesta tabela, mais durante o desenvolvimento deste trabalho fizemos muitas tentativas de obter ligas com banda proibida intermediárias, e só conseguimos produzir uma amostra com banda proibida de 2.37 eV (amostra SSG60, tabela 4.5), mas utilizando alta potência (17W). De fato, utilizando potências mais baixas, algumas amostras apresentavam no mesmo substrato, duas regiões, uma transparente (com banda proibida em torno de 3,0 eV) e uma não transparente com E_g em torno de 1,0 eV. Este comportamento pode estar ligado ao fato do método de *glow discharge* ter a tendência (comparado com o método de *sputtering*) em produzir filmes com uma melhor ordem, ou seja, com menos defeitos estruturais como os que aparecem quando introduzimos nitrogênio numa composição não estequiométrica. Este fato tem sido observado em filmes de silício amorfo hidrogenado. Nos casos dos nitretos de germânio hidrogenados e depositados por *sputtering* observamos que todas as amostras com alto conteúdo de nitrogênio apresentam muitas ligações N-H₂ (curva f, fig.4.3), enquanto por *glow discharge* poucas amostras apresentaram este comportamento, tendo a curva g como um espectro característico.

O mecanismo de alargamento da banda proibida do nitreto de germânio não está determinado. Todavia podemos fazer algumas especulações se o presente material for comparado ao nitreto de silício (Si₃N₄), pois ambos se cristalizam com a mesma estrutura. Nitreto de silício depositado por *glow discharge*, ou deposição com vapores químicos são amorfos. Cálculos da função de distribuição radial mostram que a configuração local destes filmes amorfos é muito similar ao β -Si₃N₄, uma das configurações estequiométricas do nitreto de silício, com os átomos de nitrogênio com ligações planares e silício com ligações tetraédricas⁽²³⁾. Esta estrutura é consistente com os orbitais híbridos sp³ para o silício, enquanto as ligações do nitrogênio é explicado em termos de uma

combinação linear de orbitais p, a geometria planar sendo dado por uma forte repulsão dos orbitais não ligados ⁽²⁴⁾. Estudos de fotoemissão mostram que no a-SiN_x, a energia do topo da banda de valência, que é dominado pelos estados Si 3p no silício amorfo, diminui linearmente com x entre 0 a 1,2. Para x ≥ 0.85 os estados mais altos ocupados mudam em direção à mesma posição dos estados do N 2p ⁽²⁵⁾. Até o momento, nenhum cálculo detalhado ou medidas foram feitas a este respeito no a-GeN_x. Todavia, a similaridade na estrutura eletrônica de valência do Si e Ge sugere que a estrutura de coordenação e o mecanismo de alargamento da banda proibida sejam muito semelhantes nos dois materiais.

4.3 - PROPRIEDADES DE TRANSPORTE

A introdução de nitrogênio na rede do germânio altera drasticamente suas propriedades de transportes. A resistividade (figs. 4.7 a 4.9) aumenta ordens de magnitude, ao ponto de filmes com banda proibida em torno de 2.2 eV apresentarem resistividade em torno de 10¹² Ohm.cm à temperatura ambiente. Uma explicação para este comportamento é o fato do aumento da banda proibida (em semicondutores não dopados) diminuir sensivelmente a probabilidade de ocupação dos estados na banda de condução. Esta explicação apenas não é suficiente pois amostras preparadas por *glow discharge* com banda proibida em torno de 3.5 eV tem aproximadamente a mesma resistividade de certas amostras preparadas por *sputtering* mas com banda proibida em torno de 2.1 eV. Outros mecanismos de condução diferentes do que ocorre nos estados estendidos contribui diferentemente em cada método e condições de preparação. Como pode ser observado nas figuras 4.7 a 4.9, a condução em algumas das ligas não ocorre através de um processo ativado, e o mecanismo mais provável é a condução por estados localizados dentro da banda proibida. Os filmes preparados por diferentes métodos contém defeitos estruturais diferentes e como consequência podem alterar também a mobilidade dos portadores eletrônicos nestes estados, que tendem a diminuir com a inclusão de nitrogênio na rede, associado a um aumento da criação de defeitos que sujeitam os elétrons a um espalhamento maior

diminuindo sua mobilidade.

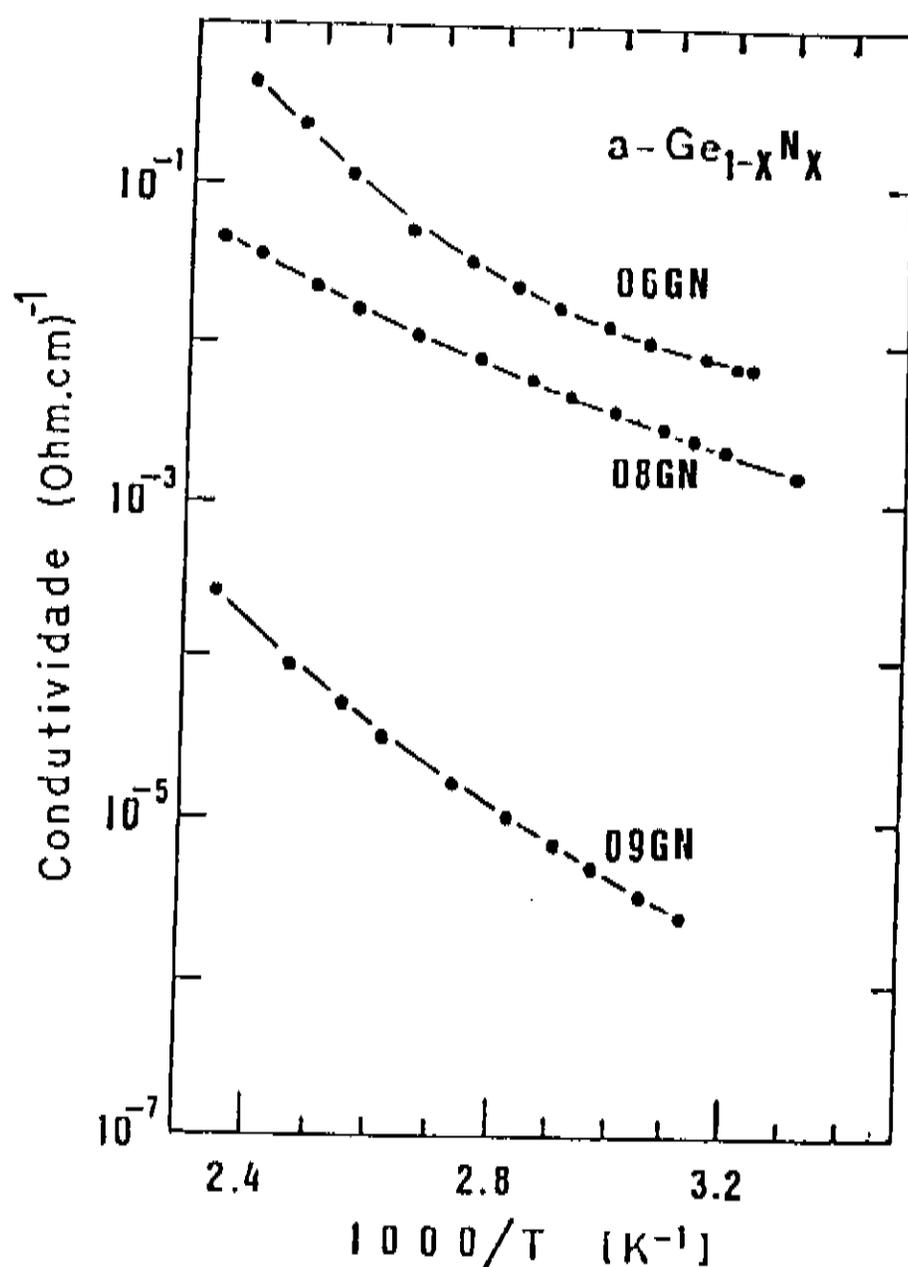


Figura 4.7 - Condutividade em função do inverso da temperatura de filmes de nitreto de germânio amorfo ($a\text{-Ge}_{1-x}\text{N}_x$) depositados por *rf sputtering*, a 360°C; pressão total de $1,5 \times 10^{-2}$ mbar; e pressões parciais de nitrogênio de $4,5 \times 10^{-5}$ mbar (06GN); $4,5 \times 10^{-4}$ mbar (08GN) e $1,5 \times 10^{-3}$ mbar (09GN).

Enquanto fósforo, arsênio, antimônio e bismuto (pertencentes à coluna V da tabela periódica) são doadores típicos em silício e germânio cristalinos, com estados rasos dentro da banda proibida, as tentativas de encontrar traços de atividade elétrica do nitrogênio nestes materiais não tem sido conclusivas. De fato, N₂ é usado inclusive como atmosfera inerte durante

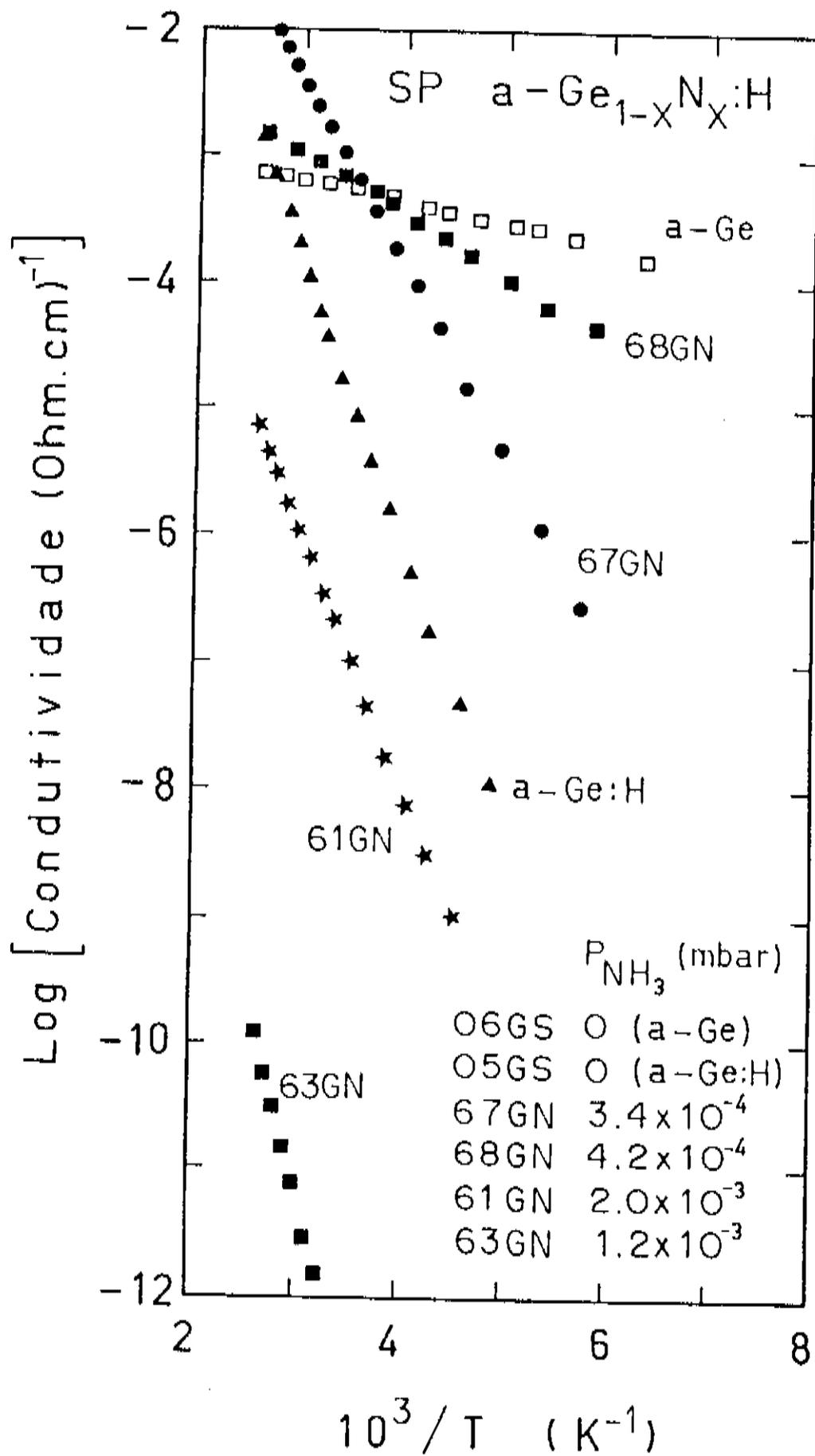


Figura 4.8 - Condutividade vs. inverso da temperatura de amostras de nitreto de germânio amorfo hidrogenado (a-Ge_{1-x}N_x:H), preparado por *rf sputtering*. A condutividade de uma amostra de a-Ge:H e outra de a-Ge está mostrada para comparação.

recozimentos e mesmo como gás portador em processos de difusão de elementos dopantes. A primeira tentativa para detectar propriedades doadoras de nitrogênio em c-Ge foram feitas por

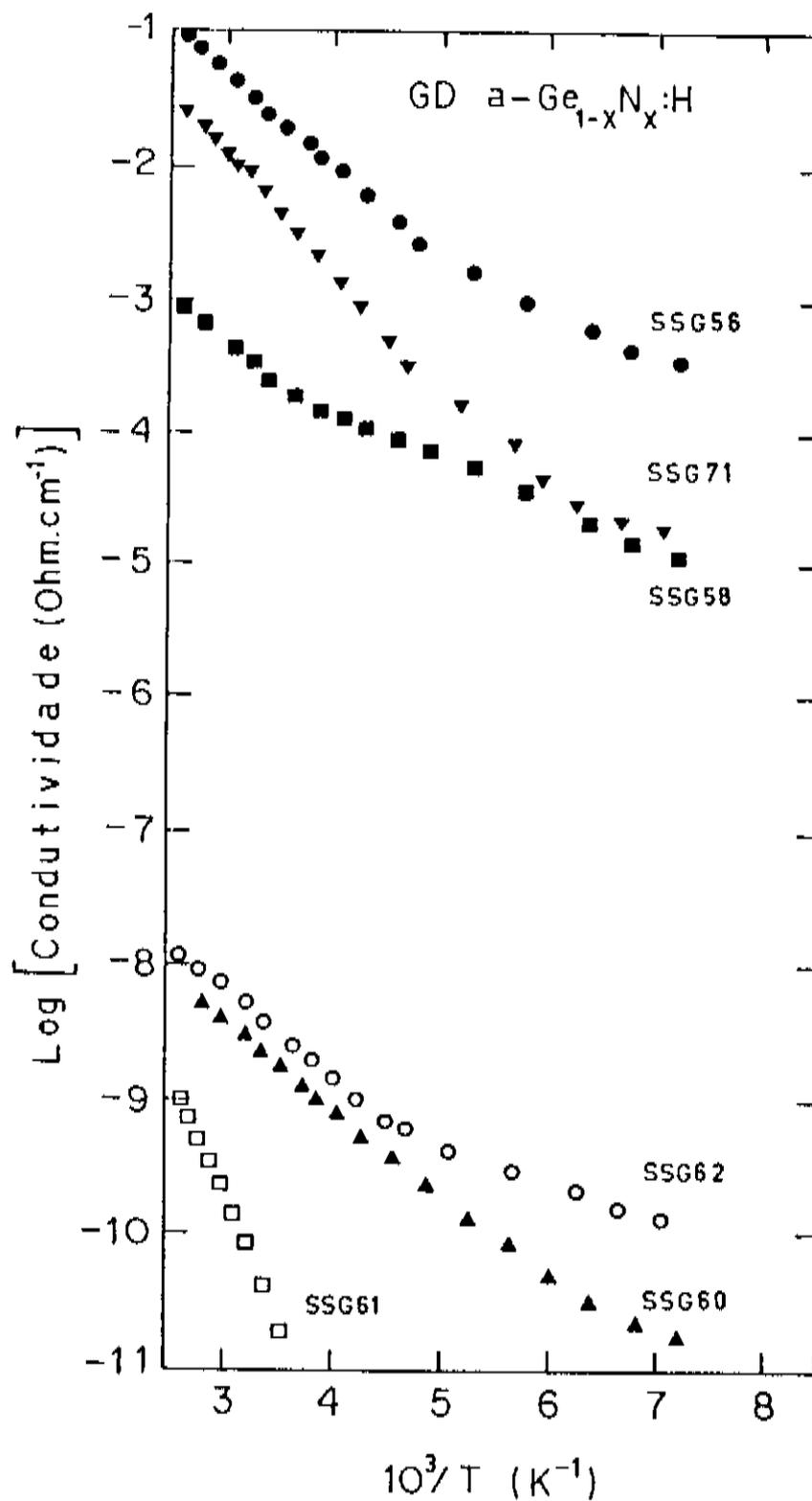


Figura 4.9 - Condutividade em função do inverso da temperatura de filmes de nitreto de germânio amorfo hidrogenado ($a\text{-Ge}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$), depositado por *rf glow discharge* (ver tabela 4.5).

