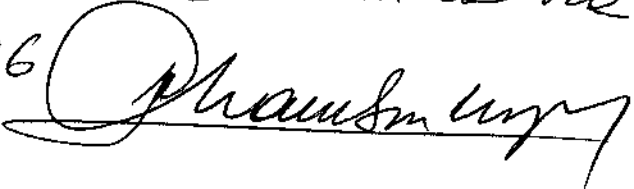


Este exemplar corresponde à revisão final da tese de  
Mestrado defendida pelo Sr Ricardo R. Campomanes  
Santana e aprovada pela banca examinadora  
6 março 1996 

**DOPAGEM DO a-Ge:H COM  
NITROGÊNIO USANDO  
AMÔNIA COMO GÁS DOPANTE**

Ricardo Robinson Campomanes Santana ✓

Orientador: Prof. Dr. Ivan Chambouleyron.

Tese apresentada no Instituto de Física  
“Gleb Wataghin”, Universidade  
Estadual de Campinas- UNICAMP-para  
obtenção do título de mestre em Física.

Campinas

(1994)

C157d Campomanes Santana, Ricardo Robinson

Dopagem a-Ge:H com nitrogênio usando amônia como gás dopante / Ricardo Robinson Campomanes Santana. -- Campinas, SP : [s.n.] , 1994.

Orientador: Ivan Chambouleyron.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

I. Semicondutores amorfos.

I. Chambouleyron, Ivan. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

Dedico esta tese aos meus pais,  
Francisco e Elizabeth, e a minha  
tia Agapita.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Ivan Chambouleyron, pela amizade, interesse, dedicação na orientação deste trabalho, e por proporcionar condições para a realização do mesmo.

Aos Profs. do Grupo de Conversão Fotovoltáica: Fernando Alvarez, Francisco Marques, Jorge Cisneros e David Comedi pelas discussões e amizade.

Aos amigos e colegas da UNICAMP, Carlos F. de O. Graeff, Ricardo Zanatta, Fabio Fajardo, Humberto Dias da Silva, pelas inúmeras discussões. A Marcelo Mulato, Johnny Vilcarromero, Carla Bittencourt, Christiana Schmidt, Jorge Urdanivia e Pablo Rovira, pela ajuda em diversos trabalhos práticos.

Ao Prof. Fernando L. Freire Jr. (PUC/R.J.) pelas medidas de concentração de nitrogênio, num acelerador Van de Graff.

Ao Prof. Celso Davanzo (IQ-UNICAMP), pela utilização do espectrofotômetro na região do infravermelho.

A Maria Izabel e Carlos Piacenti pelo suporte técnico.

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

Aos amigos que colaboraram na revisão de diferentes textos, assim como aos meus outros amigos que sempre estiveram interessados no trabalho e pela agradável companhia.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro no decorrer do trabalho.

Enfim, agradeço a todos aqueles que de alguma forma colaboraram com a elaboração desta tese.

Muito Obrigado.

## RESUMO

Neste trabalho apresentamos resultados nas propriedades ópticas e eléctricas de filmes de germânio amorfo hidrogenado (a-Ge:H), dopados com nitrogênio. Usamos a amônia como gás dopante nos filmes de a-Ge:H.

Os filmes foram preparados pela técnica *rf-sputtering* numa atmosfera de  $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{NH}_3$ , como alvo foi utilizado c-Ge. O único parâmetro que foi variado nas deposições foi a pressão parcial de amônia,  $P(\text{NH}_3)$ , na faixa de  $2.7 \times 10^{-6}$  a  $1.4 \times 10^{-4}$  mbar.

Conforme se incrementa a  $P(\text{NH}_3)$  nas deposições, a condutividade no escuro à temperatura ambiente ( $\sigma_{\text{RT}}$ ) apresenta uma mudança de 3 ordens de grandeza. A energia de ativação ( $E_a$ ) decresce de 0.45 eV a 0.15 eV. Estas variações de  $\sigma_{\text{RT}}$  e  $E_a$  são consequência da incorporação de nitrogênio ligado na forma tetraédrica nos filmes (dopagem ativa).

Das medidas de PDS (*Photothermal Deflection Spectroscopy*), discutimos o incremento da desordem topológica dos filmes depositados com  $P(\text{NH}_3)$ .

Adicionalmente, nas medidas de espectroscopia de transmissão óptica na faixa de NIR-VIS, não observamos variação apreciável no gap de Tauc e  $E_{04}$  (energia do fóton correspondente a um coeficiente de absorção de  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) na série de filmes. Nos espectros de transmissão no infravermelho não se observou a presença de modos de vibração associados a ligações com o nitrogênio, isto é, Ge-N e N-H; a concentração de hidrogênio ligado ao Ge, em torno de 6%, foi determinado através da banda de vibração Ge-H wagging.

Finalmente, são comparados os nossos resultados da dopagem de a-Ge:H com  $\text{NH}_3$  com os resultados obtidos usando nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) como gás dopante.

# ABSTRACT

In this work we present results on the electrical and optical properties of nitrogen-doped hydrogenated amorphous germanium films (a-Ge:H). We used ammonia,  $\text{NH}_3$ , as the doping gas for the films of a-Ge:H.

The a-Ge:H samples were prepared by rf-sputtering a c-Ge target in an  $\text{Ar}+\text{H}_2+\text{NH}_3$  atmosphere. The  $\text{NH}_3$  partial pressure ranged from  $2.7 \times 10^{-6}$  to  $1.4 \times 10^{-4}$  mbar. It was the only deposition parameter varied between different deposition runs.

As the  $\text{NH}_3$  partial pressure in the chamber increases, the room-temperature dark conductivity ( $\sigma_{\text{RT}}$ ) changes up-to 3 orders of magnitude. The activation energy of the dark conductivity decreases from 0.45 to 0.15 eV. These variations are the consequence of the incorporation of tetrahedrally bonded nitrogen atoms into the films (active doping).

We discuss the increase of topological disorder in the films produced by increasing  $\text{NH}_3$  partial pressures, determined from PDS (Photothermal Deflection Spectroscopy)

Moreover, spectroscopy measurements on the samples in the NIR-VIS region, show neither changes in the optical Tauc's gap nor in the  $E_{04}$  energy ( photon energy corresponding to an absorption coefficient  $\alpha=10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). The content of hydrogen atoms bonded to Ge, around 6 % in all the films, was determined from the integrated absorption of the Ge-H wagging vibration mode in the mid-infrared energy region. In these measurements absorption bands associated to the vibration modes H-N and Ge-N were not observed.

Finally, the results of active doping of the a-Ge:H network using ammonia are compared to those obtained using nitrogen as a doping gas.

# ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. CONCEITOS BÁSICOS .....	4
2.1 Estrutura da rede amorfa .....	4
2.2 Estrutura eletrônica.....	6
2.3 Propriedades de transporte.....	8
2.3.1 Condução eletrônica através de estados estendidos .....	8
2.3.2 Condução nos estados de cauda .....	11
2.3.3 Condução nos estados em torno do nível de Fermi .....	11
2.4 Mecanismo da dopagem.....	12
3. MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO.....	17
3.1 Técnica de deposição rf-sputtering .....	17
3.1.1 Mecanismo do sputtering.-.....	17
3.1.2 Técnica de deposição.-.....	20
3.2 Caracterização elétrica.....	22
3.2.1 Condutividade no escuro .....	22
3.3 Caracterização estrutural : hidrogenação .....	22
3.4 Caracterização óptica .....	24
3.4.1 Espectroscopia de transmissão óptica na faixa do infravermelho próximo e visível (NIR-VIS).....	25
3.4.2 Medidas de PDS (Photothermal Deflection Spectroscopy) .....	27
4. RESULTADOS.....	29
4.1 Propriedades de transporte.....	30
4.2. Propriedades ópticas / estruturais.....	32
5. DISCUSSÃO .....	38
5.1 Presença do nitrogênio na rede de a-Ge:H .....	38
5.2 Estudo das propriedades de transporte.....	40
5.2.1 Condutividade dos filmes intrínsecos.....	40
5.2.2 Condutividade dos filmes dopados.....	41
5.2.3 Variação da $\sigma_{RT}$ e $E_a$ .....	46
5.2.4 Comparações com os filmes dopados de a-Ge:H usando N <sub>2</sub> como gás dopante. ....	49

5.3. Propriedades Ópticas.....	51
5.3.1. Absorção na região das bandas.....	51
5.3.2 Absorção na região das caudas.....	51
5.2.3. Absorção na região sub-gap.....	54
5.2.4. Vibrações locais.....	54
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	55
REFERÊNCIAS .....	57



# 1. INTRODUÇÃO

A Física de Semicondutores tem contribuído determinantemente para o progresso da ciência e tecnologia nas últimas décadas. Os semicondutores são a base de dispositivos eletrônicos, desde os diodos até os modernos e complexos circuitos integrados, componentes fundamentais dos aparelhos eletrônicos.

Os semicondutores, de acordo com a estrutura, podem ser divididos em duas classes:

- i) Cristalinos: de estrutura atômica ordenada, onde os átomos apresentam um arranjo periódico.
- ii) Amorfos: basicamente caracterizados pela desordem estrutural de longo alcance, mas apresentando ordem de curto alcance.

Os semicondutores amorfos têm sido mais estudados recentemente. Eles apresentam algumas vantagens, como menor custo e possibilidade de deposição em grandes áreas.

Os semicondutores amorfos de coordenação quatro (Si, Ge) vêm sendo extensivamente pesquisados, o mais estudado e melhor entendido é o Silício Amorfo Hidrogenado (a-Si:H). Grande parte do interesse das pesquisas nesses materiais é devido a suas aplicações como filmes finos de grande área em células solares de a-Si:H. Os custos de manufatura destas células são muito reduzidos quando comparados com células cristalinas, embora sejam de menor eficiência de conversão fotovoltaica. Outro material de interesse visando aplicações futuras é o Germânio Amorfo Hidrogenado (a-Ge:H) que possui menor *gap* óptico.

Basicamente podemos dizer que duas importantes descobertas tornaram possível o uso do silício amorfo em aplicações eletrônicas :

1. A passivação das ligações pendentes, sendo estas um tipo de defeito pontual conhecido na literatura como *dangling bonds* (DB), é o ponto de partida para muitas aplicações do a-Si:H. No Silício Amorfo (a-Si), a alta densidade de defeitos-DB ( $N_D$  de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) limita a dopagem, enquanto que no a-Si:H o hidrogênio incorpora-se como passivador destes defeitos, reduzindo-os em alguns casos a  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , valor que viabiliza processos de dopagem.

Os primeiros cientistas a produzirem a-Si:H, pela técnica de Glow Discharge, foram Chittick e colaboradores em 1969<sup>[1]</sup>. Mas foi o grupo de W. Paul<sup>[2]</sup>, usando um sistema *rf-sputtering*, que explicou a importância do hidrogênio na passivação dos DBs em semicondutores amorfos.

2. Em 1975 Spear e LeComber<sup>[3]</sup> observaram que, adicionando fosfina (PH<sub>3</sub>) ou diborana (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) na câmara de deposição, ocorriam grandes mudanças nas propriedades de transporte, energia de ativação e condutividade à temperatura ambiente ( $\sigma_{RT}$ ) nos filmes de a-Si:H. Não demorou mais que um ano depois deste fato até que Carlson e Wronski conseguissem construir o primeiro dispositivo (célula solar amorfa)<sup>[4]</sup>.

A dopagem nos semicondutores amorfos foi explicada por Street (1982)<sup>[5]</sup> que incluiu, na "regra 8-N" de Mott<sup>[6]</sup>, a possibilidade de ligação de átomos ionizados na rede de a-Si:H. Tanto a dopagem no a-Si:H quanto a no a-Ge:H podem ser explicadas, em primeira aproximação, com base neste modelo. O a-Si:H e o a-Ge:H têm sido dopados com elementos das colunas III (tipo-p) e V (tipo-n) da tabela periódica. O processo da dopagem ativa dos semicondutores amorfos é de fundamental importância na manufatura de dispositivos eficientes.

No caso da dopagem do a-Si:H e do a-Ge:H, usando como impureza o nitrogênio (N), existem poucos trabalhos publicados. Em trabalhos anteriores de dopagem realizados no nosso grupo (Conversão Fotovoltáica/IFGW)<sup>[7],[8]</sup>, conseguiu-se dopar ativamente o a-Ge:H com N em um sistema de deposição *rf-sputtering* usando N<sub>2</sub> como gás dopante. Outros autores<sup>[9],[10]</sup> também reportaram dopagem usando o mesmo gás.

O presente trabalho comprova que é possível dopar o a-Ge:H com N usando amônia (NH<sub>3</sub>) como gás dopante. Este método ainda não foi reportado na literatura. Conseguimos mudanças na condutividade à temperatura ambiente ( $\sigma_{RT}$ ) dos filmes dopados de três ordens de grandeza e diferenças nas energias de ativação ( $E_a$ ) de até 0.3 eV, relativamente aos filmes intrínsecos. Todavia estes filmes dopados apresentaram maior desordem estrutural quando comparados com os filmes depositados usando N<sub>2</sub> como gás dopante.

O interesse em dopar o a-Ge:H com N é devido a que os gases precursores utilizados não são tóxicos. Ao contrário se comparados com outros gases dopantes usados, tais como fósfora (PH<sub>3</sub>), diborano (B<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) e arsênico, altamente tóxicos que requerem portanto alto custo de segurança.

A apresentação do trabalho está distribuída da seguinte forma:

Cap. 2: Descrição de alguns conceitos básicos dos semicondutores amorfos.

Cap. 3: Descrição do mecanismo de deposição de filmes *rf-sputtering* utilizado. Também serão apresentadas algumas técnicas de caracterização que foram utilizadas durante o trabalho de tese.

Cap. 4: Apresentação dos resultados obtidos, sendo a primeira parte referente às propriedades de transporte e a segunda parte correspondente às propriedades ópticas dos filmes.

Cap. 5: Neste capítulo serão discutidos os resultados experimentais de propriedades estruturais, propriedades de transporte e propriedades ópticas.

Cap. 6: Conclusões e as perspectivas deste trabalho.

## 2. CONCEITOS BÁSICOS

Neste capítulo apresentamos alguns conceitos básicos que explicam o comportamento dos semicondutores amorfos. Começaremos nos referindo a algumas características gerais entre os semicondutores amorfos e cristalinos.

O êxito da teoria de bandas de energia dos sólidos cristalinos deve-se à derivação da relação  $E-k$  (energia-vetor de onda), que envolve a consideração de um arranjo periódico de átomos. O teorema de Bloch é uma consequência direta da periodicidade e descreve elétrons e buracos por funções de onda, as quais são estendidas no espaço com estados quânticos definidos pelo momento<sup>[11],[12]</sup>.

No caso dos materiais amorfos, a desordem estrutural de longo alcance é a principal característica que os distingue dos materiais cristalinos. Esta desordem estrutural é devida às variações no comprimento e ângulo de ligação e influencia as propriedades ópticas e eletrônicas. Na continuação serão estudados a estrutura atômica, a estrutura eletrônica, as propriedades de transporte e o mecanismo de dopagem nos semicondutores amorfos.

### 2.1 Estrutura da rede amorfa

Semicondutores amorfos apresentam desordem de longo alcance e ordem de curto alcance nos primeiros átomos vizinhos, ou seja, a estrutura local permanece praticamente igual ao caso cristalino. Uma das evidências experimentais importantes desta afirmação é o resultado das medidas de difração de raios X, mediante as quais a desordem pode ser verificada através da função de distribuição radial (FDR), que é a distribuição de probabilidade de se encontrar um átomo numa distância dada de outro átomo de referência.

A figura 1 mostra as curvas experimentais das FDR correspondentes ao germânio amorfo (a-Ge) e ao cristalino (c-Ge)<sup>[13]</sup>. Observa-se que, no material cristalino, a distribuição das posições relativas dos átomos, representadas pelos picos (bem definidos) com relação ao primeiro pico (átomo de referência), é ordenada a longas distâncias.

No material amorfo a curtas distâncias, a distribuição das posições relativas dos átomos é similar ao material cristalino e, pelo contrário para maiores distâncias, a distribuição é cada vez mais espalhada. Esta ordem de curto alcance e

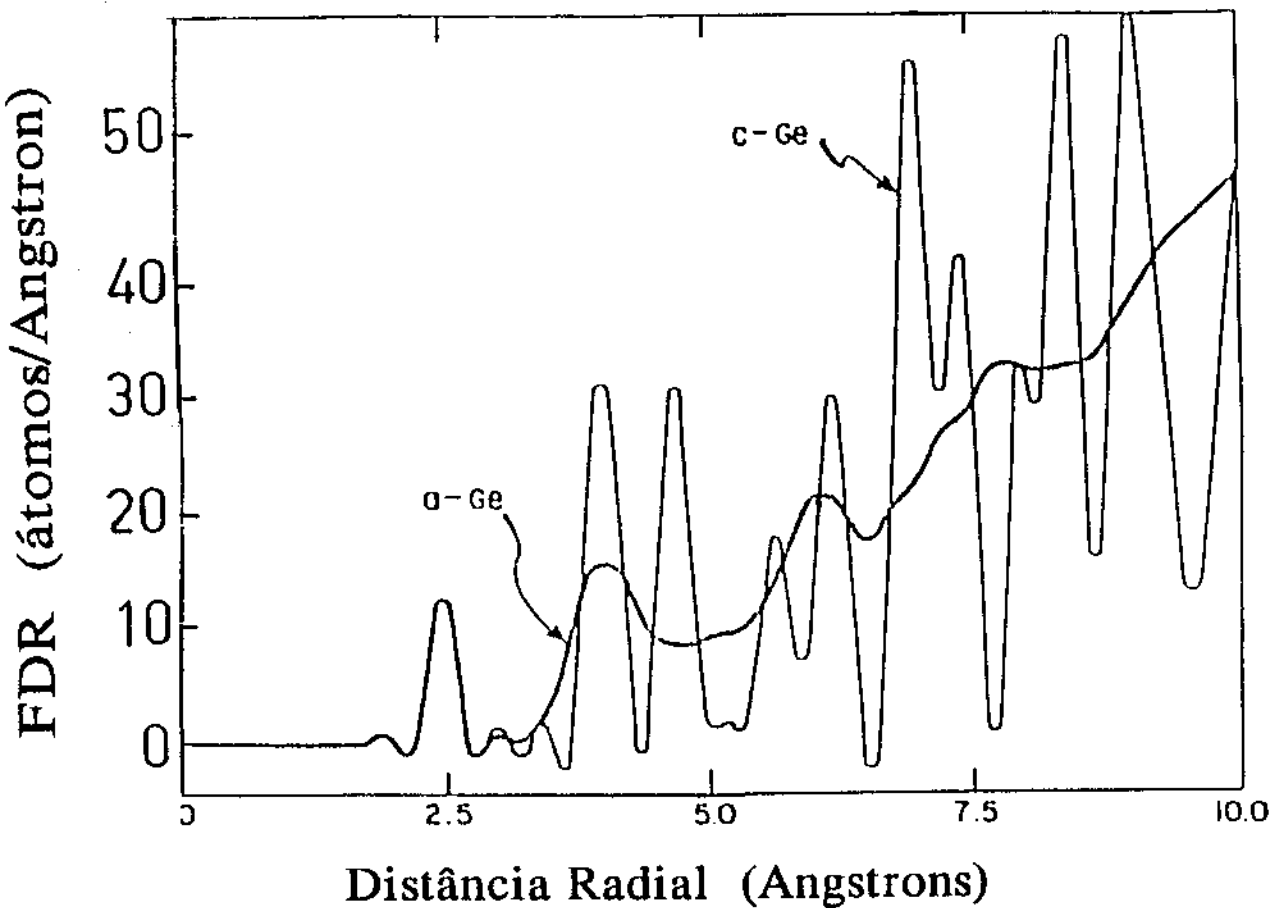


Fig. 1. Funções de distribuição radial (FDR) do a-Ge e c-Ge.

desordem de longo alcance podem ser explicadas pelo modelo da rede aleatória contínua (*continuous random network*)<sup>[14]</sup>, no qual cada átomo mantém um número específico de ligações com seus vizinhos próximos, "número de coordenação", mas pequenas variações nos ângulos e comprimentos da ligação são permitidas.

A rede randômica apresenta a propriedade de incorporar facilmente átomos de diferente coordenação. A figura 2 mostra um tipo característico de rede amorfa contendo átomos de coordenação 4, 3 e 1. Além disso, observa-se a presença de defeitos estruturais semelhantes a uma ligação quebrada conhecida como *dangling bond*. Contrariamente, no caso da rede cristalina as impurezas dopantes são forçadas a ter a mesma coordenação que a rede hospedeira. Isto é devido à ordem de longo alcance da rede.

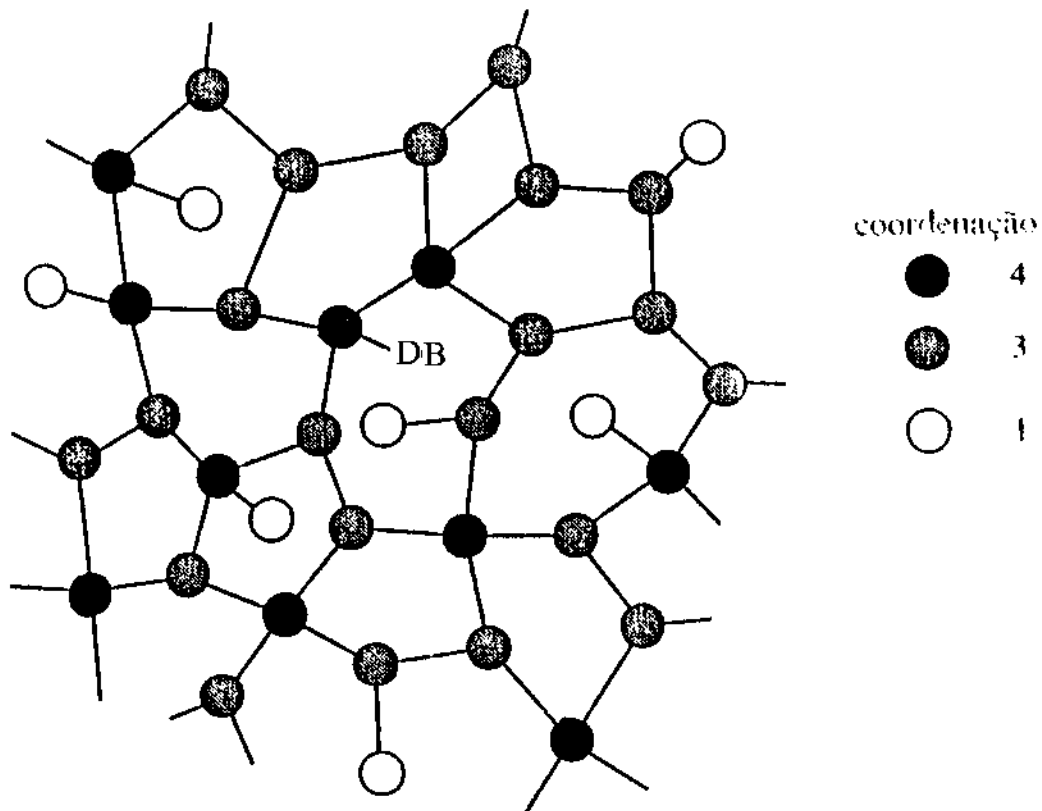


Fig. 2. Rede amorfa contendo átomos de diferente coordenação.

## 2.2 Estrutura eletrônica

Como sabemos, os semicondutores e isolantes possuem um *gap* que separa os estados de valência ocupados dos estados de condução vazios<sup>[12]</sup> (Para  $T = 0$  K). Os semicondutores amorfos apresentam um *pseudo-gap* similar ao correspondente cristalino. Este fato pode ser explicado através dos modelos que descrevem as bandas dos semicondutores, com enfoque nas ligações químicas. Nestes modelos o *gap* é descrito pelo desdobramento das ligações covalentes em estados ligantes e antiligantes.

A figura 3 representa uma comparação da densidade de estados eletrônicos entre os semicondutores intrínsecos cristalinos (a) e amorfos (b). A preservação da ordem em curto alcance resulta na estrutura eletrônica do material amorfo similar ao equivalente cristalino.

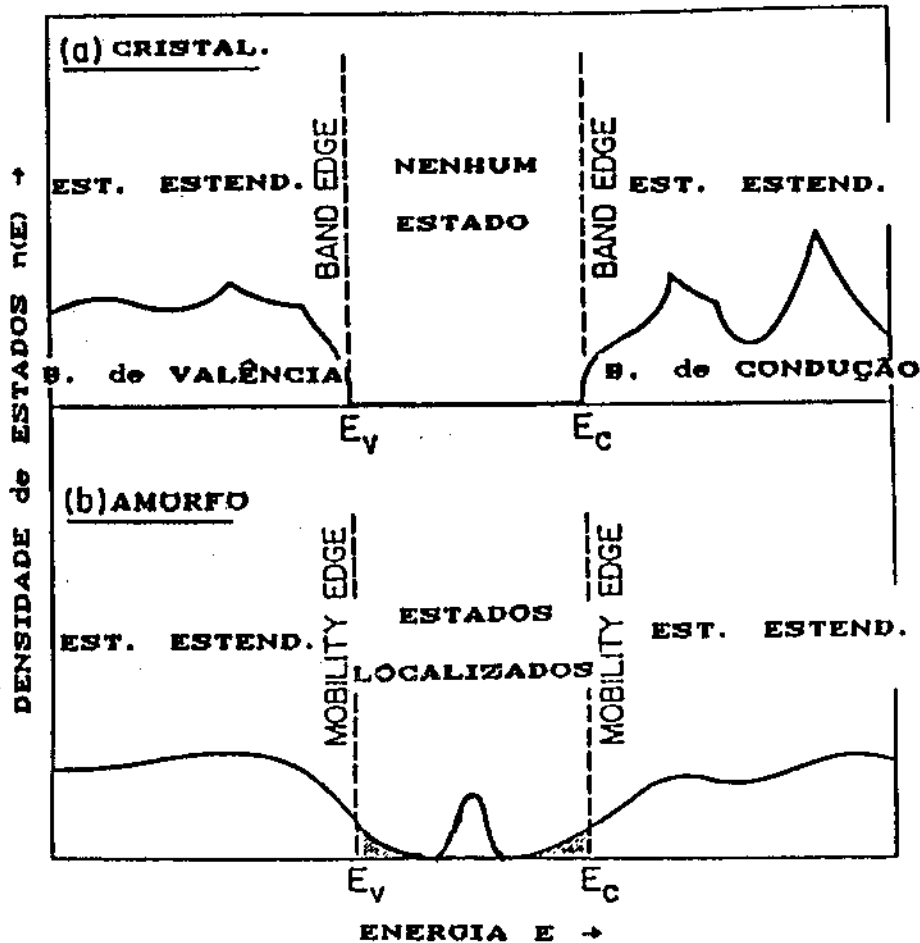


Fig. 3. Esquema da distribuição da densidade de estados (*density of states*, DOS) de semicondutores cristalino (a) e amorfo (b). Observa-se que a diferença principal entre estes semicondutores é a presença de estados localizados no semiconductor amorfo (caudas das bandas e estados profundos), sendo que as bordas de mobilidade de valência e condução  $E_V$  e  $E_C$ , respectivamente, separam os estados estendidos dos estados localizados.

Observa-se que as bordas abruptas nas bandas de energia do cristal são substituídas no semiconductor amorfo por caudas de estados localizados dentro do *gap*, as quais têm origem nas variações de comprimento e ângulo das ligações. Estados eletrônicos profundos dentro do *gap* surgem devido a defeitos de coordenação, ligações não satisfeitas ou *dangling bonds*<sup>[15],[16]</sup>.

Assim, temos que a desordem estrutural influencia as propriedades eletrônicas alargando a distribuição de estados eletrônicos. Eventualmente esta

desordem propicia a localização de elétrons e buracos, o que poderia diminuir a mobilidade dos portadores.

## 2.3 Propriedades de transporte

O transporte de portadores é uma das propriedades mais estudadas em qualquer semicondutor, tal propriedade é a coluna vertebral do presente trabalho.

Nos semicondutores amorfos, a análise das medidas de transporte é bastante complexa. Isto se deve à presença de estados localizados no *gap* gerados pela desordem estrutural. Assim, existem diferentes mecanismos de condução de portadores que explicam os resultados experimentais, às vezes de forma restrita.

Basicamente consideraremos três mecanismos de condução que interpretam razoavelmente os nossos dados de condutividade no escuro: i) condução através de estados estendidos, ii) condução nos estados localizados nas caudas e iii) condução nos estados localizados em torno do nível de Fermi.