Pavlov et. al. ⁽¹³⁾ em 1965, através da implantação de íons de nitrogênio em germânio tipo-p, seguido de recozimento, resultando na formação de uma camada tipo-n. Campbell et. al. ⁽²⁶⁾ mostraram, entretanto, que a maioria dos átomos de nitrogênio ($\approx 85\%$) não estão ligados em posição substitucional, e portanto, se o nitrogênio tem alguma atividade elétrica, apenas 15% ou menos age

como doador. Estudos de implantação de ions de nitrogênio em silício ⁽²⁷⁾, mostram que menos de 5% dos átomos de nitrogênio ocupam posições da rede do silício. Takano et. al ⁽¹⁴⁾ realizaram um estudo de dopagem de nitrogênio em germânio amorfo não hidrogenado e observaram que a condutividade e a energia de ativação aumentam simultaneamente, e associado aos dados obtidos por *thermopower*, concluem que o nitrogênio não age nem como doador nem como aceitador.

Em nossas amostras, a introdução de uma pequena quantidade de nitrogênio na rede do germânio promove um aumento da condutividade (fig 4.8, amostras 67GN e 68GN) mas, diferentemente dos resultados obtidos na referência (14), a energia de ativação diminui simultaneamente. Este é um comportamento característico de um processo de dopagem. O nitrogênio, pertencente ao grupo V pode se ligar com quatro átomos de germânio, deixando um elétron quase livre, que pode ser usado no processo de dopagem aumentando a condutividade do filme, e deslocando a posição do nível de Fermi em direção à banda de condução, pela introdução de estados rasos na banda proibida, diminuindo assim a energia de ativação.

Os resultados da referência (13) mostram que apenas uma pequena quantidade de nitrogênio poderia estar numa configuração tetraédrica. Em amostras amorfas esta concentração poderia ser maior tendo em vista a maior flexibilidade nas posições dos átomos da rede permitindo um maior número de situações mais favoráveis às ligações do nitrogênio em posição da rede do germânio. Ou seja, se o nitrogênio se liga em c-Si e c-Ge com uma pequena quantidade, esperamos que nos filmes amorfos esta concentração possa ser um pouco maior. Os resultados de (14) mostram que o nitrogênio não dopa o germânio. Entretanto as amostras analisadas por eles não são hidrogenadas, o que não permite observar eficientemente o processo de dopagem. Uma parte do nitrogênio introduzido na rede do germânio pode estar contribuindo como dopante até certa concentração de nitrogênio, a partir do qual a incorporação muda para uma configuração trigonal de forma que a banda proibida começa a aumentar diminuindo progressivamente a condução com elétrons excitados banda a banda, por um processo de condução entre os estados dentro da banda proibida, aumentando assim a resistividade do filme. Por outro lado, o aumento na condutividade

das amostras com baixo teor de nitrogênio pode ser devido a uma incipiente passivação das ligações pendentes e relaxação da rede com a hidrogenação. Lembremos que o germânio não hidrogenado (e portanto com muitas ligações pendentes e defeitos na rede) possui resistividade relativamente baixa (ver fig 4.8). Ou seja, a introdução de uma pequena quantidade de nitrogênio na rede do germânio pode está conduzindo este material ao nível de defeitos do germânio não hidrogenado.

As análises EXAFS mostraram que a distância da ligação Ge-N (1.83Å) é bem menor do que a da ligação Ge-Ge (2.45Å), o que em princípio indica que o nitrogênio não está ocupando uma posição substitucional na rede do germânio. Entretanto as medidas de EXAFS não foram capazes de analisar amostras com baixo conteúdo de nitrogênio, a nível de impurezas, de forma que não podemos concluir que uma pequena quantidade de nitrogênio não esteja em posição substitucional, além disso as análises EXAFS foram feitas nos sítios de germânio e não nos de nitrogênio.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - F. Alvarez, I. Chambouleyron, C. Constantino, and J. I. Cisneros, *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 116 (1984);
- 2 - C. E. Morosanu, *Thin Solid Films*, **65**, 171 (1980);
- 3 - Y. Nishibayashi, T. Imura, and Y. Osaka, *J. of non-Cryst. Solids*, **77&78**, 941 (1985);
- 4 - J. H. Dias da Silva, J. I. Cisneros, F. C. Marques, and M. P. Cantão, in *Current Topics on Semiconductor Physics*, Ed. O. Hipolito, G. Marques, and A. Fazzio, World Scientific Pub., Singapore, 192 (1988);
- 5 - W. C. Jonhson, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 5160 (1930);
- 6 - R. Storr, A. N. Wright, and C. A. Winkler, *Can. J. Chem.* **40**, 1296 (1962);
- 7 - H. Nagai and T. Niimi, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 671 (1968);
- 8 - V. M. Nogin, B. G. Anokhin, and S. A. Terent'ev, *Inorg. Mater.* **9**, 971, (1973);

- 9 - G. D. Bagratishvili, R. B. Dzhanelidze, and D. A. Jishiaevshvili, Phys. Status Solidi, A 78, 115 (1983), 78, 391 (1983);
- 10 - T. Yashiro, Jpn. J. Appl. Phys. 10, 1691 (1971);
- 11 - G. D. Bagratishvili, R. B. Dzhanelidze, N. I. Kurdiani, and O. V. Saksaganskii, Phys. Status Solidi A 36, 73 (1976);
- 12 - Y. Chung, D. W. Langer, H. P. Singh, and J. A. Woollam, Thin Solid Films, 103, 193 (1983);
- 13 - P. V. Pavlov, E. I. Zorin, D. I. Tetelbaum, and A. F. Khokhov, Phys. Status Solidi A 35, 11 (1976);
- 14 - Y. Takano, T. Sato, N. Kitaoka, and H. Ozaki, J. Non-Cryst. Solids 55, 325 (1983);
- 15 - F. C. Marques, I. Chambouleyron, and F. Evangelisti (não publicado);
- 16 - A. Barna, P. B. Barna, e J. F. Pocza, J. Non-Cryst. Solids 8, 36 (1972);
- 17 - F. Evangelisti, M. G. Proietti, A. Balzarotti, F. Comin, L. Incoccia, and S. Mobilio, Solid State Commun. 37, 413 (1981);
- 18 - F. Boscherini, A. Filipponi, S. Pascarelli, F. Evangelisti, S. Mobilio, F. C. Marques, and I. Chambouleyron, J. Physics B (aceito);
- 19 - A. Morimoto, S. Oozora, M. Kumeda and T. Shimizu, Solid State Commun. 47, 773 (1983);
- 20 - N. Ishii, A. Morimoto, M. Kumeda and T. Shimizu, Proc. of the 17th ICPS, 921 (1984);
- 21 - Tatsuo Shimizu, JARECT, 16, Amorphous Semiconductors Technologies & Devices, 21 (1984)
- 22 - R. A. Barrio, A. S. Carriço, F. C. Marques, J. Sanjurjo, and I. Chambouleyron, J. Physics C (no prelo);
- 23 - T. Aiyama, T. Fukunaga, K. Nihara, T. Hirai, and K. Suzuki, J. Non-Cryst. Solids, 33, 31 (1979);
- 24 - J. Robertson, Philos. Mag. B44, 215 (1981);
- 25 - R. Kärcher, R. L. Johnson, and L. Ley, J. Non-Cryst. Solids 59&60, 593 (1983);
- 26 - A. B. Campbell, J. B. Mitchell, J. Shewchun, D. A. Thompson, and J. A. Davies, Canad. J. Phys. 53, 303 (1975);
- 27 - J. B. Mitchel, P. P. Pronko, J. Shewchun, D. A. Thompson, and J. A. Davies, J. Appl. Phys. 46, 332 (1975);

LIGAS AMORFAS DE GERMÂNIO - ESTANHO

As ligas de germânio-estanho na fase amorfa (não hidrogenadas) foram preparadas primeiramente por Temkim et. al.⁽¹⁾ em 1972 e algumas propriedades deste material depositados a -10°C foram reportadas. Desde então pouquíssimo trabalho tem sido realizado neste composto pelas razões já mencionadas para o germânio amorfo e suas ligas. Além disso, nenhum estudo de hidrogenação tem sido reportado na literatura, em parte porque os efeitos da hidrogenação no a-Si só se tornaram conhecidos em 1975, com os trabalhos de Spear e Le Comber.

Neste trabalho preparamos e estudamos as propriedades de filmes finos de ligas amorfas de germânio-estanho *hidrogenados* e *não hidrogenados*, preparadas por *rf sputtering* em uma temperatura mais elevada (180°C). Neste capítulo apresentamos os resultados das investigações das propriedades gerais e as influências dos átomos de hidrogênio nas propriedades estruturais, ópticas e de transporte.

A temperatura de deposição e a pressão parcial de hidrogênio são parâmetros fundamentais com relação as propriedades de transporte. Já é bem aceito hoje que a preparação em temperaturas altas ou o recozimento dos filmes em temperaturas inferiores à de cristalização, é um processo efetivo para remover estados eletrônicos na pseudo-banda proibida eliminando cavidades internas no filme e aumentando o número de coordenação dos átomos da rede. Este processo apenas, não produz, geralmente, um

semicondutor amorfo de qualidade eletrônica, o qual pode ser obtido em alguns casos com o uso de átomos que passivem as ligações pendentes como o hidrogênio e o flúor. A hidrogenação (processo muito mais usado) em semicondutores amorfos com configuração tetraédrica normalmente reduz a condutividade à temperatura ambiente em várias ordens de magnitude (veja como exemplo as figuras 3.13, 4.8 e 5.9).

Com estas idéias em mente e pensando no desenvolvimento de novos semicondutores com banda proibida pequena e com boas qualidades eletrônicas, escolhemos uma temperatura de 180 °C para a deposição dos filmes de Ge-Sn, e a hidrogenação destes filmes como forma de otimizar suas propriedades semicondutoras. A escolha da temperatura foi baseada nos estudos realizados com o germânio amorfo hidrogenado (Capítulo 3). A pressão parcial e fluxo de hidrogênio na câmara foram fixados em 10^{-4} mbar e 11 sccm respectivamente. Estes mesmos valores foram usados na preparação das ligas germânio-silício (Capítulo 3). Outro parâmetro importante adotado na preparação destes filmes foi a taxa de deposição fixada em torno de 1 Å/s (Tabela 5.1). Novamente, este não foi um valor determinado aleatoriamente, mas devido a um estudo realizado nas amostras de germânio amorfo hidrogenado, onde verificamos que uma taxa baixa como esta aumentava a incorporação de hidrogênio e alterava a forma com que estes átomos se ligam ao germânio (seção 3.1).

5.1 - PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

5.1.2 - Composição dos filmes

Sob condições de equilíbrio a solubilidade de estanho no germânio é muito baixa ⁽²⁾. Entretanto, métodos de resfriamento rápido permitem a preparação de soluções supersaturadas de estanho em germânio. Nestes casos a espectroscopia Mössbauer confirma que os átomos de estanho na rede cristalina formam ligações químicas híbridas sp^3 típicas de germânio (Ge) e estanho alfa ⁽³⁾ (α -Sn). Temkim et. al. ⁽¹⁾ estudaram as propriedades ópticas e estruturais de filmes de germânio-estanho amorfo (não hidrogenado) na faixa

de concentração de estanho inferior a 50%. Estes autores mostraram que é possível preparar filmes amorfos com alto conteúdo de estanho por *rf sputtering*, usando um alvo feito com pó comprimido, em atmosfera de argônio. Os substratos foram mantidos a -10°C . Sob estas condições de preparação os filmes amorfos são formados por ligações tetraédricas aleatórias entre os seus elementos. A razão relativa da concentração de ligações Ge-Sn para as ligações Ge-Ge (ou para Sn-Sn) é da ordem de 2:1, na composição $x = 0.5$. Neste trabalho, estudamos a estrutura e a composição de ligas de germânio estanho amorfo não hidrogenado, preparados em temperaturas mais elevadas tendo como objetivo melhorar as propriedades dos filmes. Após o crescimento as amostras foram resfriadas em uma taxa baixa de aproximadamente $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, o que permite um melhor arranjo entre os átomos. Diferentes composições foram obtidas alterando-se a composição do alvo (pedaços de estanho sobre um disco de germânio).

Uma visão geral dos valores estimados e medidos da composição das ligas de germânio-estanho é dada na tabela 5.1. Esta tabela apresenta três colunas com valores diferentes da concentração de estanho. A primeira coluna foi estimada considerando-se o *yield* de *sputtering* de cada elemento e a área do alvo coberta por estanho metálico. Os valores obtidos desta maneira foram em todos os casos inferiores ao conteúdo medido por qualquer um dos outros métodos usados. Esta diferença pode ser resultado de uma estimativa errada do *yield* e/ou da área de *sputtering*, devido principalmente ao uso de uma blindagem necessária pelo fato do alvo ser menor do que o eletrodo. Isto altera um pouco a área efetiva, e o próprio plasma. As outras duas colunas foram obtidas a partir das análises dos resultados das medidas ESCA e RBS. Mesmo estas duas técnicas apresentam diferentes valores. Vários fatores colaboram com estas diferenças. Existe uma incerteza na composição medida por ESCA que é de aproximadamente 35 %. Além disso, como já foi dito, ESCA é uma técnica que analisa poucas camadas atômicas e portanto não dá uma informação a respeito da composição interna do filmes, que pode ser diferente da superfície. De fato medidas feitas com Auger tirando um perfil de todo o filme (através de *sputtering*) mostraram que na superfície existe uma maior concentração de

estanho, explicando os valores mais altos obtidos por ESCA. Por outro lado as partículas alfa, usadas na espectroscopia Rutherford, penetram alguns milhares de Angstroms, fornecendo informações não só da superfície como das regiões internas do filme. Estas considerações fazem-nos acreditar que a composição dada por RBS está mais próxima da verdadeira composição.

Tabela 5.1. Composição, Taxa de deposição e espessura das amostras de $a\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ e $a\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{:H}$ depositados por *rf sputtering*

Amostra	Conteúdo de Sn (at.%)			Conteúdo de Hidrogénio (at.%)	taxa de deposição (Å/s)	Espessura (µm)
	(a)	ESCA	RBS			
01	0	-	0	0	0,9	0,85
02	0	-	0	14	0,9	1,02
03	1	4	4	0	1,2	1,08
04	1	-	4	9	1,1	0,99
05	10	23	15	0	1,0	0,92
06	10	-	15	5	1,0	0,94
07	15	-	21	0	1,0	0,90
08	15	-	-	?	1,0	-
09	20	40	27	0	1,0	0,90
10	20	-	-	?	1,0	-

a) Concentração de estanho estimado pelo *yield* e área do alvo coberta com estanho

Os valores das concentrações de estanho de algumas amostras foram também determinado por microsonda eletrónica. Os resultados estão entre os valores fornecidos por ESCA e RBS. É importante salientar que estas medidas foram realizadas nas amostras não hidrogenadas. Assumimos que as amostras hidrogenadas tem a mesma concentração de estanho e germânio relativamente (resultado confirmado em uma medida realizada por RBS em uma amostra hidrogenada). Em outras palavras, as ligas Ge-Sn comportam-se como um componente único nas novas ligas hidrogenadas. Portanto a composição das amostras hidrogenadas poderia ser pensada como $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{H}_y$.

Dentro dos limites de resolução de detecção por ESCA e RBS, não existe evidência de nenhuma contaminação durante a

deposição dos filmes. As análises por espectroscopia de transmissão no infravermelho e espectroscopia de elétrons Auger também confirmam a ausência de contaminantes como o oxigênio e o carbono.

Com a dificuldade de incorporação de estanho na rede do germânio cristalino surge uma questão: qual a concentração máxima de estanho no qual se obtém um filme com apenas uma fase amorfa composta por Ge e Sn? Em um trabalho complementar ⁽⁴⁾ o grupo de Harvard estudou a temperatura de cristalização (T_c) de ligas contendo várias concentrações de estanho. Seus dados podem ser ajustados aproximadamente por $T_c = 770(1-X)$, um resultado empírico mostrando que um limite de 60 % de estanho existe para ligas de Ge-Sn estáveis à temperatura ambiente. Além do mais, uma interpolação linear entre a estrutura eletrônica de bandas do germânio cristalino e α -Sn (ambos com a estrutura do diamante), prediz um comportamento semicondutor para $x < 0.6$. Concentrações mais altas forneceriam uma estrutura semimetálica ⁽⁴⁾. De acordo com estes estudos a concentração máxima de estanho permitida na rede na temperatura usada em nosso trabalho (180 °C) está em torno de 30 %, uma concentração maior de estanho poderia produzir uma liga policristalina e segregação de metal.

Assim, em princípio, é possível preparar filmes de Ge-Sn amorfo com banda proibida variando entre zero e 1 eV. Banda proibida dentro desta faixa pode também ser obtida com ligas Si-Sn. A temperatura de cristalização, o problema da segregação de metal e da composição em função da banda proibida são diferentes do que aqueles relativos às ligas Ge-Sn. Vale a pena lembrar, entretanto, que as diferenças no tamanho dos átomos e da configuração eletrônica são menores entre o Ge e o Sn. Como consequência, seria razoável esperar que filmes de Ge-Sn com banda proibida pequena poderiam ser menos defeituosos e poderiam ter melhores propriedades eletrônicas do que o Si-Sn.

5.1.2 - Absorção no infravermelho

A figura 5.1 mostra a transmissão na região do infravermelho de duas amostras idênticas, exceto pelo conteúdo de hidrogênio. Nelas podemos verificar duas regiões de absorção.

Estas bandas têm sido associadas às vibrações das ligações de germânio com hidrogênio (5,6). A banda em energia mais alta é composta por dois tipos de vibração. A fig. 5.2 mostra o resultado do cálculo do coeficiente de absorção desta banda em função do número de onda. A linha pontilhada representa o melhor ajuste para os pontos experimentais dados pela soma de duas gaussianas, uma

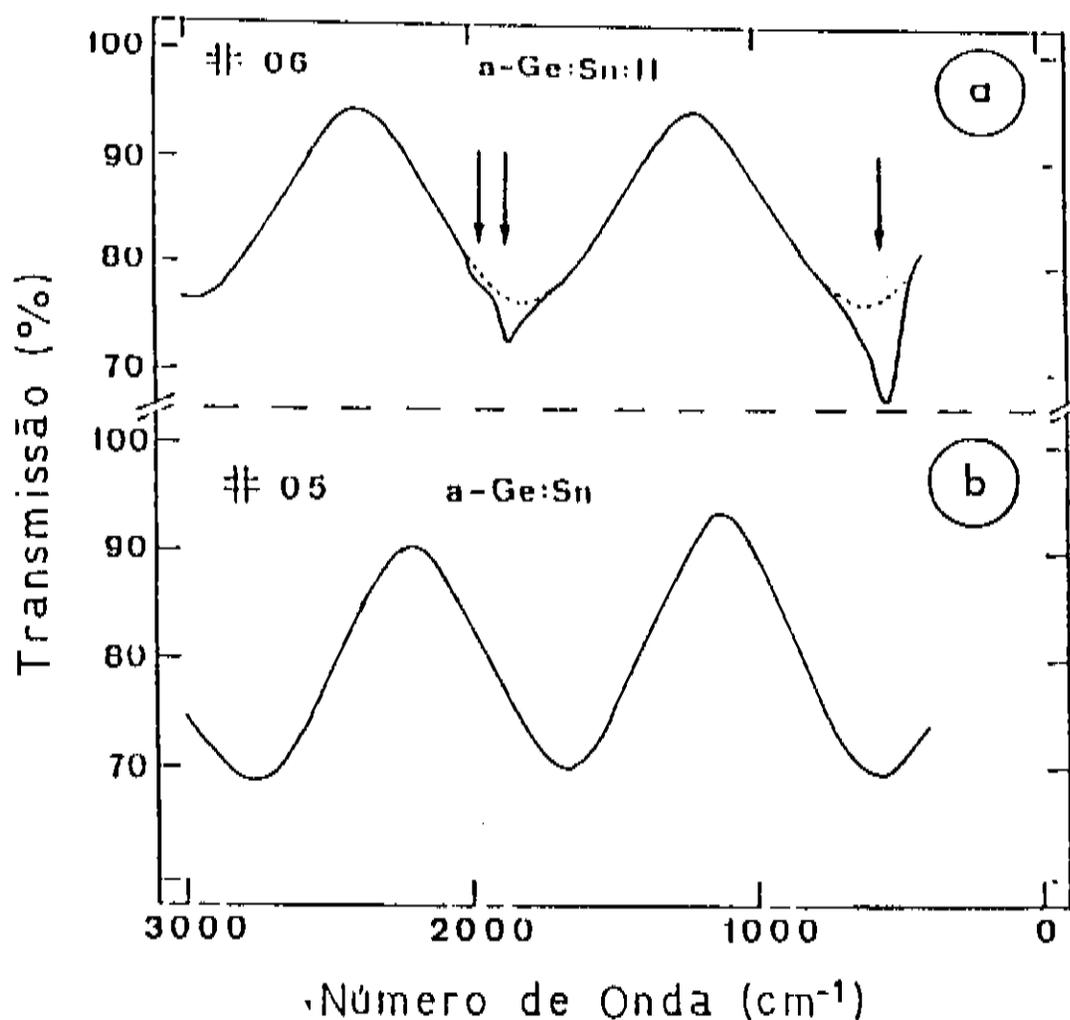


Figura 5.1 - Espectros de transmissão infravermelho de duas amostras de a-Ge:Sn. a) amostra hidrogenada (06) e b) amostra não hidrogenada (05) mas com concentração de estanho igual à amostra 06 (ver tabela 5.2). Os picos de absorção que aparecem na amostra hidrogenada correspondem aos modos *stretching* e *wagging* das vibrações das ligações dos átomos de germânio com hidrogênio.

centrada em 1970 cm^{-1} e a outra em 1875 cm^{-1} . Estas bandas e a outra em energia mais baixa (565 cm^{-1}) são similares em forma e energia às bandas reportadas para a absorção no germânio amorfo (5). De forma que podemos concluir que apenas Ge e H estão envolvidos nestas vibrações.

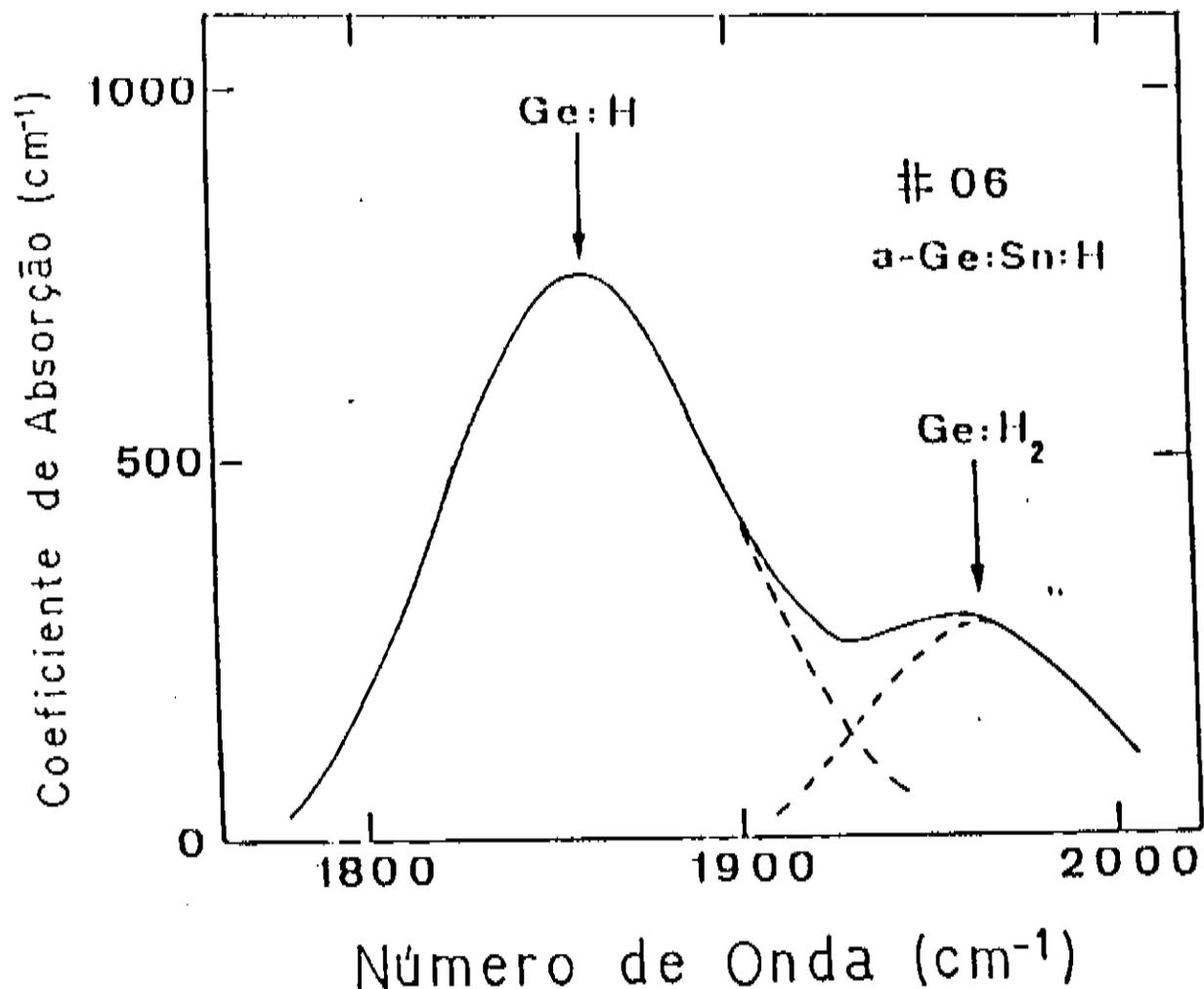


Figura 5.2 - Coeficiente de absorção vs. energia dos fótons, da vibração *stretching* da amostra 06 (hidrogenada). A banda de absorção pode ser ajustada com duas curvas gaussianas correspondendo à vibração do germânio ligado ao hidrogênio em duas ou mais configurações diferentes. A posição dos picos estão levemente deslocadas com relação às observadas em a-Ge:H.

Apesar das propriedades vibracionais do a-Ge:H não terem sido tão extensivamente investigadas quanto às do a-Si:H, existe uma concordância geral a cerca dos principais fatores relacionados às bandas de absorção dos dois materiais. Estas absorções têm sido associadas às vibrações do *stretching* e *wagging* de Ge-H (1875 e 565 cm⁻¹ respectivamente) e de uma outra vibração (ainda não identificada), entre o germânio e hidrogênio, em 1970 e 565 cm⁻¹, respectivamente. Até hoje não existe uma interpretação totalmente aceita para explicar a origem desta outra banda, quer no a-Si:H (que aparece em torno de 2100 e 630 cm⁻¹), ou no a-Ge:H. Pelo menos duas interpretações parecem ser as mais prováveis. Uma delas sugere que esta vibração corresponde à do Ge-H₂, enquanto a outra sugere que seja Ge-H dentro de interfaces ou grandes cavidades

internas, diferente da outra vibração que poderia ser pensada como Ge-H dentro de uma cavidade do tamanho de uma monovacância. Se esta vibração for relativo à ligação Ge-H₂ deveríamos esperar que a vibração *scissors* aparecesse em torno de 830 cm⁻¹. Entretanto isto não é observado, o que nos leva a descartar esta possibilidade. Do trabalho desenvolvido por nós, não foi possível obter uma conclusão definitiva a este respeito, requerendo um estudo muito mais aprofundado, que está sendo realizado por vários pesquisadores em todo o mundo uma vez que o problema existe não só para o germânio mas principalmente para o silício amorfo, um material que tem sido usado com bastante sucesso em dispositivos eletrônicos e outras aplicações.