### 2.3.1 Condução eletrônica através de estados estendidos

A condutividade num semicondutor pode ser expressa por<sup>[17],[18]</sup>:

$$\sigma = -e \int N(E) \mu(E) f(E) dE \quad (1)$$

Sendo,  $f(E)$  = distribuição de Fermi-Dirac (F-D), dada por :

$$f(E) = 1 / [1 + \exp (E-E_F) / kT ] \quad (2)$$

onde:  $e$  = carga do elétron,  
 $N(E)$  = densidade de estados,  
 $\mu(E)$  = mobilidade do portador (elétron ou buraco),  
 $k$  = constante de Boltzmann,  
 $T$  = temperatura absoluta (K) e



$E_F$  = energia de Fermi ou nível de Fermi.

Neste caso, a contribuição da condutividade através dos estados estendidos é dada para  $E > E_C$  (para condução de elétrons). Temos da distribuição de F-D, o termo  $\exp (E-E_F)/ kT \gg 1$ . Podemos substituir a função de distribuição F-D pela distribuição de Maxwell-Boltzmann (M-B), dada por [18]:

$$f(E) = \exp [-(E-E_F)/ kT ] \quad (3)$$

Substituímos a expressão (3) na equação (1). Logo,  $\sigma$  pode ser escrito como:

$$\sigma = -e \int_{E_C}^{\infty} N(E) \mu(E) \exp [-(E-E_F)/ kT ] dE \quad (4)$$

Ao resolver a integral (4), supõe-se que a densidade de estados e a mobilidade dos elétrons nos estados estendidos independem de  $E$ . Sendo  $N(E) = N(E_C)$  e  $\mu(E) = \mu_C \propto 1/T$  [17]. Após se resolver a integral,  $\sigma$  resulta em:

$$\sigma (T) = ekT N(E_C) \mu_C \exp [-(E_C-E_F)/ kT ] \quad (5)$$

A energia de ativação ( $E_a$ ) é definida como a separação energética (à  $T=0$  K) entre o nível de Fermi e a borda de mobilidade da banda de condução,  $E_a = (E_C - E_F)_0$ . No caso do a-Si:H,  $E_a$  varia de 0.75 eV para o material intrínseco até 0.1 eV no material dopado tipo-n.

Desprezamos a dependência de  $E_F$  com a temperatura, chamado *statistical shift* [15],[17]. Logo, a equação (5) resulta em:

$$\sigma (T) = \sigma_0 \exp [-E_a/ kT ] \quad (6)$$

sendo o fator:  $\sigma_0 = e kT N(E_C)\mu_C$  (7)

A condução é dada por ativação térmica dos elétrons de  $E_F$  para a borda de mobilidade da banda de condução  $E_C$ . A figura 4 apresenta um esquema dos diferentes processos de condução, onde o caminho de condução correspondente neste processo é indicado pelo número 1.

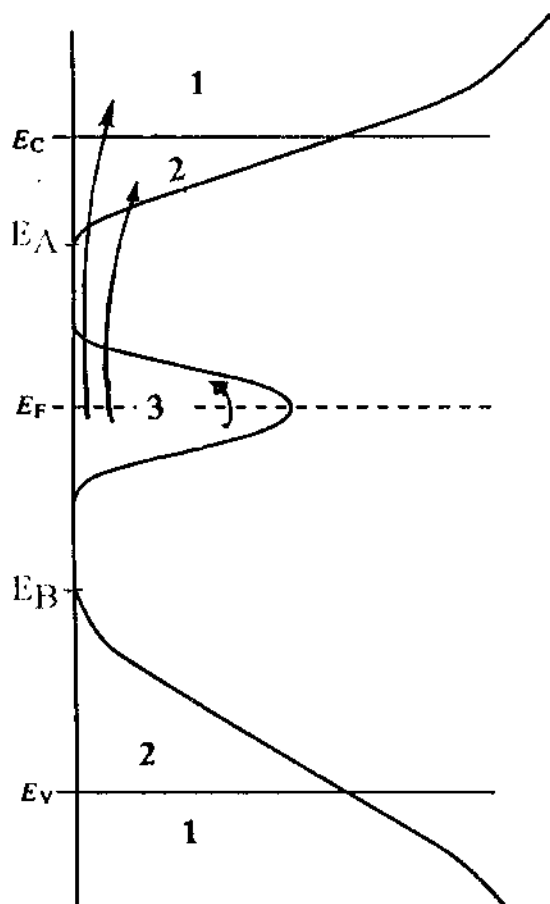


Fig. 4. Esquema dos três processos de condução nos semicondutores amorfos: (1) condução nos estados estendidos (valência e condução); (2) *hopping* ativado termicamente nos estados de cauda (valência e condução) e (3) *hopping* entre estados em torno do nível de Fermi.

### 2.3.2 Condução nos estados de cauda

Os portadores (elétrons ou buracos) não podem conduzir nos estados localizados à temperatura de 0 K<sup>[19],[20]</sup>. Entretanto à  $T \neq 0$  K, a condução pode ocorrer por *hopping* (tunelamento entre estados localizados assistido por fônons) termicamente ativado de  $E_F$  aos estados de cauda nas faixas de energias  $E_A < E < E_C$  e  $E_V < E < E_B$ , correspondentes às caudas das bandas de condução e valência, respectivamente. Na figura 4 o caminho de condução correspondente a este mecanismo é indicado pelo número 2. Logo, a condutividade, nos estados de cauda da banda de condução para um material intrínseco<sup>[21]</sup>, é dada por :

$$\sigma(T) = \sigma_{01} \exp [ - (E_X - E_F + W) / kT ] \quad (8)$$

$$\sigma_{01} = e \mu_{\text{hop}} N(E_X) kT \quad (9)$$

onde :  $\mu_{\text{hop}}$  = mobilidade-*hopping*  $\propto 1/T$   
 $W$  = energia do fônon,  
 $N(E_X)$  = DOS em  $E = E_X$  (caminho predominante da condução).

### 2.3.3 Condução nos estados em torno do nível de Fermi

Neste caso, a condução de portadores é por *hopping* através dos estados em torno do nível de Fermi. Estes estados são randomicamente distribuídos em energia e posição<sup>[18],[22],[23]</sup>.

Mott propôs o modelo *variable range hopping* (VRH)<sup>[19]</sup>, onde a dependência da condutividade com respeito à temperatura é dada por:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp [ - (T_0 / T)^{1/4} ] \quad (10)$$

onde :  $\sigma_0 = e^2 R^2 v_{\text{ph}} N(E_F)$  (11)

$$T_0 = 16.1 / a^3 N(E_F)k \quad (12)$$

$N(E_F)$  = DOS localizados no nível de Fermi,

$R$  = distância do hopping,

$v_{ph}$  = frequência de fônons e

$a$  = comprimento de localização.

Este mecanismo de condução VRH é observado em baixas temperaturas nos semicondutores amorfos não hidrogenados (a-Si e a-Ge) com alta densidade de defeitos  $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

## 2.4 Mecanismo da dopagem

O processo da dopagem nos semicondutores amorfos é diferente quando comparado aos semicondutores cristalinos.

Analisaremos no caso cristalino a introdução de pequenas quantidades de elementos do grupo V da Tabela Periódica na rede de silício (Si) ou germânio (Ge), agindo como impurezas de substituição (ocupando um lugar da rede). Estes átomos introduzidos têm cinco elétrons de valência, quatro deles ligam-se covalentemente com átomos vizinhos (coordenação imposta pela rede hospedeira) e o quinto permanece ligado ao átomo da impureza por forças eletrostáticas muito fracas e conseqüentemente podendo facilmente desligar-se mediante agitação térmica da rede.

Um centro doador num semicondutor compõe-se de um íon fixo de carga +e e um elétron fracamente ligado a este íon. Caso esta energia de ligação seja suficientemente pequena, a órbita do elétron em torno do íon doador será grande em comparação ao espaçamento interatômico. Assim, considera-se que o elétron está imerso num meio uniforme polarizável, cuja constante dielétrica  $K$  é a constante dielétrica macroscópica do cristal semicondutor. Para o fósforo (P), como átomo doador na rede de germânio, a órbita do elétron é  $\sim 34 \text{ \AA}$ , sendo consideravelmente maior que a distância interatômica Ge-Ge de  $2.44 \text{ \AA}$ . A energia de ionização do centro doador é  $13 \text{ meV}$ , comparável à energia térmica à temperatura ambiente.

Já no caso de uma rede amorfa, devido à desordem desta, a configuração das ligações é determinada pela minimização da energia local. Em 1967 Mott introduziu a regra 8- $N$ <sup>[6]</sup>, que considera que cada átomo liga-se ao material de acordo com a sua coordenação natural  $Z$  determinada exclusivamente por parâmetros químicos, onde  $Z$  é dada pela seguinte relação :

$$Z = \text{mín} \{8-N, N\} \quad (13)$$

isto é, o menor entre os valores  $8-N$  e  $N$ , sendo  $N$  o número de elétrons de valência. De acordo com esta regra não seria possível dopar os semicondutores amorfos. Assim por exemplo, a coordenação do silício e germânio é quatro, a do fósforo e boro é três. Podemos representar a configuração das ligações através de símbolos, para o silício seria  $\text{Si}_4^0$  (o subíndice indica a coordenação e super-índice a carga do átomo) e para o fósforo  $\text{P}_3^0$ . Esta regra expressa a ausência de imposição topológica numa rede aleatória covalente.

A grande descoberta de Spear e LeComber foi dopar ativamente o a-Si:H com fósforo e boro pela técnica chamada *Glow discharge*<sup>[3]</sup>. A adição de pequenas quantidades de fosfina ou diborana ao gás de deposição (silana) resultou em mudanças de até oito ordens de grandeza na condutividade à temperatura ambiente. A energia de ativação diminui de 0.7-0.8 eV (num material não dopado) para 0.15 eV (nos dopados com fósforo) e 0.3 eV (para dopagem com boro). A explicação destes resultados dá-se em termos de dopagem substitucional.

Dois tipos de configurações de ligação das impurezas coexistem dentro da rede amorfa: o tipo predominante é as ligações que seguem a regra 8- $N$  ou a própria coordenação (devido à flexibilidade da rede) e o outro é imposto pela rede, sendo denominado configuração dopante ativa. A figura 5 mostra um esquema dos tipos de configurações dopantes ativa e inativa na rede amorfa de Si ou Ge, onde os átomos de impureza P ou N ligam-se preferencialmente na forma trigonal.

Street apresenta um modelo para explicar a dopagem do a-Si:H, o qual é baseado em duas proposições<sup>[5]</sup> :

1. A modificação da regra 8- $N$ , onde a dopagem substitucional passa a ser explicada incluindo-se a possibilidade da incorporação de espécies carregadas durante a deposição do filme. Assim por exemplo, um íon positivo de P tem 4 elétrons e pela regra modificada teria uma configuração de ligação  $\text{P}_4^+$  de

coordenação 4, similar ao caso cristalino para uma impureza substitucional, como pode observar-se através da figura 5.a.

2. A posição do nível de Fermi tem uma importância fundamental na determinação da densidade relativa de cada tipo de coordenação da impureza dopante e a eficiência de dopagem ativa é função da concentração de impurezas.

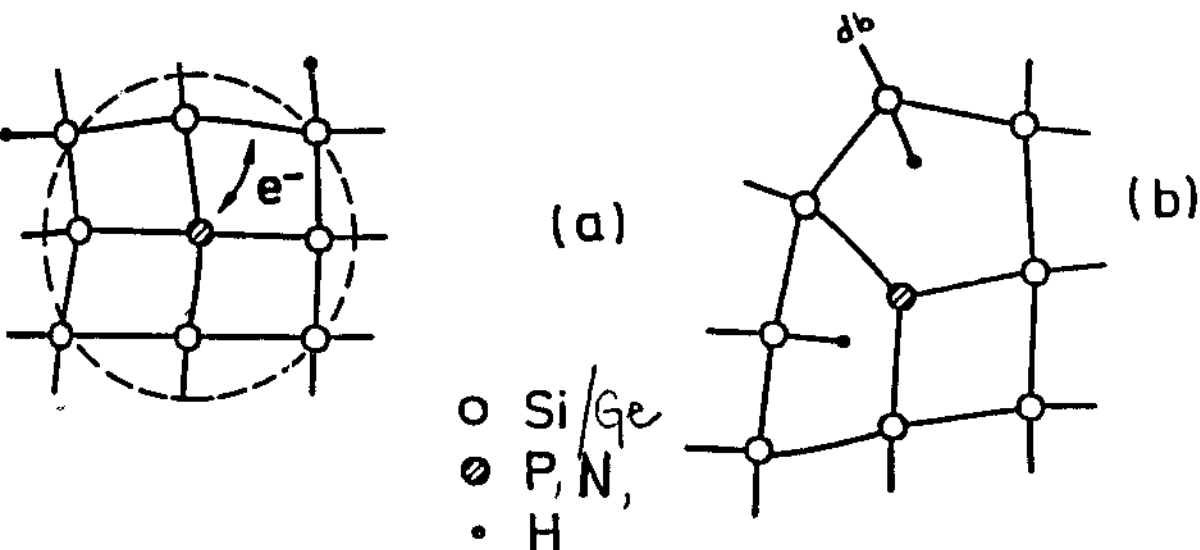


Fig 5. Configurações de ligação das impurezas dopantes ativa (a) e inativa (b).

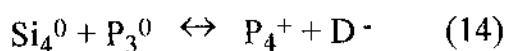
Para o processo de dopagem no c-Si com fósforo, por exemplo, são formadas apenas ligações tetragonais ( $P_4$ ). Para altas temperaturas, os elétrons doadores são termicamente excitados para a banda de condução do Si, deixando o átomo doador num estado ionizado  $P_4^+$  diamagnético. A temperaturas baixas, os elétrons mantêm-se localizados nos átomos doadores, os quais são todos neutros e os estados de carga  $P_4^0$  paramagnéticos são observados por ESR (electron spin resonance)[24].

No silício amorfo, por outro lado, átomos de fósforo com coordenação 3 e 4 coexistem devido ao equilíbrio químico entre os estados  $P_3^0$  e  $P_4^+$  estabelecidos durante a deposição assistida por plasma de a-Si:H[5].  $P_3^0$  é favorecido quimicamente pela sua configuração de mínima energia, mas este não participa ativamente da dopagem. A formação de  $P_4^+$  é acompanhada pela de um defeito

profundo (DB). A dopagem ativa é devida à pequena fração de átomos de fósforo ligados tetraedricamente, o que resulta num processo limitado de baixa eficiência.