Como já foi mencionado, as bandas de absorção observadas no infravermelho correspondem apenas às vibrações do germânio com hidrogênio. A banda de absorção correspondente ao modo *stretching* da vibração Sn-H (que deveria aparecer em torno de 1700 cm⁻¹ segundo estimativa realizada considerando os valores das vibrações nos gases SiH₄, GeH₄ e SnH₄, e os valores experimentais obtidos nos filmes de a-Si:H e a-Ge:H) está ausente do espectro de transmissão das amostras de Ge-Sn hidrogenadas. Assim, podemos assumir que todo hidrogênio está ligado aos átomos de germânio e sua concentração pode ser dada pela expressão:

$$N_H = A_w \int_w \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (5.1)$$

onde $A_w = 1,1 \times 10^{19} \text{ cm}^2$ e $\alpha(\omega)$ é o coeficiente de absorção em função do número de onda, ω , no modo *wagging* em 565 cm⁻¹. Um pequeno deslocamento na posição do pico da banda de absorção foi observada nas ligas. Por exemplo, na amostra 06 o máximo de absorção no modo *wagging* ocorre em 550 cm⁻¹. O mesmo tipo de deslocamento aparece no modo *stretching*. Este fato reflete a diferença nas ligações dos vizinhos devidos ao aumento de átomos de estanho ligados ao germânio. As posições dos picos podem ser alteradas com uma mudança de eletronegatividade dos átomos vizinhos (7).

A Tabela 5.1 indica também que o conteúdo de hidrogênio calculado com a equação 5.1 diminui quando aumentamos a concentração de estanho na liga. Uma das razões para isto pode ser

o fato de que para manter a mesma taxa de crescimento, quando alteramos as proporções de estanho e germânio no alvo, é necessário diminuir a potência de radiofrequência. Isto leva a uma diminuição da concentração de hidrogênio atômico no plasma e conseqüentemente a uma menor concentração de hidrogênio no filme.

5.1.3 - Segregação de estanho metálico

Algumas amostras preparadas apresentaram uma superfície com coloração esbranquiçada, enquanto outras tinham coloração típica do germânio. Para verificar a estrutura dos filmes que apresentaram uma superfície esbranquiçada, realizamos algumas medidas de difração de raio-X e imagens topográficas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM). A Fig 5.3 mostra o resultado destas duas caracterizações para a amostra 09 depositada em c-Si. Os picos mostrados no espectro de difração de raio-X são característicos do β -Sn, do silício (substrato usado), e de SnO_2 . Nenhum pico associado a cristais de Ge ou Ge-Sn foi detectado. A imagem topográfica obtida revela a presença de grãos, em média em torno de $3 \mu\text{m}$, que analisados por microsonda eletrônica mostraram que sua composição é formada apenas por estanho, dentro do limite de detecção desta análise. Estes resultados permitem-nos afirmar que estes grãos, que são responsáveis pela coloração esbranquiçada do filmes, são cristais de β -Sn segregados (com possibilidade de uma pequena concentração de germânio) de uma solução sólida de germânio-estanho na fase amorfa. É sabido que o β -Sn possui uma cor esbranquiçada e é conhecido como estanho branco, justificando a aparência do filme. O dióxido de estanho, SnO_2 , é proveniente da oxidação da superfície dos grãos após exposição das amostras preparadas à atmosfera ambiente.

As análises RBS, destinadas basicamente à determinação da concentração de estanho e germânio, permitiram-nos verificar também o fenômeno da segregação de estanho metálico. A diferença básica entre os espectros RBS de amostras que apresentaram segregação e as que não apresentaram segregação de β -Sn está na forma da borda do espectro relativo à energia correspondente ao estanho. As amostras que não contém estanho metálico segregado apresentam uma espécie de platô (fig 5.4) indicativo da ausência

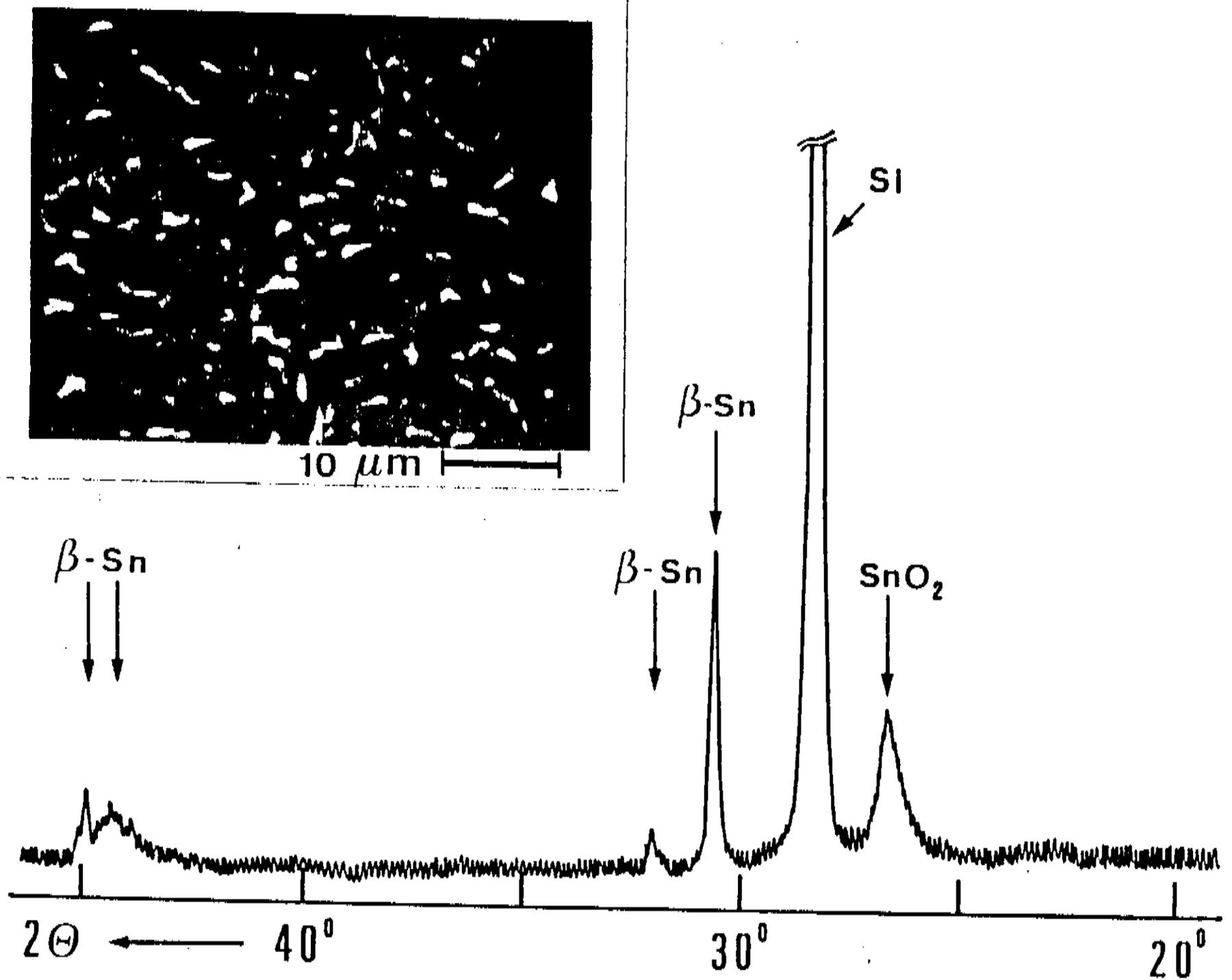


Figura 5.3 - Imagem topográfica obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM) mostrando as partículas de estanho na superfície de uma amostra depositada em silício cristalino que apresentou segregação. O tamanho típico das partículas está em torno de $3 \mu\text{m}$. A figura mostra também um espectro de difração de raio-X onde aparecem os picos característicos do $\beta\text{-Sn}$, do substrato de silício e de SnO_2 .

de estanho metálico quer na superfície quer internamente na amostra, enquanto que as que apresentam cristais de $\beta\text{-Sn}$ tem o formato desta região alterado (fig 5.5 amostras 09(Si) e 10(g)). Esta observação foi também confirmada por Auger através da investigação do perfil de composição por meio de *sputtering* da superfície.

Foi observado que a tendência do material a segregar estanho metálico é fortemente dependente de quatro parâmetros: a temperatura do substrato, a proporção de estanho no alvo, a pressão parcial de hidrogênio durante a deposição, e o tipo de substrato. O aumento de qualquer um dos três primeiros parâmetros aumenta a tendência de segregação. Evidentemente, a tendência é acentuada se mais de um dos parâmetros de deposição mencionados acima estão presentes simultaneamente.

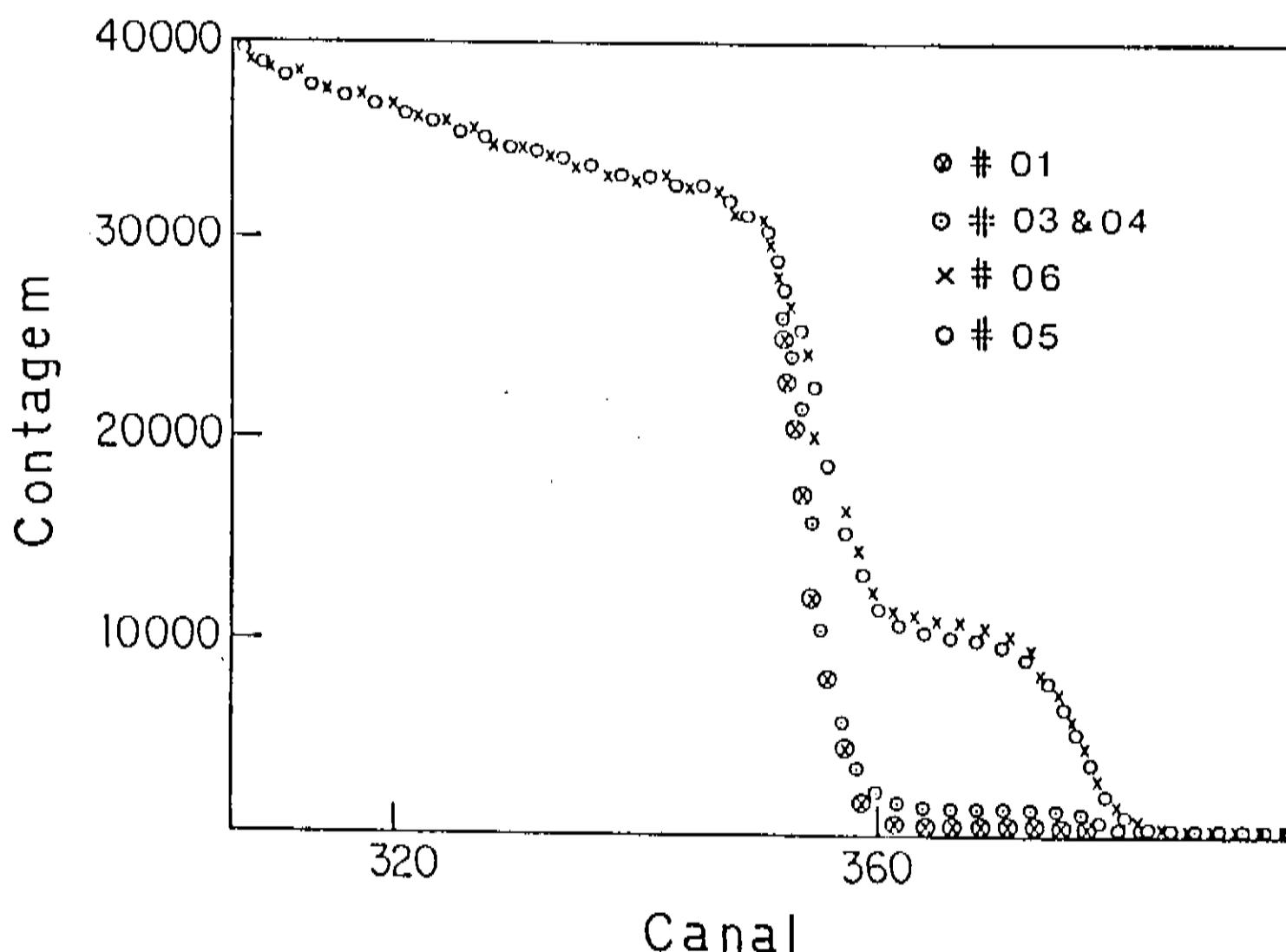


Figura 5.4 - Espectros de espalhamento Rutherford de filmes de a-Ge (01), e ligas Ge-Sn (03, 04, 05 e 06) depositados por *sputtering*. A energia das partículas α (He^{2+}) incidentes foi de 760 keV, e a resolução do espectrômetro de 14 keV. Cada canal corresponde a 2 keV

Como foi mencionado um dos parâmetros que influencia o processo de segregação de β -Sn é o tipo de substrato usado. No caso usamos o vidro *corning* 7059 (g) e o silício cristalino (Si). Os dois tipos de substratos foram usados em todas as deposições.

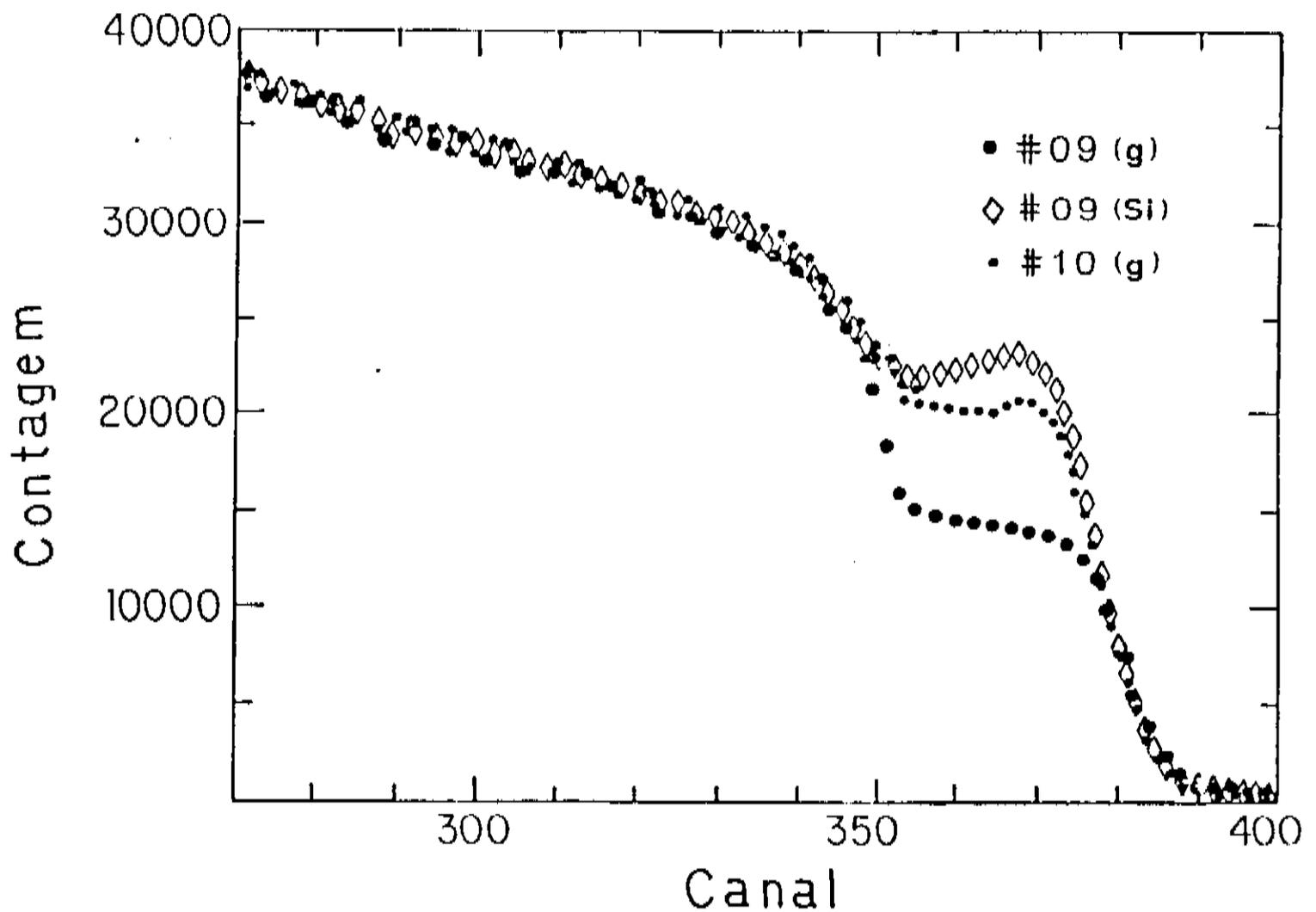


Figura 5.5. Espectros de espalhamento Rutherford das amostras 09(g), 09(Si) e 10(g), medidas nas mesmas condições dos filmes da fig. 5.4. Veja tabela 1 para a composição.

Quando não fizemos nenhuma especificação do tipo de substrato usado é porque a propriedade estrutural do material ou o processo de segregação de metal não depende da natureza do substrato. Outros parâmetros mencionados foram a presença de hidrogênio durante a deposição, e a concentração de estanho no alvo. A tabela 5.2 mostra um quadro onde podemos observar o efeito destes parâmetros nas amostras. Na amostra 07 (não hidrogenada), nenhuma segregação foi observada, enquanto que para a mesma taxa estanho/germânio (amostra 08) a presença de hidrogênio induz a segregação de metal na amostra depositada sobre o substrato de silício cristalino. A amostra 09 (não hidrogenada, mas com uma concentração maior de estanho) depositada sobre vidro não indica nenhuma segregação metálica na superfície, nem por microscopia

eletrônica de varredura (SEM) nem por ESCA. Contrariamente, a presença de estanho metálico na superfície dos filmes crescidos em c-Si foi detectado visualmente. Se hidrogênio é adicionado na câmara de *sputtering* durante a deposição usando o alvo da amostra 09 (amostra 10), ocorre segregação de metal em todos os substratos.

Tabela 5.2 - Segregação de β -Sn em filmes de $a\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{:H}$ depositado por *rf sputtering* a 180°C . Podemos observar a influência do hidrogênio, do substrato e da concentração de estanho no alvo. Veja também a tabela I para as condições de deposição. As amostras 01 a 06 não apresentaram segregação em nenhum dos substratos

Amostra	Conteúdo de Sn Cat. %	H ₂	Segregação de β -Sn	
			substrato de vidro	substrato de c-Si
07	21	Não	Não	Não
09	27	Não	Não	Sim
08	-	Sim	Não	Sim
10	-	Sim	Sim	Sim

O fato de não ocorrer segregação nos substratos de vidro nas amostras 07, 08 e 09 pode ser interpretado como sendo devido ou a ausência de qualquer processo de cristalização na temperatura de deposição (180°C) o qual é bem abaixo da temperatura crítica, T_c , reportada na referênica (5) para amostras com a mesma composição, ou à presença de microcristais não detectados por difração de raios-X.

Os resultados apresentados acima constituem uma evidência do papel da estrutura do substrato, do hidrogênio, da temperatura e da concentração de estanho no processo de segregação de metal nas ligas amorfas de Ge-Sn. A influência do substrato poderia estar relacionada com a estrutura cristalina do silício. Por outro lado, sobre a superfície do silício existe sempre uma fina camada de óxido crescida espontaneamente que poderia evitar a influência da estrutura cristalina do silício na

segregação do β -Sn. Outra possibilidade para explicar a segregação influenciada pelo substrato de silício pode ser devido a uma diferença na temperatura da superfície do silício e do vidro considerando que o silício além de ser mais condutor que o vidro é também mais fino (a espessura do silício é de 0,2 mm e a do vidro é de aproximadamente 1,0 mm). Desta forma a superfície do silício poderia atingir uma temperatura superior à do vidro, aumentando assim a probabilidade de segregação. Por outro lado o plasma também aquece a superfície dos substratos, e neste caso o processo seria o contrário, ou seja, o vidro sendo menos condutor e mais espesso manteria uma temperatura mais elevada. Neste caso reforçamos a hipótese da influência da estrutura do substrato.

A dependência da segregação com a concentração de estanho está ligada à impossibilidade de uma alta solubilidade de estanho no germânio a partir de uma certa temperatura. Na forma cristalina esta solubilidade está em torno de 1%. Esta limitação na solubilidade pode ser provocada por um aumento nas tensões criadas pela inclusão de átomos de estanho (que são maiores que os de germânio) na rede do germânio até atingir uma situação que energeticamente favoreça a segregação como forma de relaxar a rede.

O incremento da segregação metálica devido à presença de hidrogênio na câmara tem sido reportado também em filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{Sn}_x\text{:H}$ preparados por *rf sputtering* ⁽⁸⁾, e explicado em termos da diferença na probabilidade de ligação de átomos de Sn ao silício na superfície em crescimento, dependendo da presença ou ausência de hidrogênio atômico. De acordo com a referência (8), átomos de hidrogênio poderiam preferencialmente se ligar aos orbitais de silício, sendo a ligação Si-H mais forte do que a ligação Sn-H. Neste caso a probabilidade dos átomos de estanho se ligarem a outro átomo de estanho aumenta. Este mesmo mecanismo, poderia em princípio ser aplicado às ligas germânio-estanho. Existem entretanto algumas diferenças. As ligações pendentes de germânio são menos ávidas por hidrogênio do que as do silício ⁽⁹⁾. Por outro lado, dados moleculares de tetrahidretos de Ge e Sn ⁽¹⁰⁾ indicam que a energia de ligação Ge-H (69 kcal/mol) é um pouco maior do que a energia de ligação Sn-H (60,4 kcal/mol). Este mecanismo de ligação preferencial baseada na diferença de energia

de ligação não nos parece suficiente para explicar a segregação metálica induzida pela hidrogenação nas ligas α -Ge:Sn. Acreditamos que uma forte componente estrutural está influenciando este mecanismo assim como o processo de hidrogenação. No momento, uma explicação alternativa baseada nos espectros Mössbauer e cálculos de energia mínima em *clusters* de germânio com defeitos contendo átomos de estanho está sendo analisada ⁽¹¹⁾. Na seção seguinte voltaremos a discutir o problema da segregação metálica a partir das análises dos espectros Mössbauer.

5.1.4 - Análise com Espectroscopia Mössbauer

Análises por espectroscopia Mössbauer (CEMS) podem fornecer boas informações a respeito da ordem de curto alcance em torno de sítios investigados. Poucos materiais podem ser estudados por esta técnica e os que possuem ^{119m}Sn pertencem a esse grupo. Neste trabalho realizamos alguns estudos de algumas amostras utilizando esta técnica.

A fig. 5.6 mostra os espectros CEMS (¹¹⁹Sn) correspondente à três amostras (06(g), 09(Si) e 10(g)) cujas composições dadas por RBS podem ser observadas na tabela 5.1. As linhas sólidas representam um ajuste pelo método dos quadrados mínimos do espectro CEMS com uma ou duas lorentzianas. A tabela 5.3 mostra os parâmetros obtidos por estes ajustes. Usando esta tabela, a fig. 5.6, e outros resultados não mostrados aqui, podemos fazer os seguintes comentários: a) Os espectros das amostras contendo até 15 at.% de estanho (espectro 3a, fig 5.6) são similares, e podem ser ajustados por apenas uma lorentziana, com deslocamento isomérico próximo à do α -Sn, indicando que a maioria dos átomos de estanho estão ligados de forma substitucional na rede do germânio; b) Os espectros CEMS das amostras 09(Si) e 10(g) mostram além do singlete acima, um outro singlete o qual é conhecido como característico do β -Sn ($\delta = 2,56 \text{ mm.s}^{-1}$) ⁽⁷⁾; c) As diferenças nas áreas espectrais relativas para ambos singletos (tabela 5.3) indicam teores diferentes de segregação de β -Sn, o que foi confirmado com os resultados RBS, ou seja, a precipitação de β -Sn é aumentada pela hidrogenação e pelo uso de substrato cristalino (tabela 5.2).

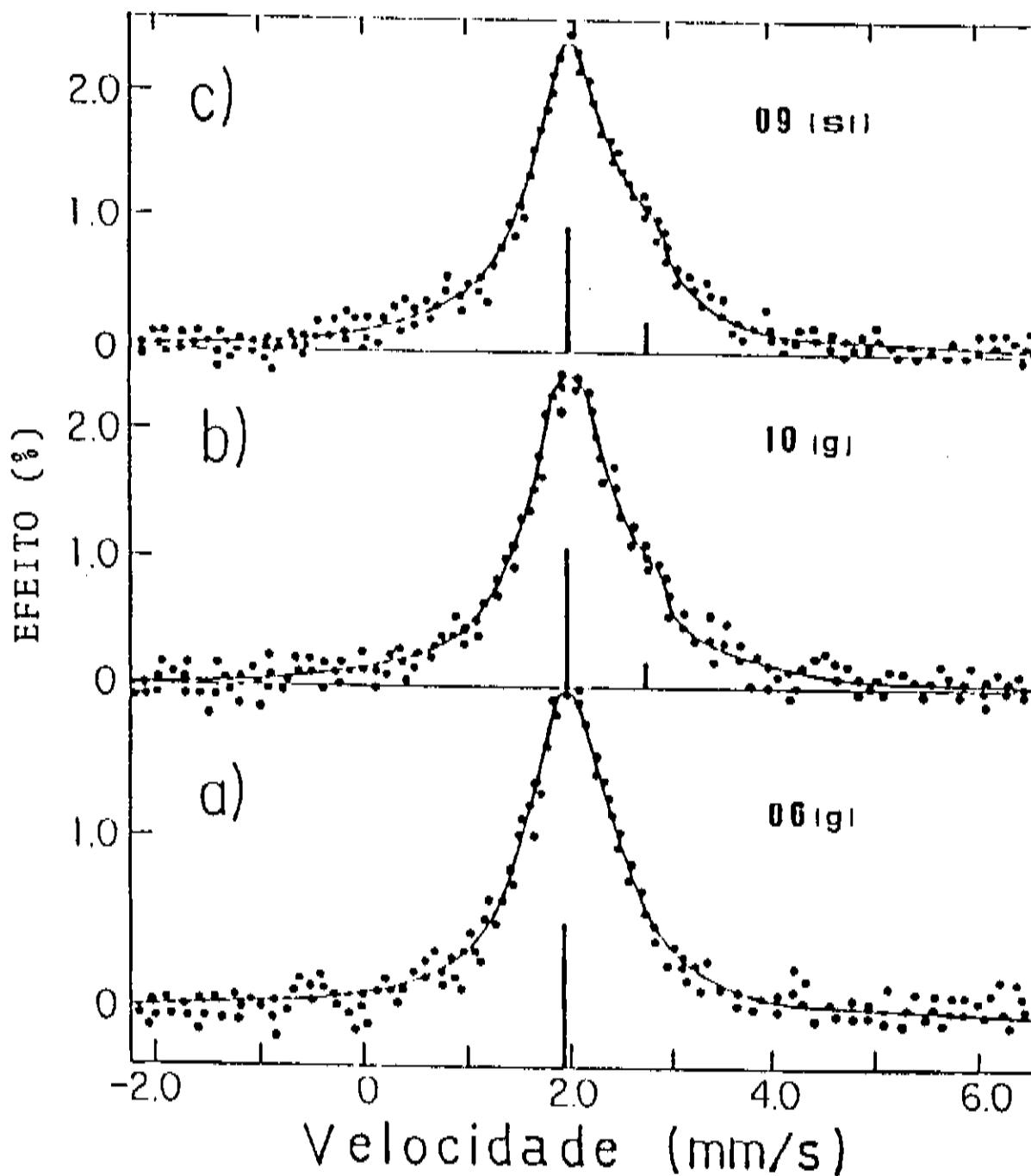


Figura 5.6 - Espectros Mössbauer das amostras 06, 10(g) e 09(Si). A linha sólida representa um ajuste por quadrados mínimos dos pontos experimentais com uma (amostra 06) ou com duas componentes lorentzianas (amostras 10(g) e 09(Si)). Foi usada uma fonte de ^{119m}Sn do BaSnO_3 . Veja tabela 5.3 para os parâmetros ajustados.

Tabela 5.3 - Parâmetros Mössbauer ajustados com os espectros mostrados na fig. 5.6

Amostra	<i>isomer shift</i> mm. s^{-1}	Meia largura mm. s^{-1}	Area (%)
06(g)	1,940	1,07	100
10(g)	2,560	0,88	20
	1,870	0,88	80
09(Si)	2,560	0,98	12
	1,887	0,96	88

Os parâmetros Mössbauer extraídos do ajuste para a amostra 06 são $\delta = 1.05 \pm 0.06$ mm/s para o deslocamento isomérico, e $\Gamma = 1.10 \pm 0.08$ mm/s para a largura de linha na metade da altura máxima. Para fazermos uma análise destes resultados consideraremos os estudos de Weyer et. al. ⁽¹²⁾ para ^{119m}Sn em c-Ge e o de Nanver et. al. ⁽¹³⁾ para ^{119m}Sn em germânio amorfo. Podemos verificar que este espectro CEMS pôde ser ajustado com apenas uma lorentziana (um singleto), o que em princípio eliminaria a possibilidade de outras componentes no espectro associados com dangling bonds, Sn em posição intersticial, adjacência com uma vacância, estanho metálico, ou outras diferentes configurações de ligações do estanho na rede ⁽¹⁴⁾. Entretanto não podemos afirmar com segurança que não existam pequenas quantidades destes defeitos. Uma análise mais completa está sendo realizada no momento. Contudo, podemos afirmar que nossas amostras possuem pequenas quantidades de defeitos comparadas com as obtidas nas referências acima. Esta diferença pode ser o resultado do uso de uma temperatura mais elevada no crescimento de nossas amostras, permitindo um rearranjo melhor dos átomos na rede formada, procurando situações energéticas mais favoráveis, o que fica difícil de se obter em temperatura baixas ou em filmes preparados com resfriamento rápido.