A eficiência da dopagem nos semicondutores amorfos (dada como a fração das impurezas dopantes ligadas na forma tetraédrica) é muito menor quando comparada ao caso cristalino e diminui conforme  $E_F$  aproxima-se da borda da banda de condução.

Esta diminuição da eficiência da dopagem é explicada no modelo de Street que propõe um equilíbrio térmico entre átomos da impureza de coordenações três e quatro. Para uma dada concentração "n" de átomos ligados tetraedricamente, compensados por uma quase idêntica densidade de defeitos  $D^-$  (*dangling bonds* com dois elétrons), o balanço das configurações  $P_3^0$  e  $P_4^+$  é dada pela reação química que se segue [15]:



Da lei de ação de massas da química, temos :

$$N_0 - n / n^2 = \text{constante}$$

$N_0$  : concentração total de impurezas.

Dado que :  $N_0 \gg n$

$$n \approx C_x N_0^{1/2} \quad (15)$$

C : constante

Observa-se que a concentração das impurezas ligadas de forma tetraédrica é proporcional à raiz quadrada de  $N_0$ .

A eficiência de dopagem é dada por  $\eta = n / N_0$  e portanto:

$$\eta = C_x N_0^{-1/2} \quad (16)$$

Assim, a eficiência da dopagem diminui com o aumento da concentração de impurezas. Este comportamento da eficiência da dopagem foi observado no a-Si:H dopado com elementos químicos da coluna III e V da tabela periódica, sendo necessário que o material de partida (não dopado) tenha uma baixa densidade de defeitos<sup>[25]</sup>. Também foi observado tal comportamento no caso do a-Ge:H [8].



### 3. MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo daremos alguns detalhes sobre a técnica de deposição e os métodos de caracterização usados nos filmes de a-Ge:H intrínsecos e dopados com amônia como gás dopante .

#### 3.1 Técnica de deposição *rf-sputtering*

##### 3.1.1 Mecanismo do *sputtering*.-

*Sputtering* é uma técnica versátil para depositar filmes finos intrínsecos, dopados e ligas, apresentando um melhor controle na estequiometria com relação a técnicas de vaporização.

*Sputtering* é um fenômeno através do qual o material de um alvo é removido predominantemente na forma atômica devido ao bombardeamento de átomos, em geral ionizados, de alta energia de um gás (preferencialmente gases nobres : Ne, Ar, Xe, etc.). Uma forma de energizar estes íons formados por um plasma é por meio de um campo elétrico<sup>[26]</sup>. Parte do material pulverizado do alvo irá então condensar-se na superfície do substrato formando um filme fino. Quando os íons energéticos de um gás inerte atingem um alvo, estes podem desencadear uma série de processos.

Na figura 6, esquematiza-se os diferentes processos que podem ocorrer devido a interação dos íons com a superfície do alvo<sup>[27]</sup> e estes são:

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

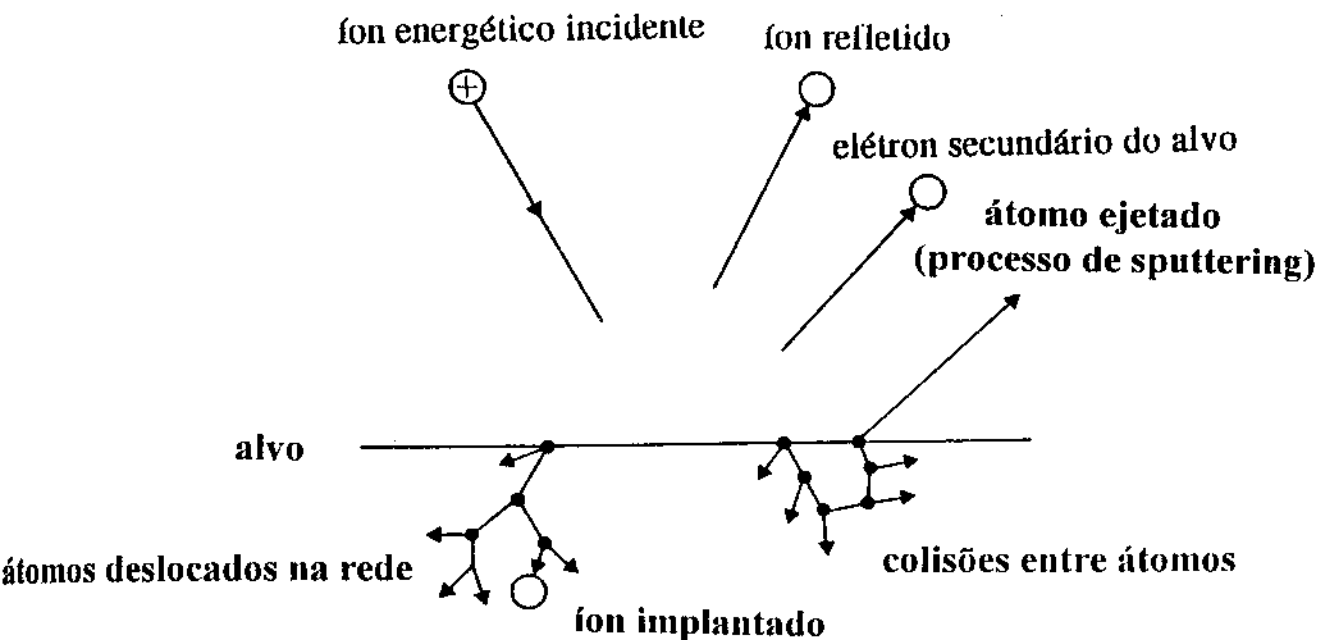


Fig. 6. Processos que podem ocorrer devido à interação dos íons incidentes e o alvo.

Pode-se caracterizar quantitativamente o processo de *sputtering* por um parâmetro denominado "*yield*" (rendimento),  $S$ , definido como o número de átomos ejetados da superfície de um alvo por íon incidente.  $S$  depende dos detalhes de transferência de momento entre os íons incidentes e os átomos do alvo, tais como :

$$\begin{array}{l} \text{íon incidente} \\ \text{alvo} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{energia do íon} \\ \text{tipo de íon (natureza química)} \\ \text{ângulo de incidência} \\ \text{composição química} \\ \text{natureza cristalina} \end{array} \right.$$

Maiores detalhes deste tema encontram-se na ref.[27].

Agora descreveremos qualitativamente os sistemas *dc-sputtering* e *rf-sputtering*.

Um sistema *dc-sputtering* é basicamente composto de dois eletrodos paralelos (figura 6.a) imersos numa atmosfera de um gás inerte (Ar). O alvo colocado sobre o catodo (mantido a um potencial negativo) é bombardeado pelos íons formados pelo plasma. Os sustratos estão no anodo (aterrado), que têm por objetivo acelerar elétrons que colidindo com os átomos de argônio gerarão íons e mais elétrons para a manutenção do plasma<sup>[27]</sup>.

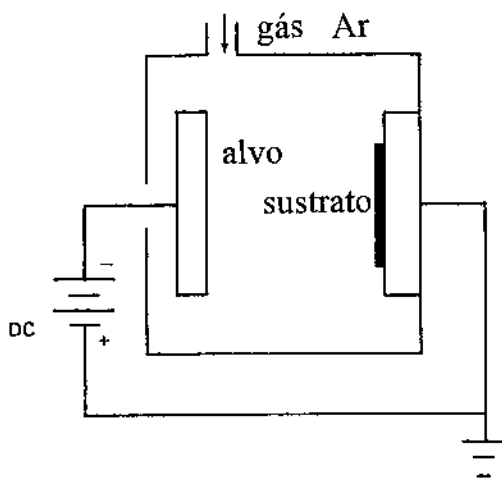


Fig. 6.a. Esquema de um sistema *dc-sputtering*.

O sistema *dc-sputtering* apresenta algumas limitações que são principalmente:

- i) baixa taxa de deposição.
- ii) baixa eficiência, apenas 1% da potência empregada é convertida na ejeção de partículas do alvo.
- iii) não é aplicável para alvos isolantes, devido que a superfície desse eletrodo irá carregar-se.

A técnica *rf-sputtering* utiliza uma fonte de voltagem alternada a altas frequências, usualmente na faixa de Mhz. Uma descarga em radio frequência (rf) torna mais eficiente a ionização por impacto de elétrons, já que as pressões de operação podem ser extendidas abaixo de 1 mtorr. A aplicação deste sistema se faz necessário quando utiliza-se um alvo isolante. Se fisessemos isto num sistema de *dc-sputtering*, a superfície do eletrodo depositado assumiria um potencial tal que o fluxo de íons e elétrons tornar-se-ia igual, independentemente do potencial

aplicado aos eletrodos antes do filme se formar. Estes íons e elétrons recombinam-se na superfície do eletrodo impedindo a continuação do processo <sup>[27]</sup>.

*Sputtering* reativo ocorre quando inclui-se um gás reativo ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ , etc.) na câmara de deposição <sup>[27]</sup>.

### 3.1.2 Técnica de deposição.-

Tanto os filmes de a-Ge:H intrínsecos como os dopados foram preparados em um sistema de deposição *rf-Sputtering* (Leybold-Heraeus modelo Z 400), em atmosferas de  $Ar + H_2$  para os filmes intrínsecos e  $Ar + H_2 + NH_3$  para os filmes dopados. Os valores de purezas mínimas destes gases são :

Ar : 99.9997 %

$H_2$  : 99.9995 %

$NH_3$  : 99.999%

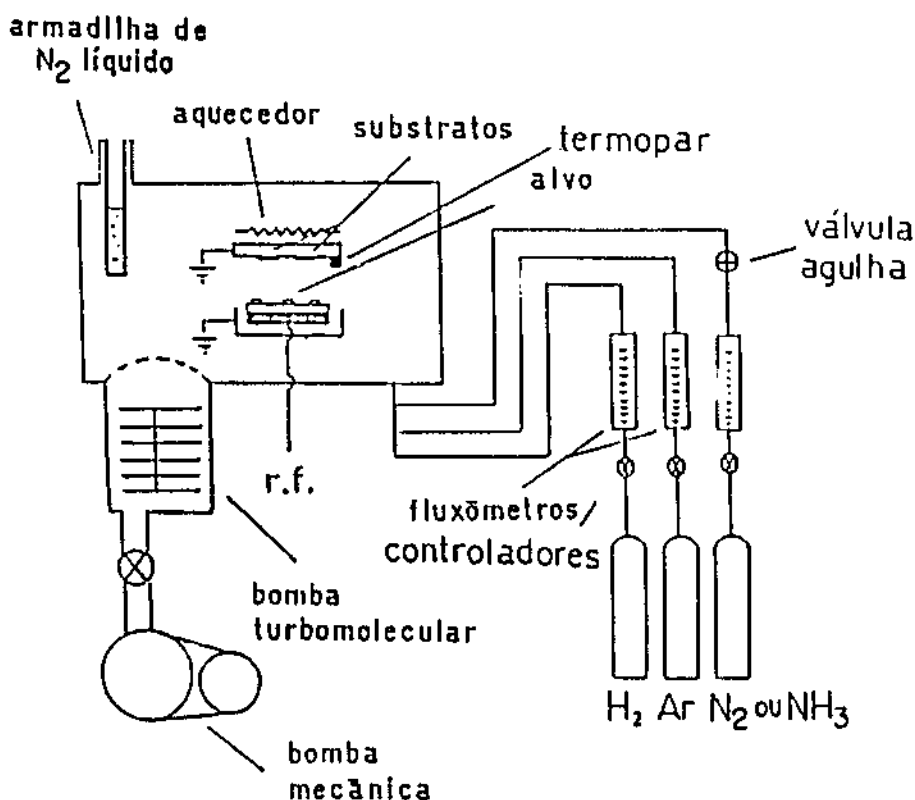


Fig. 7 : Esquema de um sistema de deposição *rf-sputtering*

O alvo utilizado foi de c-Ge de pureza 99.9995% . Na figura 7 apresenta-se um desenho do sistema *rf-sputtering* utilizado. O procedimento de operação nas deposições da série de filmes dopados foi:

- Antes do início de cada deposição, a câmara de crescimento foi evacuada até uma pressão base de aproximadamente  $2 \times 10^{-6}$  mbar (não foi utilizado nitrogênio líquido na armadilha da câmara para evitar a condensação da amônia no interior desta). Paralelamente ao vácuo, os substratos foram aquecidos a uma temperatura de 220°C e se fez um *backing* ligando fitas de aquecimento que cobrem a parte externa da câmara para, assim, eliminar os gases adsorvidos nas paredes internas.

- Depois de seis horas de bombeamento, até atingir a pressão base, realizou-se uma análise dos gases residuais (pressões parciais) com um espectrômetro de massa (modelo EQ80F da Edwards). Os valores usuais obtidos são apresentados na tabela 1.

TABELA 1

Gás residual	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	Ar	He	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> +CO
Pressão (mbar)	$1 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-9}$	$1.7 \times 10^{-9}$	$1.2 \times 10^{-8}$	$2.3 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-7}$

Após a análise dos gases residuais, injetou-se primeiramente o gás amônia à pressão e fluxo de trabalho definidos (utilizou-se válvulas agulha para o controle do fluxo). A estabilização da pressão parcial da amônia foi avaliada através de um medidor por ionização do tipo Bayard-Alpert da Balzers (modelo IMG 060B).

Posteriormente injetou-se os outros gases com valores de pressão constantes para toda a série de filmes : i) hidrogênio, a um fluxo de 14 sccm (*standard cubic centimeter per minute*) e pressão de  $1.5 \times 10^{-3}$  mbar e ii) argônio com fluxo de 200 sccm e pressão total de  $14.7 \times 10^{-3}$  mbar. Depois gera-se o plasma aplicando uma tensão de polarização no alvo de -640 volts. Nessas condições o filme cresce com uma taxa de deposição de 1.3 Å/seg. Todos os parâmetros de deposição foram mantidos constantes, exceto a pressão parcial de amônia. No caso dos filmes intrínsecos o procedimento foi similar, exceto o que não se injetou amônia na câmara.

## 3.2 Caracterização elétrica

### 3.2.1 Condutividade no escuro

As medidas foram feitas geralmente na faixa de 150 - 400K em filmes crescidos sobre substratos de Corning Glass 7059 com contatos de cromo. As amostras são colocadas num criostato e pré-aquecidas até 400K, temperatura na qual são mantidas durante 10 minutos, permitindo o relaxamento estrutural do filme, além de eliminar o vapor de água aderido na superfície. Os dados são coletados num eletrômetro digital Keithley modelo 617.