Outros pesquisadores têm investigado o sistema Ge-Sn com espectroscopia Mössbauer de transmissão e de reemissão ^(12,13,15,16). Seus resultados foram sempre analisados a partir de uma das duas seguintes situações: a) pequenas concentrações de estanho em c-Ge ou a-Ge (da ordem de 10^{18} - 10^{19} cm⁻³ íons de ¹¹⁹Sn implantados) produzindo uma solução sólida de apenas uma fase composta por estanho e Ge, após tratamentos térmicos adequados em temperaturas acima de 300°C. Entretanto as amostras que não foram termicamente tratadas sempre apresentaram precipitações de β -Sn, vacâncias adjacentes ao estanho, ou outras estruturas de defeitos. b) Alta concentração de estanho, acima dos apresentados na presente tese, sempre induzindo precipitação de β -Sn e outras estruturas de defeitos que aparecem claramente em seus espectros Mössbauer.

É interessante especular a respeito da possível relação entre os resultados de CEMS e os detalhes da transmissão

infravermelha tiradas de amostras hidrogenadas de filmes de $a\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ⁽²⁰⁾. Filmes depositados sob as mesmas condições, mas com a presença de uma quantidade controlada de hidrogênio na câmara de reação, foram analisadas por espectroscopia infravermelha. Todos os picos de absorção correspondem aos modos localizados das vibrações de germânio com hidrogênio. Nenhuma das amostras apresentou bandas que pudessem ser atribuídas às vibrações das ligações de estanho com hidrogênio. Fenômenos semelhantes foram observados também nas ligas de nitreto de germânio (onde os átomos de hidrogênio estão ligados preferencialmente aos de nitrogênio), e germânio-silício, onde os átomos de H preferem se ligar aos átomos de Si.

5.2 - PROPRIEDADES ÓPTICAS

O germânio cristalino (c-Ge) é um semicondutor de estrutura cúbica com a rede do diamante com ligações híbridas sp^3 , e banda proibida de 0,67 eV à 300 K. O germânio amorfo tem uma banda proibida de aproximadamente 0,70 eV, e germânio amorfo hidrogenado em torno de 1 eV (tabela 5.4). O estanho tem duas formas cristalinas. Acima de 18°C a forma estável é o β -Sn conhecido como estanho branco, e abaixo de 18°C a forma estável é o α -Sn conhecido como estanho cinza. No α -Sn cada átomo tem quatro ligações tetraédricas com hibridização sp^3 resultando em ligações covalentes na estrutura do cristal. Nesta forma o α -Sn tem uma estrutura análoga à do diamante e portanto análoga à do germânio. No β -Sn cada átomo tem quatro vizinhos mais próximos a 3,016 Å em um tetraédro muito achatado, e dois outros vizinhos a 3,175 Å. Assim, em vez de uma coordenação tetraédrica como no α -Sn, o β -Sn tem cada átomo ligado em um octaédro distorcido, com seis ligações híbridas sp^3d^2 . Diferentemente do germânio o α -Sn é um semimetal à temperatura ambiente. Baseado nestes dados é razoável esperar que as ligas germânio-estanho tenham banda proibida entre 0 e 1 eV, ou seja, entre os dois extremos.

De fato é realmente o que se obtém quando se faz a liga Ge:Sn. A fig. 5.7 mostra a raiz quadrada do produto $\alpha.E$ em função da energia do fóton, de algumas das amostras listadas na tabela

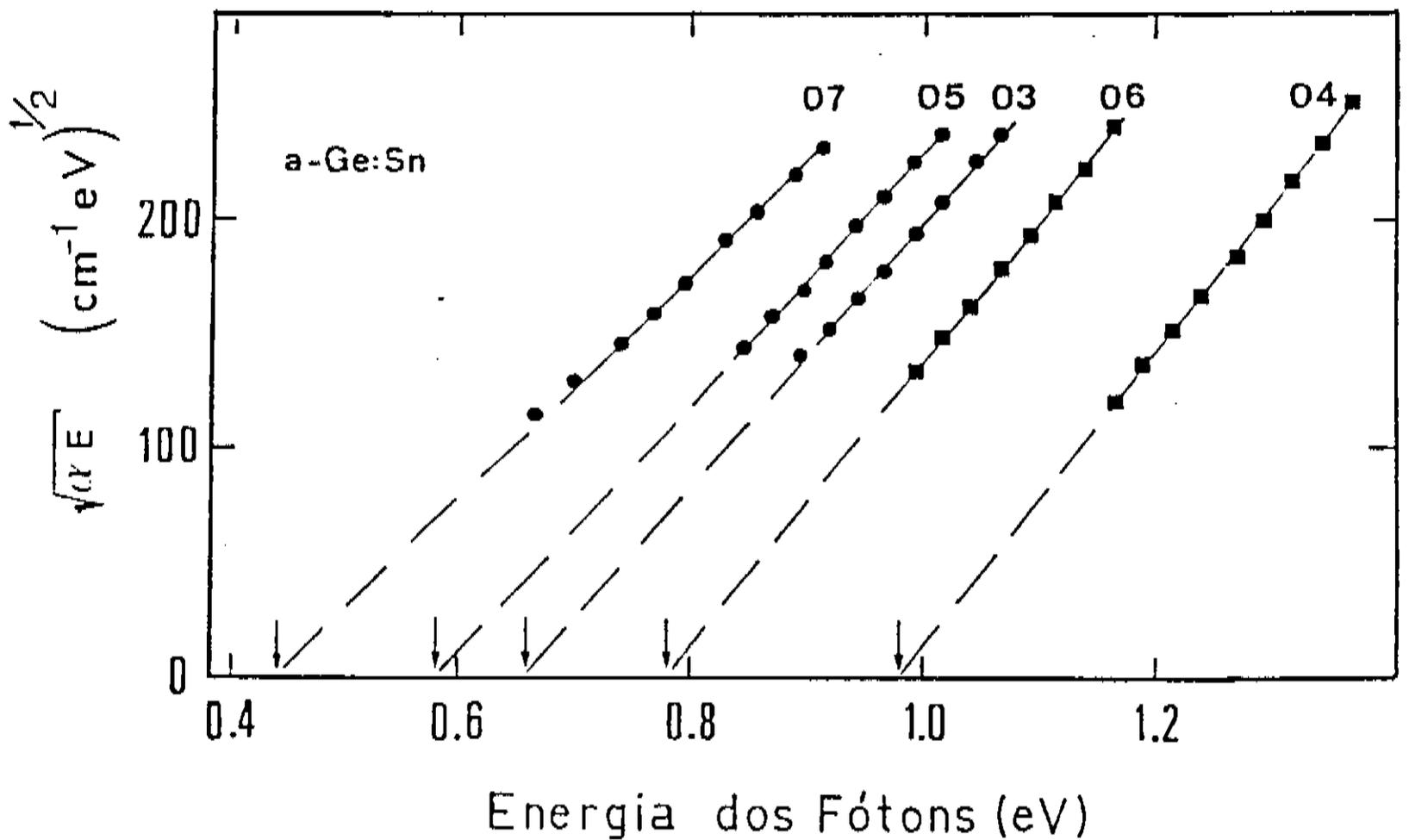


Figura 5.7 - Raiz quadrada do produto do coeficiente de absorção e a energia do fóton vs. energia do fóton, para algumas amostras listadas na tabela 5.1. Os valores das bandas proibidas extrapoladas estão indicadas por setas.

5.1. As setas indicam os valores da banda proibida, utilizando o método de Tauc. Os valores do coeficiente de absorção e índice de refração usados para a elaboração destas curvas, foram obtidos através das análises das curvas de transmissão no infravermelho. Os valores das bandas proibidas de quase todas as amostras estão na tabela 5.4. Como esperávamos, a pseudo banda proibida destas ligas diminui com o aumento da concentração de estanho na liga. Por outro lado o hidrogênio atua na direção oposta, ou seja, ele aumenta a banda proibida. O fato da E_g aumentar com o conteúdo de hidrogênio também já era esperado, uma vez que ele faz esta função em muitos materiais amorfos incluindo o germânio. Está também presente nesta tabela o índice de refração, que foi medido na região do infravermelho em torno de 1000 cm^{-1} .

Tabela 5.4. Propriedades Ópticas e de transporte das amostras de a-Ge, a-Ge:H, a-Ge:Sn, e a-Ge:Sn:H listados na tabela 5.1.

Amostra	H ₂	Banda Proibida (eV)	Índice de refração	Energia de Ativação (eV)	Condutividade a 300K (Ohm.cm) ⁻¹
01	Não	0,70	4,38	-	5,7 × 10 ⁻³
02	Sim	1,04	3,96	0,45	1,8 × 10 ⁻⁵
03	Não	0,66	4,43	-	1,7 × 10 ⁻²
04	Sim	0,98	4,05	0,48	1,2 × 10 ⁻⁵
05	Não	0,58	4,73	-	5,6 × 10 ⁻²
06	Sim	0,78	4,32	0,34	1,4 × 10 ⁻⁸
07	Não	0,44	5,0 a)	-	-
08	Sim	-	-	-	-
09	Não	0,37	5,2 a)	-	3,0 × 10 ⁻¹
10	Sim	-	-	-	-

a) Estimado

A configuração de bandas eletrônicas de semicondutores cristalinos tendo a estrutura de rede do diamante ou da blenda (*zincblende*) pode constituir um ponto inicial apropriado para qualquer especulação na variação da banda proibida de ligas semicondutoras amorfas com ligações tetraédricas, os quais são conhecidos por reter os fatores principais da estrutura de banda eletrônica de seus correspondentes cristalinos. Usando o método empírico do pseudo - potencial, Cohen et. al. ⁽¹⁸⁾ calcularam a estrutura de bandas eletrônicas do c-Ge e α-Sn, entre outros. Uma interpolação linear entre ambas estruturas, produz uma variação na banda proibida com composição dada por:

$$d E_g / d [\text{Sn}] = - 12 \text{ meV/at. \%Sn} \quad (5.2)$$

A expressão acima prediz uma liga de banda proibida zero para um conteúdo de estanho próximo de 66 at.% (veja fig. 5.8). Esta interpolação linear é uma suposição sem justificativa, mas que poderia refletir a variação da banda proibida dos compostos reais. O uso do α-Sn, e não o β-Sn, para a obtenção da eq. 2, é justificado pelo fato do α-Sn ter uma estrutura similar à do germânio, ou seja, uma configuração tetraédrica com hibridização sp³, o que foi confirmado pelas análises dos espectros Mössbauer

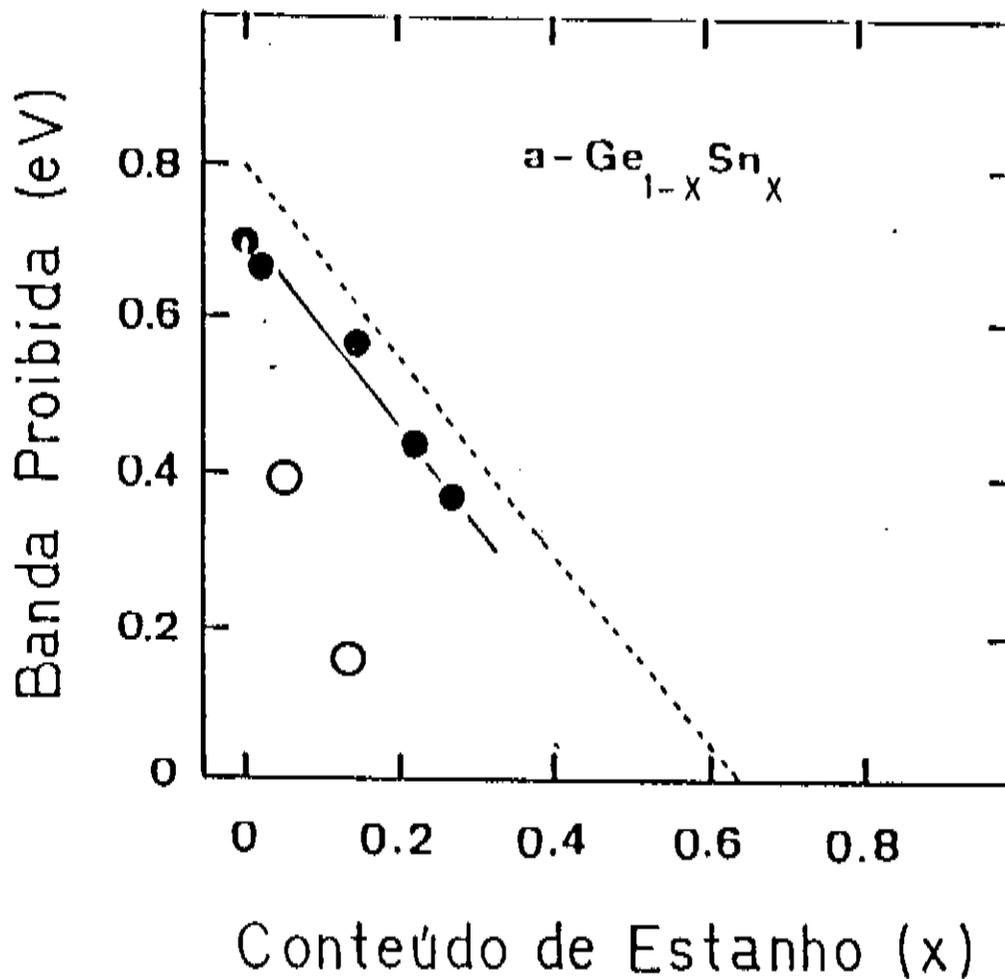


Figura 5.8 - Variação da banda proibida das ligas de germânio-estanho em função da composição dos filmes. A linha pontilhada representa uma interpolação para a banda proibida entre as estruturas de bandas eletrônicas do c-Ge e β -Sn ⁽¹⁾. Os pontos vazios são os valores deduzidos de medidas de condutividade por Sato et. al ⁽¹⁹⁾. Os pontos cheios correspondem aos valores obtidos pelo presente trabalho utilizando o método de Tauc.

(seção 5.1.4). Temkin et. al. ⁽¹⁾ conseguiram preparar ligas amorfas de Ge-Sn de composição de até 50 at.% de estanho. Estes autores realizaram medidas de transmissão no infravermelho e elipsometria e encontraram uma variação sistemática da estrutura de banda compatível com as previsões teóricas, apesar de não terem apresentado dados de variação da banda proibida em função da composição dos filmes.