Para o aquecimento e resfriamento do sistema, são utilizados uma fonte Keithley 228A e nitrogênio líquido, respectivamente. A taxa de variação da temperatura foi, em todos os casos, de 3K/min (0.05K/seg) e não se observou diferença entre as medidas de condutividade nos ciclos de aquecimento e resfriamento.

A temperatura foi medida com um termopar de cobre-constantán conectado em série a um medidor Keithley SCANNER 199. Todo o equipamento está interfaceado com um computador que controla o processo. Destas medidas obtiveram-se as propriedades de transporte em função da temperatura.

## 3.3 Caracterização estrutural : hidrogenação

### Espectroscopia no infravermelho (IR)

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

As medidas de transmissão IR, tanto dos filmes intrínsecos quanto dos dopados, foram feitas na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  em um espectrofotômetro Perkin Elmer FT-1600. Destas medidas obtiveram-se as bandas de absorção

correspondentes aos modos de vibração *wagging* (em torno de 570  $\text{cm}^{-1}$ ) e *stretching* (em volta de 1900  $\text{cm}^{-1}$ ) da ligação Ge-H<sup>[28]</sup>.

A partir da banda de absorção correspondente ao modo de vibração *wagging*, Ge-H, determinou-se a concentração de hidrogênio ( $C_H$ ) ligado na série de filmes de a-Ge:H<sup>[29]</sup>. Esta  $C_H$  pode ser calculada pela seguinte integral:

$$C_H = A \int [\alpha(\omega) / \omega] d\omega \quad (17)$$

Sendo :             $A$  = constante de calibração,  
 $\alpha(\omega)$  = coeficiente de absorção  
 $\omega$  = nº de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

O fator " A " é uma constante de proporcionalidade determinada por calibração a

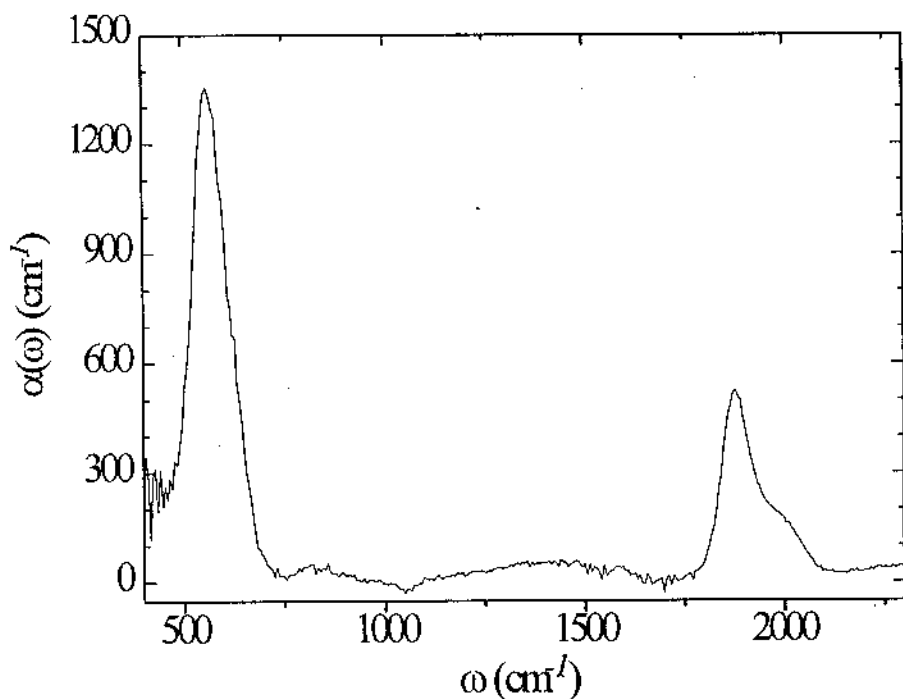


Fig.8. : Bandas de absorção do filme intrínseco N° 1 do a-Ge:H na região IR, onde se mostram os modos de vibração *wagging* e *stretching* em torno de 570 e 1900  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

partir de medidas de reação nuclear e medidas de transmissão IR, sendo  $A=1.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ , para vibrações Ge-H correspondentes ao modo *wagging*.

A figura 8 mostra um espectro de absorção IR em função do número de onda para o filme intrínseco de a-Ge:H (correspondente ao filme N° 1, ver tabela 2). Observa-se a presença das bandas de absorção devida aos modos de vibração *wagging* e *stretching* correspondentes ao grupo Ge-H. Utilizou-se previamente um programa (desenvolvido pelo colega C.F.O. Graeff) para converter os dados de transmissão a coeficiente de absorção.

### 3.4 Caracterização óptica

Para este tipo de caracterização, utilizou-se dois tipos de técnicas de medição a fim de obter a informação do coeficiente de absorção dos filmes de a-Ge:H intrínsecos e dopados.

Para uma melhor compressão, apresentamos, como exemplo na figura 9[21] o coeficiente de absorção " $\alpha$ " em função da energia para um filme de a-Si:H (crescido por *glow discharge*), o qual é obtido através de três técnicas de medida

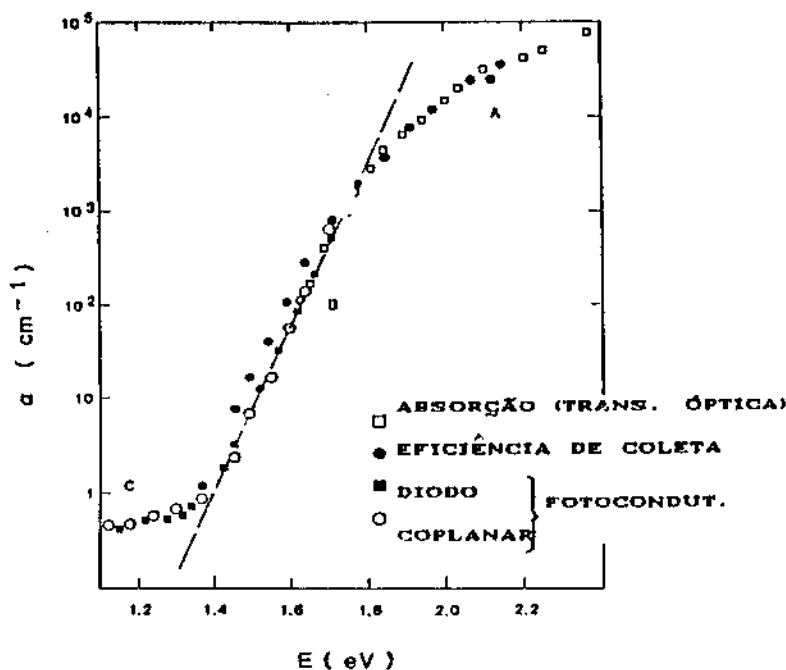


Fig. 9. Coeficiente de absorção  $\alpha$  em função da energia do fóton incidente para um filme de a-Si:H a partir de diferentes configurações de medida.



(absorção óptica, eficiência de coleta e fotocondutividade) que proporcionam informações de " $\alpha$ " que se complementam. Neste tipo de curva se encontram basicamente três regiões distintas indicadas por A, B e C, que correspondem a:

i) Região A.- envolve transições eletrônicas entre estados estendidos (banda a banda) com energias maiores ou iguais ao *gap*, onde  $\alpha_{(h\nu)} \propto (h\nu - E_g)^{1/2}/h\nu$ , para  $\alpha \geq 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , sendo  $h\nu$ : energia do fóton incidente e  $E_g$ : *Gap* de Tauc.

ii) Região B.- também denominada de cauda de Urbach, que corresponde a transições eletrônicas entre estados de cauda-cauda, caudas-estados estendidos (e vice-versa), onde a absorção óptica  $\alpha_{(h\nu)}$  apresenta uma dependência exponencial com respeito à energia do fóton " $h\nu$ ", sendo  $\alpha_{(h\nu)} \sim \exp(h\nu/E_0)$ . O parâmetro  $E_0$  denominado "Energia de Urbach" é indicativo da desordem do material.

iii) Região C.- associada a transições eletrônicas entre estados profundos no *gap* (defeitos, impurezas) e os estados estendidos.

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

Nestas medidas foram usados filmes depositados sobre substratos de Corning Glass 7059. As medidas foram feitas na faixa de 700 a 2500 nm em um espectrofotômetro Perkin Elmer  $\lambda 9$ . Os dados de transmissão foram avaliados usando o modelo de Swanepoel<sup>[30]</sup> para a determinação do coeficiente de absorção, espessura do filme e índice de refração.

A figura 10.a mostra os dados de transmissão óptica em função do comprimento de onda de um filme intrínseco de a-Ge:H. Observa-se uma queda da transmitância para comprimentos de onda menores que  $\lambda = 1000 \text{ nm}$ , região onde ocorre uma forte absorção. Utilizou-se o modelo de Tauc<sup>[31]</sup> para calcular o *gap*, fazendo uma extrapolação da seguinte relação:

$$(n\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) \quad (18)$$

Sendo  $n$ : índice de refração,  $\alpha$ : coeficiente de absorção,  $E_g$ : *gap* óptico,  $B$ : fator de Tauc e  $h\nu$ : energia do fóton incidente. A figura 10.b mostra o ajuste para a determinação do *gap* de Tauc de um filme intrínseco de a-Ge:H.

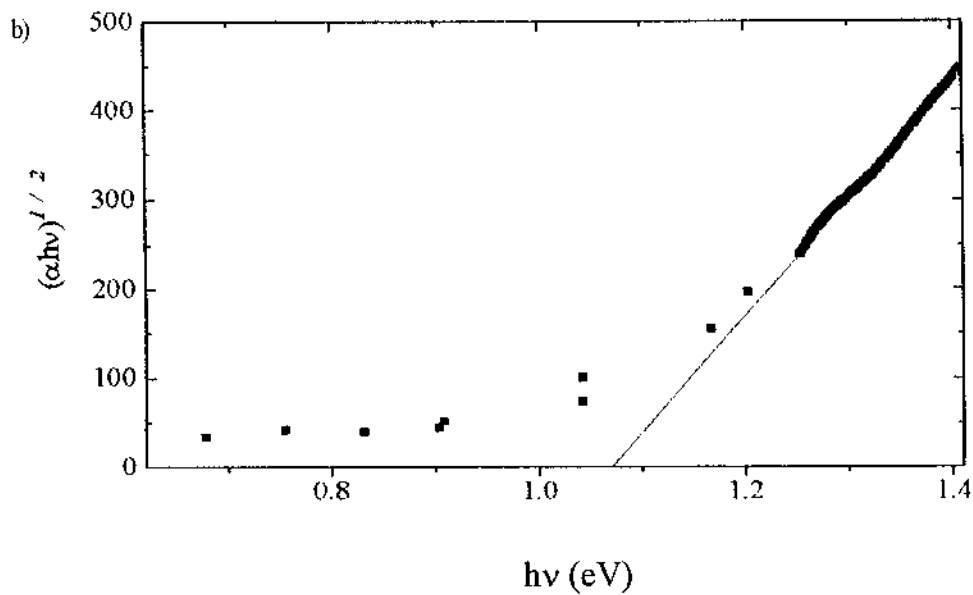
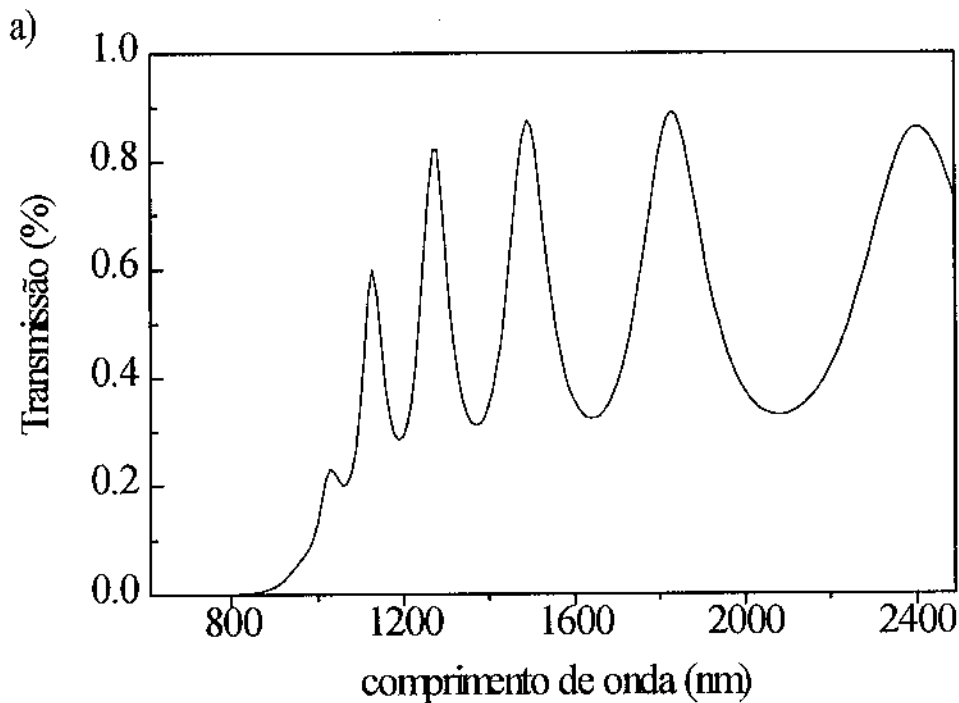


Fig. 10. Porcentagem de transmissão óptica em função do comprimento de onda (a), determinação do *gap* segundo o método de Tauc, para o filme intrínseco N<sup>o</sup> 1 de a-Ge:H (b).

Outro parâmetro determinado é a energia  $E_{04}$  (a qual é uma medida direta e não como  $E_g$ , resultado de uma extrapolação), que é definida como a energia do fóton incidente correspondente a uma absorção  $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4.2 Medidas de PDS (*Photothermal Deflection Spectroscopy*)

Esta técnica é utilizada para a medição de baixos coeficientes de absorção  $\sim \alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . As medidas de PDS foram realizadas em filmes crescidos sobre substratos de Corning Glass 7059, na faixa de energias de 0.65 a 1.3 eV. A figura 11.a apresenta um esquema da montagem do PDS (a montagem foi instalada por Carla Bittencourt).