Sato et. al. ⁽¹⁹⁾ estudaram as propriedades de transporte de filmes de Ge-Sn preparados por evaporação. A banda proibida dos filmes foi estimada por medidas de condutividade para amostras contendo entre 10 e 20 at.% de estanho. Estes resultados

estão também mostrados na fig. 5.8, onde a interpolação linear da banda proibida é representada em função da composição. A fig. 5.8 também mostra as bandas proibidas da fig 5.7 e tabela 5.4. Lembramos que estamos considerando apenas amostras não hidrogenadas.

Os valores das bandas proibidas determinadas na referência (19) não correspondem nem com as predições teóricas nem com as determinações experimentais apresentadas neste trabalho. Além disso a banda proibida extrapolada da região de absorção intrínseca das amostras da presente tese confirmam a validade da interpolação teórica entre as estruturas de banda de c-Ge e α -Sn. Uma explicação para a diferença observada pode ser devida ao método usado para o cálculo da banda proibida. Na referência (19) a banda proibida foi obtida através da energia de ativação medida por condutividade, considerando-se uma liga intrínseca (onde $E_g \cong 2E_a$). Entretanto sabemos que amostras com alta densidade de estados dentro da banda proibida fornecem uma energia de ativação pequena, e portanto o cálculo de E_g por este método fornece valores totalmente diferentes do método óptico (usado neste trabalho), que tem em si informações físicas diferentes daquele.

5.3 - PROPRIEDADES DE TRANSPORTE

Como observamos nos filmes de germânio, nitreto de germânio e silício-germânio amorfos, o hidrogênio afeta grandemente as propriedades de transportes. Um resultado semelhante é também observado no caso das ligas germânio-estanho. As medidas de condutividade em função do inverso da temperatura (fig. 5.9) mostram claramente estas mudanças. A presença de hidrogênio durante o processo de deposição modifica os mecanismos de condução destes filmes, de maneira similar ao observado com o germânio amorfo puro (fig 3.13). As amostras de germânio estanho foram crescidas em condições similares às amostras de a-Ge:H. Entretanto algumas diferenças significativas aparecem nos valores da energia de ativação correspondentes, e na forma geral das curvas. Como é esperado, a energia de ativação torna-se menor quando a banda proibida das ligas diminui. Além disso a região de

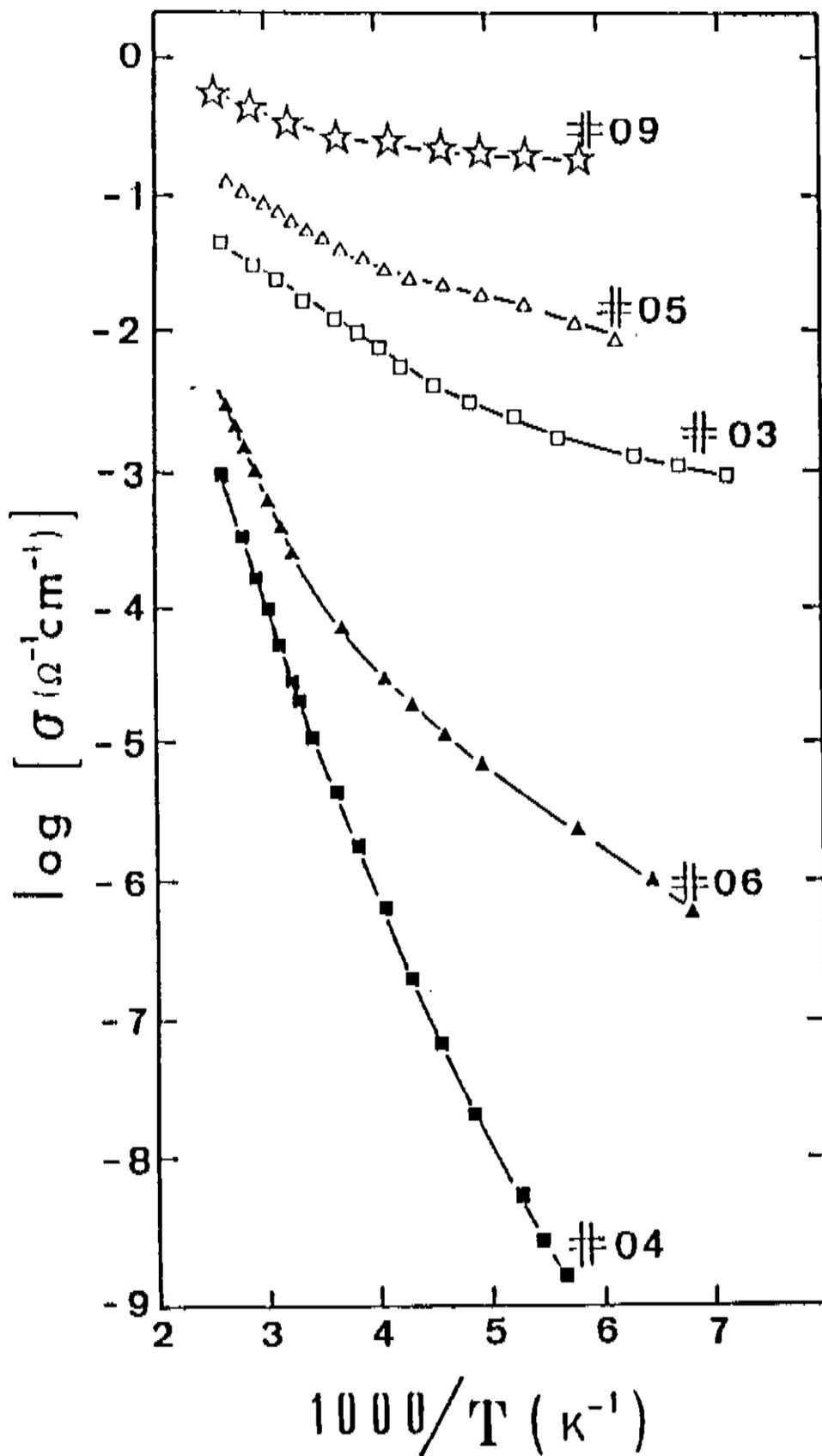


Figura 5.9 - Condutividade no escuro de a-Ge:Sn (03, 05 e 09) e a-Ge:Sn:H (04 e 06) em função do inverso da temperatura. O efeito benéfico do hidrogênio na remoção dos estados eletrônicos da pseudo-banda proibida pode ser claramente observado. O processo de condução torna-se ativado mas a energia de ativação e a faixa de temperatura da condução ativada dependem da composição da liga.

temperatura onde o processo é ativado diminui e outros caminhos de condução (não através de estados estendidos nas bandas) parecem

contribuir até em altas temperaturas. Este comportamento pode ser devido à combinação de várias causas. Entre eles podemos citar: A diminuição do conteúdo de hidrogênio nas amostras quando o conteúdo de estanho aumenta; um aumento dos centros de defeitos devidos às tensões da rede; ou o aparecimento de novos estados eletrônicos na banda proibida. As amostras não hidrogenadas apresentam duas diferentes regiões de condução, que poderiam ser associadas a dois processos de condução. O mecanismo a altas temperaturas parece ser do tipo ativado.

Os resultados apresentados aqui para a condutividade no escuro das amostras de a-Ge:Sn:H sugerem que defeitos associados ao estanho podem existir na metade inferior da pseudo banda proibida. Com efeito a adição de uma pequena porcentagem de átomos de estanho na rede do a-Ge (amostra 04) produz uma diminuição muito pequena na banda proibida, mas, contrariamente ao esperado, um pequeno aumento na resistividade à temperatura ambiente, o que poderia ser associado a um aumento, em relação ao germânio amorfo, de aproximadamente 30 meV observado na energia de ativação deste filme. Esta mudança na energia de ativação pode corresponder a um abaixamento do nível de Fermi produzido por centros de defeitos associados aos átomos de estanho. Esta diferença está próxima do erro experimental. No capítulo 3 vimos que a energia de ativação dos filmes de a-Ge:H era de $0,45 \pm 0,02$ eV. Entretanto, baseado no que foi dito acima, e considerando que as ligas de germânio-estanho têm menos hidrogênio, seria de se esperar uma energia de ativação menor do que 0,45 eV. Pode-se tentar correlacionar os centros de defeitos aos orbitais pendentos neutros ou negativamente carregados do estanho. Entretanto, tanto nas amostras hidrogenadas quanto nas não hidrogenadas, os espectros Mössbauer mostram que até um valor em torno de 10^{18} cm^{-3} , nenhuma estrutura de defeito é vista em torno dos sítios de estanho. Até uma concentração em torno de 27 % de estanho, todos os átomos de estanho parecem estar numa configuração covalente tetraédrica ⁽²¹⁾, o que explica a ausência de bandas de absorções, relativas às ligações Sn-H, nos espectros de infravermelho nos filmes de a-Ge:Sn:H. Todavia, a presença de hidrogênio influencia consideravelmente a configuração de ligações e a estrutura de defeitos em torno dos sítios de estanho em concentrações

superiores àquelas, como indicado pela espectroscopia Mössbauer (Ver figura 5.6 e tabela 5.2). Análises preliminares que levam em consideração todos estes dados e os cálculos referidos acima, indicam que o nível eletrônico produzido por uma configuração de ligação diferente dos átomos de estanho, pode ser a origem do abaixamento do nível de Fermi na amostras 04⁽¹¹⁾.

Para as amostras hidrogenadas, a figura 5.9 mostra duas regiões na representação da condutividade em função do inverso da temperatura, correspondendo a diferentes mecanismos de condução. Em altas temperaturas aparece uma região de condutividade ativada, cuja energia de ativação diminui monotonicamente quando o conteúdo de estanho na rede aumenta. No regime de altas temperaturas, E_a segue a diminuição da banda proibida produzida pela adição de estanho. Nesta faixa de temperatura, a redução da resistividade total com o aumento da concentração de estanho é causada pelo aumento na probabilidade de ocupação dos estados da banda de condução devido à diminuição da banda proibida (E_g) quando o conteúdo de estanho aumenta. Abaixo desta região de ativação, a fig 5.9 mostra uma região de condutividade não linear em função do inverso da temperatura, uma indicação de um aumento de tunelamento entre os estados eletrônicos próximo ao nível de Fermi provocados por um aumento da densidade de estados (*hopping*). As análises das figuras 3.13 e 5.9, indicam ainda que a temperatura de transição entre a condutividade ativada e a condutividade não ativada aumenta com x, uma indicação de que os estados eletrônicos que aparecem na banda proibida são originados pela presença dos átomos de estanho.

Como pudemos observar o hidrogênio não é um agente passivante muito efetivo quando o conteúdo de estanho na liga aumenta. Se realmente os átomos de estanho não contém ligações pendentes (como indicam os resultados de Mössbauer) então o hidrogênio não pode exercer a mesma função passivante nos átomos de estanho, mas apenas nos átomos de germânio. Como a densidade de hidrogênio ligados aos átomos de germânio diminui, isto pode explicar a deficiência na passivação dos estados com a hidrogenação, de forma que a curva de $\text{Log}(\sigma)$ vs $1000/T$ não é linear, devido à grande densidade de estados na banda proibida. Ou seja, de alguma forma quando introduzimos estanho na rede do

germânio, inibimos algumas ligações Ge-H.

A não existência de ligações pendentes no germânio é em princípio um fator desejado. Entretanto uma das funções mais importante que o hidrogênio faz em filmes amorfos é diminuir o número de coordenação dos átomos da rede e desta forma (como o hidrogênio faz apenas uma ligação) relaxar as tensões criadas pela desordem da rede (alteração no comprimento das ligações e dos ângulos entre elas). Como o hidrogênio não se liga ao estanho, ele não exerce esta função com as ligações do estanho. Pode suceder, entretanto, que a ligação do Sn com hidrogênio na rede do germânio não seja energeticamente favorável, o que ainda não significa que as tensões estejam relaxadas. Fica ainda em aberto a questão de saber se este fato experimental é apenas uma consequência do método de preparação e das condições de deposição, ou se é uma característica deste tipo de material.

No caso de material não hidrogenado, a adição de estanho em qualquer proporção aumenta a densidade de defeitos através do qual os portadores movem-se de forma que a condutividade DC aumenta em todas as temperaturas. Estes resultados nas amostras de Ge:Sn concordam bem com os resultados de Conell et. al.⁽²²⁾, que encontraram que a resistividade de suas amostras não hidrogenadas, em temperaturas abaixo de 300 K, diminui monotonicamente quando o conteúdo de estanho aumenta.

Um outro fator importante no estudo das propriedades elétricas de filmes semicondutores, e que caracteriza um bom semicondutor com relação às suas propriedades de transportes, é sua fotocondutividade. Em nossas amostras de germânio-estanho nenhuma fotocondutividade foi detectada sob condições de iluminação AM1. Nas mesmas condições de irradiação os filmes de germânio amorfo hidrogenados (série 02, 05, 09GS e 10GS) apresentaram uma fotocondutividade pequena, mas real, que chega em torno de 60 % maior que a condutividade no escuro na amostra 10GS à temperatura ambiente (seção 3.3). Quando o estanho é adicionado na rede do germânio, este efeito desaparece, uma indicação de que a densidade de estados eletrônicos na pseudo banda proibida torna-se excessivamente importante.

REFERÊNCIAS

- 1 - R. J. Temkin, G. A. N. Connell and W. Paul, *Sol. State Comm.*, 11, 1591 (1972);
- 2 - F. A Trumbore, *J. Electrochem. Soc.*, 103, 597 (1956);
- 3 - V. I. Lisichenko, N. N. Petrichenko and A. A. Yakumin, *Sov. Phys. Sol. State*, 18, 183 (1976);
- 4 - R. J. Temkin and W. Paul, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Ed. J. Stuke and W. Brenig, Taylor and Francis, London, 1193 (1974);
- 5 - M. Cardona, *Phys. Stat. Solidi (b)*, 118, 463 (1983);
- 6 - G. Lucovsky, S.S. Chao, J. Yang, J. E. Tyler, R.C. Ross, and W. Czubytyj, *Phys. Rev. B* 31, 2190 (1985);
- 7 - J. G. Stevens and V. E. Stevens, eds., *Mössbauer Effect Data Index*, IFI/Plenum, New York (1978)
- 8 - D. L. Williamson and S. K. Deb., *J. Appl. Phys.*, 54, 2588 (1983);
- 9 - W. Paul, D. K. Paul, B. von Roedern, J. Blake and S. Oguz, *Phys. Rev. Letters*, 46, 1016 (1981);
- 10 - E. G. Rochow and E. W. Abel, *The Chemistry of Ge, Sn and Pb*, texts in Inorganic Chemistry, vol. 14, Pergamon Press, U. K. (1975);
- 11 - R. A. Barrio and I. Chambouleyron, (não publicado);
- 12 - G. Weyer, S. Darmgaard, J. W. Petersen, and J. Heinemeier, *Phys. Lett.* 76A, 321 (1980);
- 13 - L. K. Nanver, G. Weyer, and B. I. Deutch, *Z. Phys. B* 47, 103 (1982);
- 14 - J. W. Petersen, G. Weyer, S. Darmgaard, and H. L. Nielsen, *Z. Phys. B* 38, 313 (1980);
- 15 - N. I. Lisichenko, N. N. Petrichenko, and A. A. Yakunin, *Sov. Phys. Solid State* 18, 183 (1976);
- 16 - P. P Sereguin, S. R. Bakhchieva, M. G. Kekua, and A. V. Petrov, *Sov. Phys. Solid State* 21, 718 (1979);
- 17 - I. Chambouleyron and F. C. Marques, in *Proc. of the 1988 Materials Research Society Symposium on Amorphous Silicon Technology*, Reno, Nevada, April (no prelo); e *J. Appl. Phys.* (no prelo);

- 18 - M. L. Cohen and T. K. Bergtresser, Phys. Rev., **141**, 789 (1966);
- 19 - S. Sato, N. Yamaguchi and H. Ozaki, J. Phys. Soc. Japan., **33**, 1497 (1972);
- 20 - W. Paul, D. K. Paul, B. von Roedern, J. Blake, and S. Oguz, Phys. Rev. Lett. **46**, 1016 (1981);
- 21 - I. Chambouleyron, F. C. Marques, J. P. Souza and I.J. R. Baumvol, J. Appl. Phys., **63**, 5596 (1988)
- 22 - G. A. N. Connell, R. J. Temkin and W. Paul, **Amorphous and Liquid Semiconductors**, Ed. J. Stuke and W. Brenig, Taylor and Francis, London, 1201 (1974);

CONCLUSÕES

Neste trabalho investigamos filmes finos de germânio amorfo e de ligas de germânio-estanho, germânio-nitrogênio e germânio-silício hidrogenados e não hidrogenados preparados por *rf sputtering*. Filmes de germânio amorfo e ligas de germânio-nitrogênio hidrogenados foram preparados também por *glow discharge*.