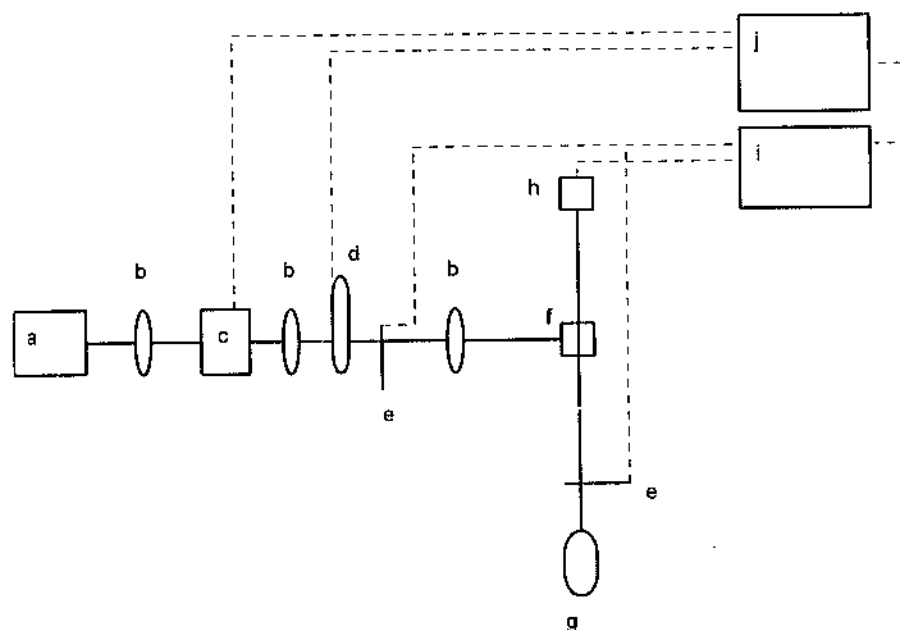


Fig. 11.a. Equema da montagem do PDS.

- |   |  |
|---|--|
| a. Lâmpada halógena.                              | b. Lentes  |
| c. Monocromador                                   | d. Roda de filtros "low-pass"<br>para ordens superiores à primeira |
| e. <i>Choppers</i>                                |  |
| f. Câmara de $\text{CCl}_4$ com amostra inserida. |  |
| g. Laser de He-Ne.                                | h. Detector de posição.  |
| i. <i>Lock-in</i> .                               | j. Microcomputador.  |

O princípio da técnica de PDS<sup>[32]</sup> é ilustrado na figura 11.b. Um feixe de luz monocromática e chopeado Z (com frequência  $\omega$ ), penetra o meio 0 (não absorvente e tendo um alto gradiente do índice de refração com a temperatura), atravessa o meio 1 (filme), e propaga-se para o meio 2 (substrato não absorvente). Parte da energia dissipada do filme (1) difunde-se para o meio 0, estabelecendo uma certa distribuição de temperatura  $T(x,y,z)$ , e conseqüentemente uma distribuição no índice de refração  $n(T)$ . O gradiente de  $n$ , é utilizado então para defletir um feixe de laser, X, por um ângulo  $\Delta\phi$ . Este  $\Delta\phi$  é determinado pelo detetor de posição.

Os dados de PDS foram avaliados para a determinação de  $E_0$  utilizando-se o modelo de Urbach<sup>[15],[32]</sup>, dada pela seguinte relação:

$$\alpha_{(h\nu)} = \alpha_0 \exp(h\nu/E_0) \quad (19)$$

onde,  $\alpha_0$  : prefactor,  $h\nu$  : energia do fotón incidente  $E_0$  : parâmetro de Urbach.

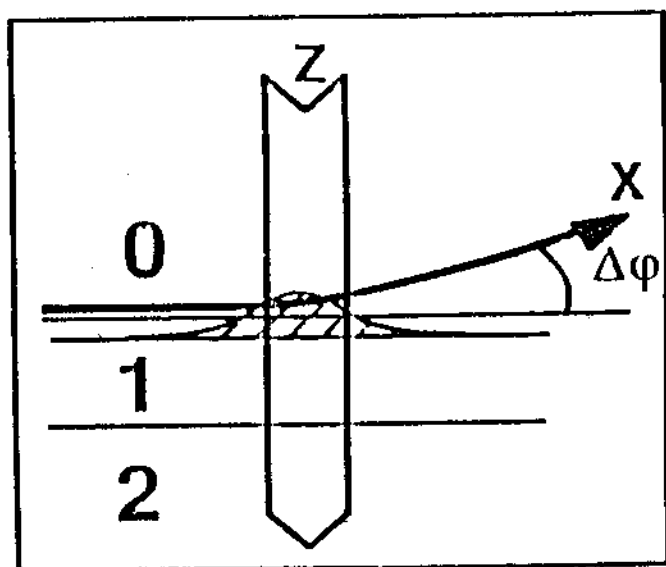


Fig. 11.b. Esquema da configuração geométrica do feixe monocromático "Z" e o feixe de laser He-Ne "X" nas diferentes regiões. O meio 0 é  $\text{CCl}_4$ , o meio 1 o filme, e o meio 2 o substrato

## 4. RESULTADOS

Neste capítulo apresentaremos os principais resultados obtidos das medidas de transporte, NIR-VIS, IR e PDS. Maiores detalhes serão apresentados no capítulo das discussões.

Na tabela Nº 2 mostra-se os resultados obtidos com as medidas de transporte para filmes de a-Ge:H intrínsecos (Nº: 1, 2) e dopados com nitrogênio (Nº: 3 a 10) usando amônia como gás dopante nas deposições. Os valores das pressões parciais de amônia  $P(\text{NH}_3)$  foram obtidos através de um medidor *gauge* do tipo *Bayard-Alpert* da *Balzers* (modelo IMG 060B). Os valores das pressões parciais da amônia foram corrigidos por um fator de 0.9 (visto que este medidor é calibrado usando  $\text{N}_2$ ).

TABELA 2

Amostra #.	$P(\text{NH}_3)$ (mbar)	$C_N$ (at./cm <sup>3</sup> )	$\sigma_0$ ( $\Omega\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	$\sigma_{RT}$ ( $\Omega\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	$E_a$ (eV)
1	0	0	1100	$2 \times 10^{-5}$	0.45
2	0	0	1030	$5.3 \times 10^{-5}$	0.43
3	$2.7 \times 10^{-6}$	$2.5 \times 10^{19}$	191	$2.6 \times 10^{-4}$	0.34
4	$3.6 \times 10^{-6}$	-	22	$3.4 \times 10^{-3}$	0.23
5	$5.7 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{19}$	12.6	$1.1 \times 10^{-2}$	0.18
6	$1.1 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{20}$	6.9	$2.4 \times 10^{-2}$	0.15
7	$2.3 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{20}$	29	$2.4 \times 10^{-2}$	0.18
8	$4.2 \times 10^{-5}$	$2.7 \times 10^{20}$	47	$2.6 \times 10^{-2}$	0.19
9	$6 \times 10^{-5}$	$3.7 \times 10^{20}$	44	$2.8 \times 10^{-2}$	0.19
10	$1.4 \times 10^{-4}$	$7.5 \times 10^{20}$	75	$2.1 \times 10^{-2}$	0.20

Com relação à determinação do conteúdo de nitrogênio ( $C_N$ ) presente nos filmes de a-Ge:H dopados foi utilizada a técnica de reação nuclear  $^{14}\text{N}-(d,p)\text{-N}^{15}$ . A reação foi obtida através de um feixe de dêuterons de 610 KeV incidindo sobre a amostra (usou-se filmes crescidos sobre substratos de p-Si) num acelerador Van de Graff. As medidas foram feitas pelo Prof. F.L. Freire da PUC/Rio de Janeiro.

Não foi possível obter o valor de  $C_N$  para o filme N° 4, pois o teor de N neste filme é inferior ao limite de detecção do equipamento (da ordem de  $10^{19}$  at/cm<sup>3</sup> para um filme de 1µm de espessura).

#### 4.1 Propriedades de transporte

Nos dados mostrados na tabela 2, pode-se observar duas características muito importantes da série dopada de filmes de a-Ge:H : uma é a mudança na condutividade no escuro à temperatura ambiente ( $\sigma_{RT}$ ) e a outra é a variação na energia de ativação ( $E_a$ ) em relação ao incremento da pressão parcial de amônia. É importante ressaltar que estas mudanças são resultantes da variação da pressão parcial de amônia nas deposições, visto que não se fez nenhum tratamento térmico e, além disso, os outros parâmetros da deposição mantiveram-se constantes na série de amostras.

Na figura 12, apresenta-se o logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura, para os filmes intrínseco (N° 1) e dopados (N° 3, 4, 7 e 10). Uma importante característica que apresenta esta figura é que, quando se aumenta a  $P(\text{NH}_3)$  na câmara de deposição, as curvas de condutividade aumentam em relação ao filme intrínseco, sendo o conteúdo de nitrogênio presente nos filmes dopados o responsável por tais deslocamentos.

Para o filme intrínseco N° 1, observa-se que os dados da condutividade são ajustados por uma reta, desta forma a condutividade é termicamente ativada na faixa de temperatura de 200-400 K. Logo, o mecanismo de transporte que domina a condução é através dos estados estendidos.

A condutividade dos filmes dopados apresentam dois tipos de comportamentos: um termicamente ativado a altas temperaturas e apresentando

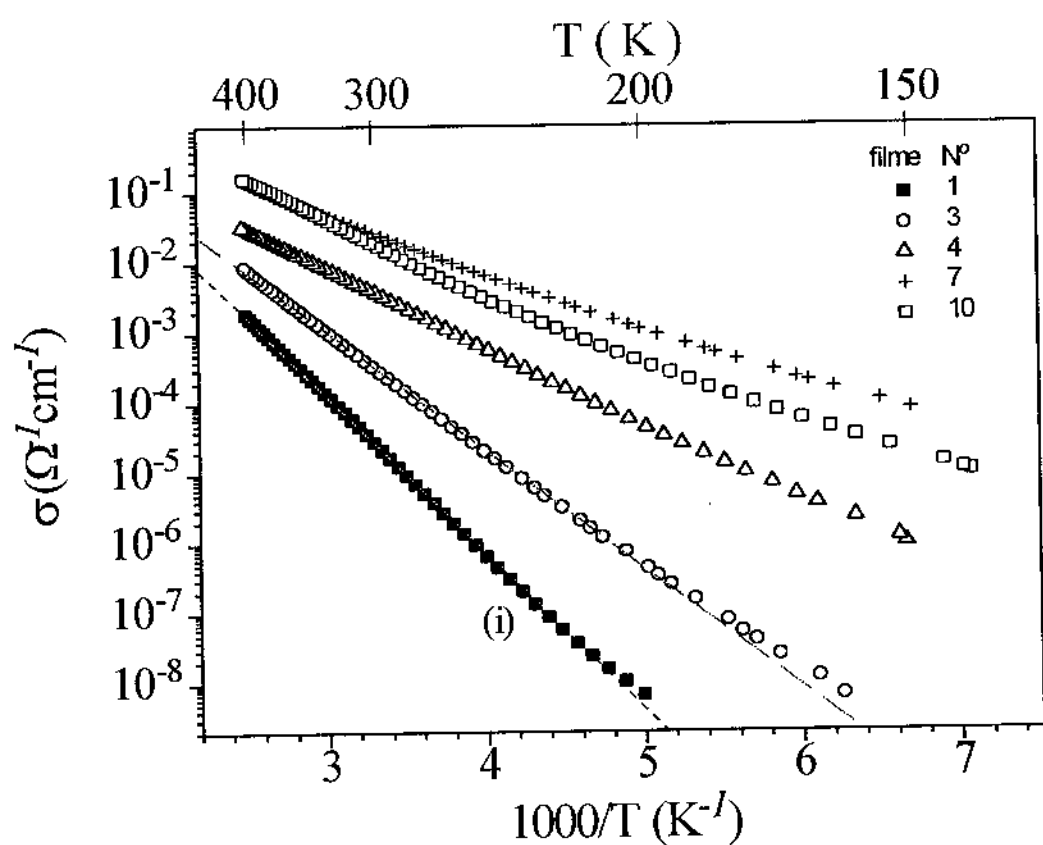


Fig. 12. Condutividade no escuro em função de  $1000/T$  para os filmes de a-Ge:H dopados com amônia N<sup>o</sup> : 1, 3, 4, 7 e 10.

uma queda progressiva da inclinação (diminuição de  $E_a$ ) conforme se aumenta  $P(\text{NH}_3)$  nas deposições; outro, devido ao desvio do comportamento ativado a baixas temperaturas, é associado ao mecanismo de condução por *hopping*. A dependência da condutividade em relação à temperatura na região de baixas temperaturas serão comentados a seguir e analisados no próximo capítulo.

Para o filme N<sup>o</sup> 3, crescido com a menor  $P(\text{NH}_3)$ , os dados de condutividade, na região de baixas temperaturas ( $T < 200\text{K}$ ), são melhores ajustados na dependência da temperatura  $1/T$ , correspondente à condução por *hopping* termicamente ativado através dos estados de caudas.

Para os filmes dopados N<sup>o</sup> 4, 5, 6 e 7, os dados de condutividade na região de baixas temperaturas podem ser representados de forma igual nas dependências de temperatura de  $1/T$  e  $T^{-1/4}$ . No resultado dos ajustes de dados não há preferência por uma destas dependências, podendo ser uma superposição dos dois mecanismos de condução.

No caso dos filmes dopados N<sup>o</sup> 8, 9 e 10, os dados de condutividade em baixa temperatura (150-200)K são melhores ajustados nas dependências de temperatura  $T^{-1/4}$ , correspondente à condução por *hopping* em torno do nível de Fermi.

Uma outra observação é que a região de domínio na condução por hopping aumenta conforme se incrementa o conteúdo de nitrogênio nos filmes, ou seja, a intersecção dos dois processos de condução correspondentes da condutividade (termicamente ativada através dos estados estendidos e *hopping* nos estados localizados) vai-se deslocando para maiores temperaturas.

## 4.2. Propriedades ópticas / estruturais

Na tabela 3 apresentamos as propriedades ópticas da série de amostras. São mostrados basicamente o *gap* óptico ( $E_g$ ), a energia  $E_{04}$ , a energia de Urbach ( $E_0$ ), a densidade de defeitos ( $N_{D-J}$ ,  $N_{D-G}$ ) e a concentração de hidrogênio ( $C_H$ ).

### i) Região de absorção banda-banda :

Os dados de transmissão NIR-VIS, obtidos pelo espectrofotômetro Perkin Elmer  $\lambda 9$  na faixa de comprimento de onda de 700-2500 nm, foram processados usando o método de Swanepoel[30] e determinou-se o coeficiente de absorção, a espessura do filme e o índice de refração. Também foram calculados o *gap* de Tauc[31] ( $E_g$ ) e o parâmetro  $E_{04}$ .