Apresentamos a seguir algumas conclusões que podemos tirar das análises efetuadas de numerosas caracterizações realizadas para a determinação de propriedades estruturais e optoeletrônicas. Para uma melhor distribuição das conclusões faremos uma subdivisão em quatro categorias de materiais: germânio amorfo, ligas amorfas de germânio-silício, germânio-nitrogênio e germânio-estanho.

6.1 - Germânio Amorfo

A baixa qualidade do germânio amorfo tem sido associado, em parte, à pequena hidrogenação normalmente obtida, principalmente por *glow discharge*. Mostramos neste trabalho que esta deficiência depende das condições de preparação, no caso dos filmes depositados por *rf sputtering*. Observamos que as propriedades de transporte são melhoradas sempre que o conteúdo de hidrogênio aumenta, dentro dos valores estudados neste trabalho.

Com isto conseguimos aumentar a razão entre a condutividade com luz e a condutividade no escuro, σ_{ph}/σ_d . Os valores para esta razão e para o produto $\mu\tau$ são muito superiores aos melhores valores já encontrados na literatura para este tipo de filme. Entretanto, a otimização das propriedades de transporte pelo aumento da hidrogenação não é suficiente para afirmar que a deficiência na hidrogenação seja a causa da baixa qualidade do germânio amorfo, ou seja, outros fatores devem também colaborar para que o germânio amorfo não tenham propriedades tão boas quanto às do silício.

Das análises realizadas com os filmes de germânio amorfo podemos fazer uma lista resumida das principais conclusões deste trabalho:

- 1 - a-Ge e a-Ge:H foram preparados por *rf sputtering* e a-Ge:H foi depositado também por *rf glow discharge*;
- 2 - Amostras depositadas por *sputtering* a 360°C apresentam cristalinidade, enquanto as depositadas a 180°C são amorfas, e se cristalizam quando recozidas a temperaturas entre 380 - 480°C
- 3 - Recozimento em temperaturas superiores a 250°C alteram irreversivelmente as propriedades ópticas e estruturais do germânio amorfo hidrogenado;
- 4 - Através de um controle adequado das condições de preparação dos filmes, foi possível introduzir concentrações de hidrogênio de até aproximadamente 20 %;
- 5 - O hidrogênio altera várias propriedades do germânio amorfo:
 - A Banda Proibida depende da concentração de hidrogênio e varia aproximadamente entre 0,7 - 1,1 eV
 - A Condutividade diminui várias ordens de grandeza
 - A razão σ_{ph}/σ_d aumenta com o conteúdo de hidrogênio
- 6 - As amostras hidrogenadas apresentam três bandas de vibração na faixa de 4000-400 cm^{-1} (565, 1875, e 1975 cm^{-1}). A primeira está associada ao modo *wagging* e as outras duas ao modo *stretching* das ligações de germânio com hidrogênio.
- 7 - A intensidade de cada uma destas bandas depende das condições de preparação. Verificamos que uma taxa baixa de crescimento do filme, da ordem de 1 Å/s, leva a uma diminuição de

intensidade da banda em 1975 cm^{-1} com relação à banda em 1875 cm^{-1} ;

- 8 - As amostras hidrogenadas possuem condutividade do tipo ativado com energia de ativação de $0,45 \pm 0,02 \text{ eV}$;
- 9 - Nenhum sinal ESR foi observado à temperatura ambiente, nas amostras hidrogenadas. Nas amostras não hidrogenadas observamos um sinal, à temperatura ambiente, com $g = 2,012$, indicando a presença de uma grande densidade de spins paramagnéticos, relacionados com ligações pendentes nos sítios de germânio;
- 10- A distância interatômica entre dois átomos de germânio vizinhos é de $2,45 \text{ \AA}$, e o número de coordenação é 4.

6.2 -Ligas amorfas de germânio-silício

Tem sido realizados numerosos estudos a respeito da preparação e propriedades de ligas amorfas de germânio-silício. Neste trabalho estudamos também estas ligas com o objetivo de dominar os processos de preparação e de conhecer suas propriedades. Nossa contribuição principal foi o estudo das propriedades ópticas em função da temperatura, mostrando que os mecanismos de evolução e os processos de rearranjo da rede mudam significativamente estas propriedades.

Abaixo apresentamos uma lista das principais conclusões deste trabalho:

- 1 - É possível a fabricação de ligas amorfas hidrogenadas de germânio-silício com qualquer concentração de silício, não sendo observada nenhum processo de segregação, na temperatura de deposição utilizada (200°C);
- 2 - A banda proibida destas ligas varia, com a composição, entre $1,08 \text{ eV}$ e $1,92 \text{ eV}$.
- 3 - A banda proibida, o índice de refração, o coeficiente de absorção e a condutividade apresentam uma variação monotônica em função da concentração dos elementos;
- 4 - A quantidade de hidrogênio ligado ao silício é proporcionalmente muito maior do que a ligada ao germânio;

- 5 - A temperatura de recozimento no qual as propriedades das ligas se alteram de forma irreversível, e a temperatura de cristalização, são maiores quanto maior a concentração de silício na liga;
- 6 - A razão σ_{ph}/σ_d das ligas aumentam rapidamente com o conteúdo de silício;
- 7 - A condutividade diminui de forma aproximadamente exponencial com o conteúdo de silício e apresenta características ativada. A energia de ativação aumenta com a concentração de silício seguindo aproximadamente o comportamento da banda proibida;

6.3 - Ligas amorfos de germânio-nitrogênio

Neste trabalho preparamos e determinamos várias propriedades de ligas de nitreto de germânio não estequiométrico. Estudamos sua estrutura local em torno dos sítios de germânio. Mostramos que é possível variar a banda proibida das ligas entre 0,70 - 3,6 eV, pela incorporação de nitrogênio na rede. Verificamos que os métodos e as condições de preparação produzem resultados diferentes quanto à incorporação de nitrogênio. O método de *glow discharge* foi usado pela primeira vez para a fabricação destes materiais.

Abaixo apresentamos uma lista das principais conclusões obtidas no estudos das ligas de nitreto de germânio:

- 1 - Ligas de germânio-nitrogênio não hidrogenado ($\text{a-Ge}_{1-x}\text{N}_x$) foram preparadas por *rf sputtering*, enquanto filmes hidrogenados ($\text{a-Ge}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$) foram preparadas tanto por *rf sputtering* quanto por *rf glow discharge*, usando-se diferentes misturas gasosas de Ar, H_2 , N_2 , NH_3 ;
- 2 - A inclusão de nitrogênio na rede do germânio aumenta a banda proibida de 0,7 eV para aproximadamente 3,6 eV; diminui o índice de refração para próximo de 2,0 e desloca a borda de absorção para altas energias;
- 3 - Nos filmes depositados por *sputtering* foi possível variar a banda proibida continuamente entre 0,7 a 1,55 eV nas amostras

não hidrogenadas, e até 2,3 eV nas amostras hidrogenadas;

- 4 - Por *glow discharge* existe uma dificuldade em preparar materiais com composições variadas, e normalmente obtivemos a banda proibida em torno de 1,0 eV ou entre 3,0 - 3,6 eV;
- 5 - A incorporação de nitrogênio diminui a razão σ_{ph}/σ_d rapidamente. Nas amostras com alto teor de nitrogênio não foi observada nenhuma fotocondutividade, mesmo nas amostras hidrogenadas;
- 6 - Existe uma forte tendência do hidrogênio se ligar ao nitrogênio e não ao germânio, principalmente nas ligas com alto teor de nitrogênio;
- 7 - Dependendo das condições de preparação o hidrogênio se liga ao nitrogênio na forma N-H e N-H₂.
- 8 - Os primeiros vizinhos do Ge são Ge e N, nas amostras hidrogenadas preparadas por *sputtering*, mostrando que neste caso não foi possível obter a composição do estequiométrico;
- 9 - A distância entre átomos de germânio e nitrogênio vizinhos é de 1,83 Å, e se mantém constante com a concentração de nitrogênio, o que indica que nas amostras estudadas o nitrogênio não entra numa posição substitucional, pelo menos a nível de precisão das análises EXAFS.

6.4 - Ligas amorfas de germânio-estanho

Este trabalho apresenta alguns fatores novos com relação às propriedades das ligas amorfas de Ge-Sn, e o primeiro estudo do uso de hidrogênio para passivar estados de defeito no material. Apresentamos as condições de preparação para se obter filmes finos semicondutores amorfos de banda proibida abaixo de 1,0 eV. Realizamos análises das configurações de ligações em torno dos sítios de estanho e observamos a dependência da banda proibida óptica em função da composição do material, assim como dos limites de incorporação de estanho na rede do germânio sob as condições usadas neste trabalho. Investigamos os fatores principais da segregação de metal em função da natureza do substrato, da presença de hidrogênio e da composição do filme.

Os principais resultados deste trabalho podem ser

resumidos nos seguintes pontos:

- 1 - É possível a preparação de uma solução sólida estável de Ge-Sn a 180°C com concentração de estanho entre zero e aproximadamente 30%;
- 2 - A incorporação de átomos de estanho na rede do germânio diminui a banda proibida numa taxa aproximada de $12\text{ meV/at.}\%$ (Sn). E, da mesma forma que ocorre com outros materiais amorfos, a hidrogenação aumenta a banda proibida. Como resultado obtivemos banda proibida entre $0,37 - 1,04\text{ eV}$;
- 3 - As amostras hidrogenadas mostram um tipo de condutividade ativada, no escuro. Os valores da energia de ativação dependem do conteúdo de estanho e de hidrogênio. As amostras de germânio-estanho não hidrogenadas mostram um tipo de condutividade no escuro típica de condução eletrônica através de estados localizados dentro da banda proibida (*hopping*);
- 4 - Nenhuma fotocondutividade foi encontrada nos filmes de germânio estanho em condições de iluminação AM1;
- 5 - Dependendo da temperatura de deposição das ligas de germânio e estanho, pode ocorrer segregação de estanho. A 180°C o mecanismo de segregação começa com uma concentração em torno 30 at.% de estanho. Este processo depende também da natureza do substrato, e aumenta com a presença de hidrogênio;
- 6 - Os espectros de transmissão infravermelho das ligas germânio-estanho revelaram que os átomos de hidrogênio ligam-se (dentro da precisão da medida) apenas com os átomos de germânio;
- 7 - Nas condições de preparação adotadas neste trabalho todos os átomos de estanho (não segregado) ligam-se na rede do germânio amorfo numa configuração covalente tetraédrica, ou seja, de forma substitucional.

6.5 - Conclusões Finais

Neste trabalho desenvolvemos várias ligas amorfas semicondutoras tendo o germânio como elemento central. Estas ligas possuem diferentes comportamentos com relação aos seus similares baseados no silício. O efeito na hidrogenação foi investigado em

todas as ligas. Várias propriedades estruturais e optoeletrônicas foram determinadas e discutidas, dando ênfase às contribuições originais, como o estudo das propriedades ópticas em função da temperatura das ligas de germânio-silício; a preparação, caracterizações e análises das ligas de nitreto de germânio não estequiométrico; o uso da técnica de *glow discharge* na preparação de nitreto de germânio; o estudo das propriedades semicondutoras das ligas de germânio-estanho hidrogenado, entre outras.

Abaixo descrevemos algumas conclusões mais gerais envolvendo os materiais estudados neste trabalho:

- 1 - Foram fabricados, caracterizados e analisados, filmes finos amorfos de germânio ($a\text{-Ge}$; $a\text{-Ge:H}$), silício germânio ($a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$), nitreto de germânio ($a\text{-Ge}_{1-x}\text{N}_x$, $a\text{-Ge}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$), e germânio-estanho ($a\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, $a\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{:H}$), por *sputtering* e, em alguns casos, por *glow discharge*;
- 2 - As análises usadas para determinar concentrações dos elementos (Auger, Esca, RBS, Electron Probe Microanalysis, Infravermelho, etc), mostraram que a concentração de impurezas como o oxigênio e carbono é inferior ao limite de detecção das medidas.
- 3 - Foi possível incorporar na rede do germânio:
 - Hidrogênio - 0 a ≈ 20 %
 - Nitrogênio - 0 a próximo de 57 % (Composição do estequiométrico Ge_3N_4)
 - Silício - 0 - 100 %
 - Estanho - 0 a ≈ 30 %
- 4 - O hidrogênio altera sensivelmente as propriedades ópticas e eletrônicas do germânio e de todas as ligas fabricadas, e em todos os casos aumenta a banda proibida e diminui a condutividade;
- 5 - O silício e o nitrogênio aumentam a banda proibida do germânio, enquanto o estanho diminui. Com estes elementos foi possível obter materiais com banda proibida entre 0,37 - 3,58 eV;
- 6 - Do ponto de vista das propriedades de transporte apenas a incorporação de silício na rede do germânio amorfo hidrogenado produziu ligas melhores que o germânio puro.

Em resumo, concluímos que as caracterizações apresentadas nesta tese e as análises realizadas com os resultados obtidos, são contribuições para um aprofundamento no conhecimento das propriedades de filmes de germânio amorfo, e de ligas semicondutoras amorfas com base no germânio. Várias caracterizações foram realizadas, e muitas informações ainda podem ser obtidas com uma análise mais detalhada de resultados que não foram suficientemente explorados. Muitas questões não foram respondidas, e tornam-se desta forma temas de novas investigações.