A figura 13 mostra a dependência dos valores de  $E_{04}$  e  $C_H$ , tanto dos filmes intrínsecos de a-Ge:H quanto dos dopados, em função da pressão parcial de amônia. Para o caso dos filmes intrínsecos, o valor de  $E_{04}$  está em torno de  $(1.22 \pm 0.02)$  eV e o *gap* de Tauc está por volta de 1.08 eV. Um fator importante na largura do *gap* é o hidrogênio ligado no filme intrínseco. A  $C_H$  está em torno de 6 at.%  $\pm$  0,8% em nossos filmes.

No caso da série de filmes dopados, observa-se que os valores de  $E_{04}$  são aproximadamente os mesmos ( $E_{04} \approx 1.22$  eV), similares aos filmes intrínsecos na faixa considerada de pressões parciais de amônia. Isto significa que a largura do *gap* não é influenciada pelo conteúdo de nitrogênio nos filmes.



TABELA 3

Amostra #	P(NH <sub>3</sub> ) (mbar)	C <sub>N</sub> (%)	C <sub>H</sub> (%)	E <sub>g</sub> (eV)	E <sub>04</sub> (eV)	E <sub>0</sub> (meV)	N <sub>D-G</sub> (cm <sup>-3</sup> )	N <sub>D-J</sub> (cm <sup>-3</sup> )
1	0	0	6.7	1.08	1.24	79	1.5x10 <sup>18</sup>	3.8x10 <sup>17</sup>
2	0	0	5.8	1.06	1.21	67	7.2x10 <sup>17</sup>	1.2x10 <sup>17</sup>
3	2.7x10 <sup>-6</sup>	5.7x10 <sup>-2</sup>	5.2	1.08	1.22	106	1.9x10 <sup>18</sup>	3.5x10 <sup>17</sup>
4	3.6x10 <sup>-6</sup>	-	5.3	1.08	1.23	98	1.5x10 <sup>18</sup>	2.8x10 <sup>17</sup>
5	5.7x10 <sup>-6</sup>	4.2x10 <sup>-2</sup>	5.7	1.09	1.21	123	2.7x10 <sup>18</sup>	5.6x10 <sup>17</sup>
6	1.1x10 <sup>-5</sup>	2.7x10 <sup>-1</sup>	6	1.08	1.22	140	4.1x10 <sup>18</sup>	-
7	2.3x10 <sup>-5</sup>	2.7x10 <sup>-1</sup>	6.2	1.06	1.21	152	4.8x10 <sup>18</sup>	-
8	4.2x10 <sup>-5</sup>	6x10 <sup>-1</sup>	6	1.09	1.21	181	6.8x10 <sup>18</sup>	-
9	6.6x10 <sup>-5</sup>	8.4x10 <sup>-1</sup>	6.5	1.07	1.20	211	9.7x10 <sup>18</sup>	-
10	1.4x10 <sup>-4</sup>	1.7	6.5	1.08	1.18	203	9.1x10 <sup>18</sup>	-

## ii) região de absorção intermediária

A partir dos resultados das medidas de PDS, foi obtida a absorção devido as transições eletrônicas envolvendo estados localizados e estendidos. Na figura 14, apresentamos as curvas do coeficiente de absorção em função da energia dos fótons para os filmes N<sup>o</sup> 5, 6 e 9. Estas curvas são o resultado ao se fazer o casamento das medidas do visível e PDS.

Nota-se que nesta região  $\sim (0.8-1.1)$ eV o coeficiente de absorção depende exponencialmente da energia do fóton. O mais relevante da figura 14 é que as curvas de absorção sofrem deslocamentos com o incremento do conteúdo de nitrogênio nos filmes. A adição do nitrogênio na rede produz um aumento da absorção na região exponencial e *subgap*, correspondendo a um alargamento das caudas na DOS e a um incremento na densidade de defeitos, respectivamente. Nesta região são obtidos, por ajuste, os valores da energia de Urbach E<sub>0</sub>, que aumentam ao incrementar-se a pressão parcial de amônia como é mostrado na tabela 3.

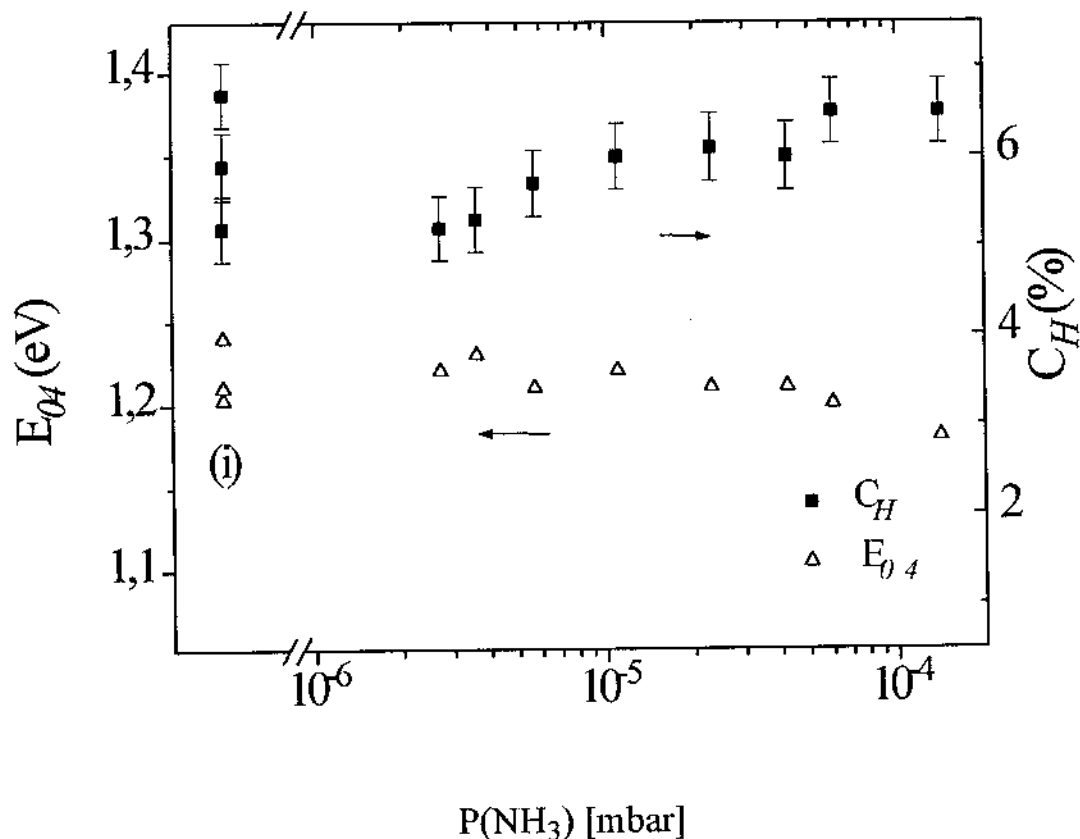


Fig. 13.  $E_{04}$  e  $C_H$  dos filmes intrínsecos (i) e dopados de a-Ge:H em função da pressão parcial de  $\text{NH}_3$ . Colocamos três valores de  $C_H$  para o filme intrínseco, que nos indicam a dispersão de  $C_H$  no processo de deposição de "idênticas" amostras.

### iii) Região de absorção no subgap

Na figura 14, podemos ver claramente os efeitos da incorporação de N na desordem do material. Observa-se um incremento da absorção subgap com o acréscimo da  $P(\text{NH}_3)$ .

Para uma melhor interpretação dos resultados, é importante a determinação da densidade de defeitos  $N_D$ . Usamos dois métodos para estimar a  $N_D$  a partir das medidas de absorção subgap. Embora estes métodos tenham suas limitações, são bons indicadores da tendência de  $N_D$  na série dopada.

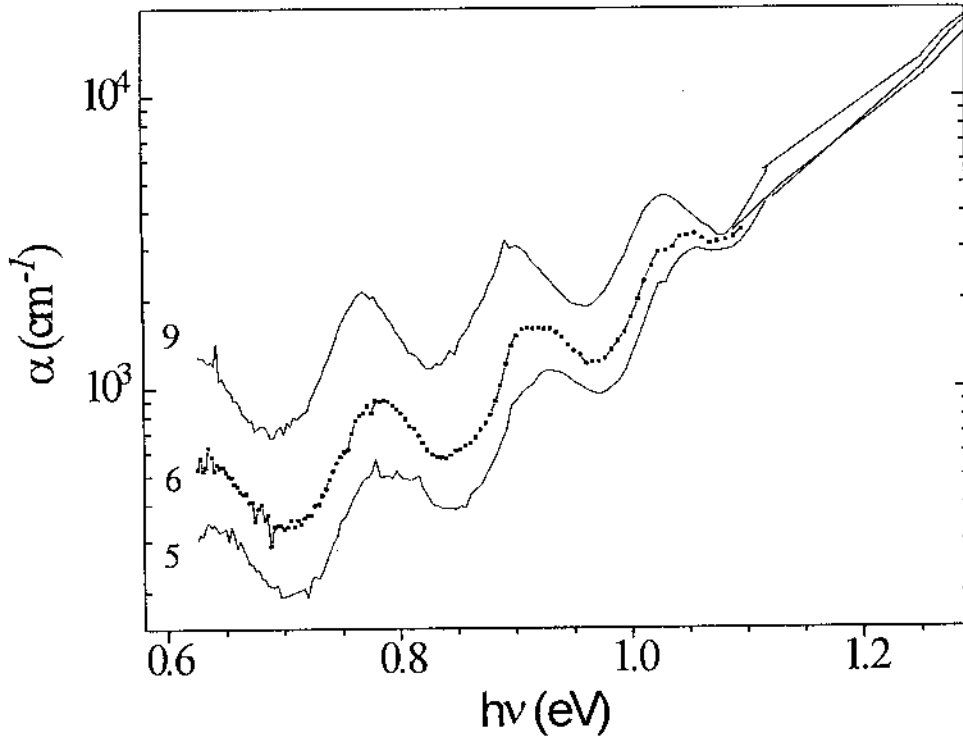


Fig. 14. Coeficiente de absorção em função da energia do fóton para os filmes dopados de a-Ge:H (Nº 5, 6 e 9).

i) Método de Jackson<sup>[33]</sup> é válido para materiais intrínsecos e ligeiramente dopados. O excesso de absorção devido aos estados *subgap* pode ser escrito por  $\alpha_{\text{ex}} = \alpha - \alpha_0 \exp(-h\nu/E_0)$ , onde  $\alpha_0$  e  $E_0$  são determinados pelo ajuste na região exponencial segundo a relação (19). No caso do a-Ge:H temos que  $N_{\text{D-J}}$  (o subíndice J deve-se ao nome do autor do método, Jackson) é dada por:

$$N_{\text{D-J}} = 9 \times 10^{15} \int \alpha_{\text{ex}} dE \quad (20)$$

Este método foi criticado por Li et al.<sup>[34]</sup>, que o considerou fisicamente incorreto, pois neste utiliza-se a mesma fórmula de integração de análises de

vibrações moleculares para a análise das excitações eletrônicas dos defeitos no a-Si-H.

Devido a não utilização de filtros adequados (que cortem os harmônicos do feixe de luz), conseguiu-se somente medir até uma energia do fóton de 0.65 eV. Na região de integração considerada não foi observada uma queda nótoria da curva de absorção.

Os valores de  $N_{D-J}$  dos filmes de a-Ge:H intrínsecos e ligeiramente dopados são mostrados na tabela 3. O material intrínseco possui uma  $N_{D-J}$  por volta de  $2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

ii) O segundo método para determinar  $N_D$ , na forma empírica das medidas de PDS, é por calibração dos valores do coeficiente de absorção para uma dada energia (na região *subgap*) com os dados das medidas de ESR. Para obter  $N_D$ , utilizou-se a relação linear (21) (obtida por C.F.O. Graeff)<sup>[35]</sup> determinada para filmes de a-Ge:H após diversos tratamentos térmicos.

$$N_{D-G} (\text{cm}^{-3}) = (9 \pm 2) \times 10^{15} \alpha(0.7\text{eV}) (\text{cm}^{-1}) \quad (21)$$

Usando a relação (21), obtivemos, para o material intrínseco ( $N_{D-G}$  em torno de  $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), um fator  $\sim 4$  vezes maior que aquele determinado por (20) e um fator  $\sim 5$  vezes maior para o material dopado (filmes nº :3 ,4 e 5). Estes valores de  $N_{D-G}$  calculados para os filmes de partida são bastantes altos e, em princípio, deveriam limitar a eficiência de dopagem. Lembramos que a relação (21) foi determinada para filmes intrínsecos tratados termicamente, onde a hidrogenação diminui. No entanto, estes valores de  $N_D$  mostram uma tendência de crescimento em toda a série dopada. Os verdadeiros valores de  $N_D$  estão provavelmente entre os valores dados por  $N_{D-J}$  e  $N_{D-G}$ .

iv) Vibrações locais da rede

As medidas de transmissão no IV foram empregadas para determinar os modos locais de vibração nos filmes de a-Ge:H intrínsecos e dopados. Os espectros de IV desta série de filmes caracterizam-se por apresentar duas bandas

de absorção correspondentes ao grupo Ge-H, *wagging* em volta de  $565\text{ cm}^{-1}$  e *stretching* em torno de  $1900\text{cm}^{-1}$ .

Não foram observadas bandas de absorção correspondentes aos modos locais de vibração Ge-N e N-H. Isto se deve ao fato de que os níveis de concentração de nitrogênio presentes no filme são pequenos ( $\sim 1\%$ , para o filme mais dopado). Este valor de  $1\%$  é próximo do limite de detecção do espectrofotômetro Perkin-Elmer FT-1600.

A figura 13 mostra a dependência da concentração de hidrogênio da série dopada de a-Ge:H em função da  $P(\text{NH}_3)$ .  $C_{\text{H}}$  é calculada a partir da banda de absorção do modo *wagging*, mediante a relação dada pela equação (17). Observa-se que o  $C_{\text{H}}$  mantém-se aproximadamente constante em torno de  $6\text{ at.}\%$  ( $C_{\text{H}}$  pode ter um ligeiro incremento com a  $P(\text{NH}_3)$ , uma indicação de que as variações observadas no transporte nos filmes não são originados por diferenças no conteúdo de hidrogênio, mas sim pela impureza de N ligado na configuração de dopagem ativa ( $\text{N}_4^+$ ).

## 5. DISCUSSÃO

Neste capítulo faremos as discussões dos resultados das propriedades de transporte e ópticas da série de filmes dopados de a-Ge:H usando  $\text{NH}_3$  como fonte dopante e serão comparados com os estudos de dopagem de a-Ge:H usando  $\text{N}_2$  como gás dopante. Também serão analisados a presença do nitrogênio e hidrogênio na rede de a-Ge:H.

### 5.1 Presença do nitrogênio na rede de a-Ge:H

A molécula de amônia tem uma estrutura trigonal-piramidal e o ângulo da ligação H-N-H é  $107^\circ$ . Para dissociar a molécula de amônia, ou seja, para separar um hidrogênio na forma atômica ou dois hidrogênios na forma molecular ( $\text{H}_2$ ), precisa-se de aproximadamente 4.5 eV e 3 eV (ver tabela 4)<sup>[36]</sup> respectivamente. A molécula de nitrogênio  $\text{N}_2$  precisa de maior energia para dissociar-se (9.8 eV)<sup>[37]</sup>.

Nas deposições dos filmes dopados de a-Ge:H (usando uma atmosfera de Ar +  $\text{H}_2$  +  $\text{NH}_3$ ), uma vez gerado o plasma, podem-se formar diversos radicais como também moléculas maiores, as quais podem ligar-se na superfície do filme em crescimento. No presente trabalho não estudamos o plasma formado no reator

TABELA 4

IONS OBSERVADOS NUMA DESCARGA DE AMÔNIA

ION	INTENSIDADE A 100V	PROCESSO PROVÁVEL	ENERGIA MÍNIMA
$\text{NH}_3^+$	100	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3^+$	
$\text{NH}_2^+$	78	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2^+ + \text{H}$	3.8 eV*
$\text{NH}^+$	4.5	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}^+ + \text{H}_2$ $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}^+ + 2\text{H}$	3eV 7.5 eV
$\text{N}^+$	1.7	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}^+ + 3\text{H}$ $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}^{*+} + 3\text{H}$	25.4eV 27.3 eV

\* Outros valores de energia de dissociação de  $\text{NH}_2\text{-H}$  são obtidos de diferentes métodos<sup>[38],[39][40],[41],[42],[43]</sup>, sendo em torno de  $(4.5 \pm 0.5)$  eV.

durante as deposições. São poucos os trabalhos publicados a respeito, em parte devido ao fato que a química do plasma é bastante complexa.

Algumas das propriedades da série de filmes dopados são influenciadas basicamente pela presença do nitrogênio na rede de a-Ge:H. Na câmara de deposição, a amônia pode dissociar-se em radicais  $\text{NH}_2 + \text{H}$ , como também em radicais  $\text{NH} + \text{H}_2$  ou  $\text{N} + 3\text{H}$ . Esta afirmativa baseia-se nos resultados dos estudos de espectrometria de massa dos produtos de ionização da amônia por impacto de elétrons de 100 eV de energia mostrados na tabela 4. Esta tabela apresenta os íons observados e suas intensidades relativas a  $\text{NH}_3^+$ , assim como os processos prováveis e as energias mínimas de dissociação.

A figura 15 apresenta os valores do conteúdo de nitrogênio " $C_N$ " (at./ $\text{cm}^3$ ), na série de filmes de a-Ge:H, usando-se  $\text{NH}_3$  como gás dopante. Com a finalidade de comparação, apresentamos também os valores de concentração de nitrogênio (trabalho feito pelo colega A.R. Zanatta)<sup>[7]. [8]</sup> dos filmes dopados de a-Ge:H

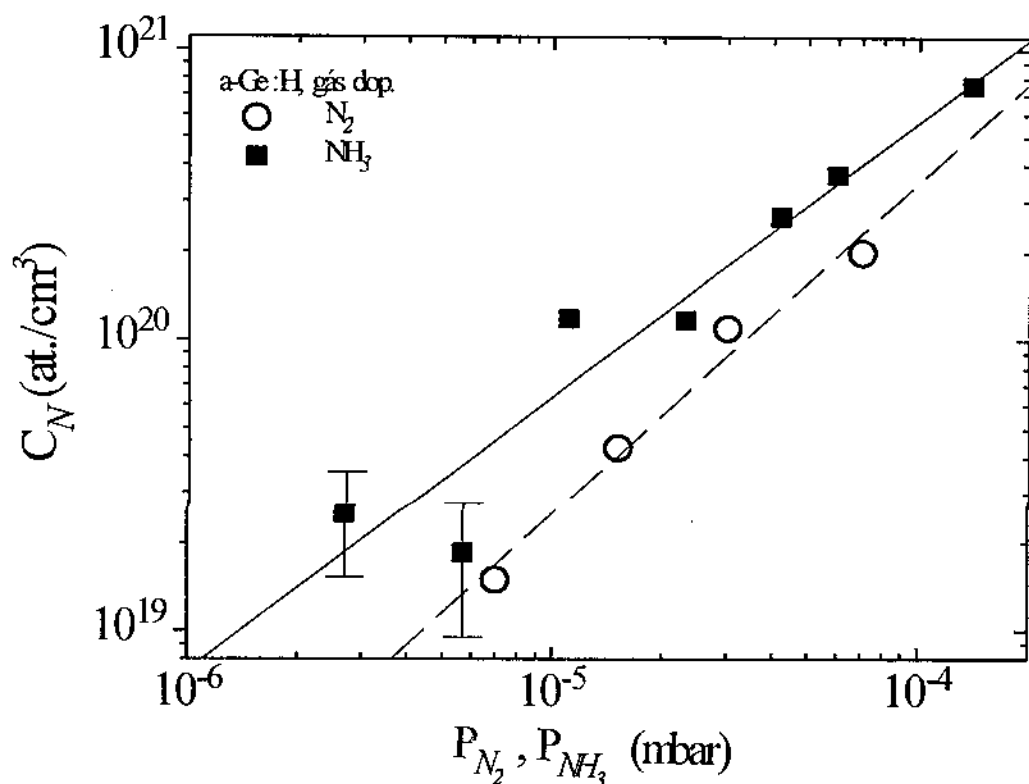


Fig. 15. Comparação do conteúdo ( $C_N$ ) de nitrogênio nas duas séries de filmes em função da pressão parcial de  $\text{NH}_3$  e  $\text{N}_2$  na câmara.

usando como gás dopante o  $N_2$ . Ambas as séries de filmes foram preparadas com os mesmos parâmetros de deposição, variando-se somente as pressões parciais de  $NH_3$  e  $N_2$ .

Observa-se na figura 15 um aumento de  $C_N$  com o aumento da pressão parcial de  $NH_3$  e  $N_2$ . Os  $C_N$  correspondente aos filmes dopados usando  $NH_3$  são ligeiramente maiores (um fator 2) que o dos filmes dopados usando  $N_2$  no reator de deposição. Isto se deve a uma maior dissociação da  $NH_3$  com relação ao  $N_2$ , dado que para formar os radicais  $NH$  e  $NH_2$  da molécula de  $NH_3$  precisa-se menor energia que para dissociar a molécula de  $N_2$ . Na figura 15, tem-se que a imprecisão na medida do  $C_N$  dos filmes N° 3 e 5 (os dois primeiros pontos pretos) foi maior devido ao limite de detecção da técnica de medição  $\sim 10^{19}$  at/cm<sup>3</sup>. Não observamos nenhuma saturação do  $C_N$  na faixa de  $P(NH_3)$  e  $P(N_2)$  consideradas. Tal saturação foi observada para altas  $P(N_2) > 10^{-3}$  mbar nos nitretos de a-Ge:H<sup>[44]</sup>.

## 5.2 Estudo das propriedades de transporte

Para uma melhor ordem na discussão das propriedades eletrônicas dividiremos esta em filmes intrínsecos e filmes dopados.

### 5.2.1 Condutividade dos filmes intrínsecos

Como mencionamos na seção de resultados 4.1, para os filmes intrínsecos de a-Ge:H, as curvas de condutividade na faixa de temperatura de trabalho apresentam comportamento termicamente ativado, correspondente ao mecanismo de condução por estados estendidos. A condutividade é dada pela equação (6) :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a / kT) \quad (6)$$

Os valores de  $E_a$  foram obtidos por ajuste dos dados de condutividade fazendo-se uso da equação acima.  $E_a$  e  $\sigma_{RT}$ , para filmes intrínsecos feitos nas mesmas condições de deposição, apresentam valores em torno de 0.42 a 0.45 eV e da ordem de  $10^{-5}$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup>, respectivamente.

Não é observada nenhuma outra dependência com T na faixa de temperaturas consideradas. Isto se deve a que estes filmes apresentam uma baixa densidade de



defeitos, o que faz com que a contribuição à condução nos estados localizados não seja observável.

### 5.2.2 Condutividade dos filmes dopados

Os dados experimentais indicam (observar fig. 12) que a condutividade dos filmes dopados de a-Ge:H pode ser representada (na faixa de temperaturas consideradas) como uma superposição de dois mecanismos de condução diferenciados:

$$\sigma(T) = \sigma_1(T) + \sigma_2(T) \quad (22)$$

- i) Um que predomina na região de altas temperaturas; nele,  $\sigma(T)$  é termicamente ativada e a condução ocorre nos estados estendidos (primeiro termo da equação (22)).  $\sigma_1(T)$  é dado segundo a equação (6) e nesta região foi determinado  $E_a$ .
- ii) Um outro, predominante a baixas temperaturas, associado a um mecanismo de transporte por *hopping* (segundo termo da equação (22)). A seguir detalharemos a dependência de  $\sigma_2(T)$  com a temperatura na série de filmes dopados.

#### I) Condutividade dos filmes ligeiramente dopados (filme N<sup>o</sup> 3)

O filme N<sup>o</sup>: 3 foi depositado com a menor pressão parcial de amônia ( $P(\text{NH}_3) = 2.7 \times 10^{-6}$  mbar) e sua curva de condutividade mostrada na figura 12, apresenta uma competição de dois mecanismos de condução representado pela equação (22). Os dados de condutividade em baixas temperaturas  $\sigma_2(T)$  são bem ajustados na dependência  $1/T$ , onde o mecanismo de condução predominante é devido ao *hopping* termicamente ativado na região das caudas.

A condutividade total é dada por (22). Do primeiro termo  $\sigma_1(T)$  é determinada a energia de ativação ( $E_a = 0.34$  eV) pelo ajuste dos dados de condutividade na faixa de temperatura de (230-400)K.

O segundo termo  $\sigma_2(T)$  de (22) é similar à relação dada por (8):

$$\sigma_2(T) = \sigma_{02} \exp(-E_H / kT) \quad (23)$$

Este segundo termo é associado ao transporte que envolve estados de cauda, onde  $E_H = [(E_D - E_F)_0 + W]^{1/4}$ ,  $E_D$  = energia correspondente ao centro da distribuição

do nível doador,  $W = \text{energia do hopping} \sim kT$  e  $E_H = \text{segunda energia de ativação}$  (0.29 eV), a qual é determinada pelo ajuste dos dados de condutividade para  $T \leq 200$  K. Daí determinamos o centro da distribuição do nível doador, dado por  $E_D = E_a - E_H = 0.05$  eV.

A densidade de defeitos neste filme não aumentou significativamente em relação ao filme intrínseco. A posição do  $E_F$  deste filme dopado está aproximadamente a 0.34 eV da borda de mobilidade, isto é, fora dos estados da cauda de condução, sendo a densidade de estados em torno de  $E_F$  suficientemente baixa para que não seja observável o tunelamento dos elétrons nestes estados. Deste modo, torna-se mais favorável o tunelamento dos elétrons de  $E_F$  aos estados de cauda, onde o caminho predominante da condução é em torno dos estados  $N(E_D)$ .

## II) Condutividade nos filmes de dopagem intermediária (filme N<sup>o</sup> 4,5,6 e 7.)

Este caso corresponde aos filmes dopados de a-Ge:H depositados com pressões  $P(\text{NH}_3)$  na faixa de  $3.6 \times 10^{-6}$  a  $2.3 \times 10^{-5}$  mbar. As curvas de condutividade no escuro vs  $1/T$ , como foi mencionado, apresentam duas regiões bem definidas:

Na região de altas temperaturas, a condutividade  $\sigma_1(T)$  é termicamente ativada. Na outra região, a temperaturas menores, os dados de logaritmo da condutividade  $\sigma_2(T)$  podem ser ajustados satisfatoriamente tanto numa dependência  $1/T$  quanto numa dependência  $T^{-1/4}$ .  $\sigma_2(T)$  nestas dependências são dadas pela equação (24). Nestas condições não podemos decidir qual das duas dependências é a correta. Logo, a condutividade total será a soma das duas contribuições, uma a altas temperaturas e a outra em baixas temperaturas, equação (22). A figura 16 mostra um esquema dos possíveis processos de condução eletrônica.

$$\sigma_2(T) = \sigma_{02} \exp(-E_H / kT) \quad \text{ou} \quad \sigma_{03} \exp[-(T_0 / T)^{-1/4}] \quad (24)$$

Através da tabela 3, observamos que, a medida que aumentamos  $P(\text{NH}_3)$ , a densidade de defeitos aumenta e as caudas se alargam. Neste caso, podemos dizer que  $E_F$  se encontra na região de estados de cauda de condução e quanto mais perto se encontra  $E_F$  da borda de mobilidade, maior será a densidade de estados em torno de  $E_F$ .

A tabela 5 mostra os valores de  $T_0$  e  $E_H$  obtidos por ajuste do logaritmo da condutividade em função de  $1/T$  e  $T^{-1/4}$ , respectivamente, para baixas temperaturas. i) Considerando-se que a condutividade destes filmes apresenta somente uma dependência  $1/T$  nesta faixa de baixas temperaturas, podemos especular a posição do centro da distribuição dos estados doadores  $E_D^{[45], [7]}$ , onde a condução tem maior probabilidade de ocorrer,  $E_D = E_a - E_H \approx 0.04 \pm 0.01$  eV.

ii) Considerando uma dependência  $T^{-1/4}$ , podemos obter uma idéia da tendência da densidade de estados em torno do nível de Fermi,  $N_F$ , usando a relação (12),  $T_0 = 16.1/a^3 N_F k$ . Supondo que o comprimento de localização "a" é aproximadamente constante ( $10 \text{ \AA}$ ), vemos que " $N_F$ " tende a aumentar conforme

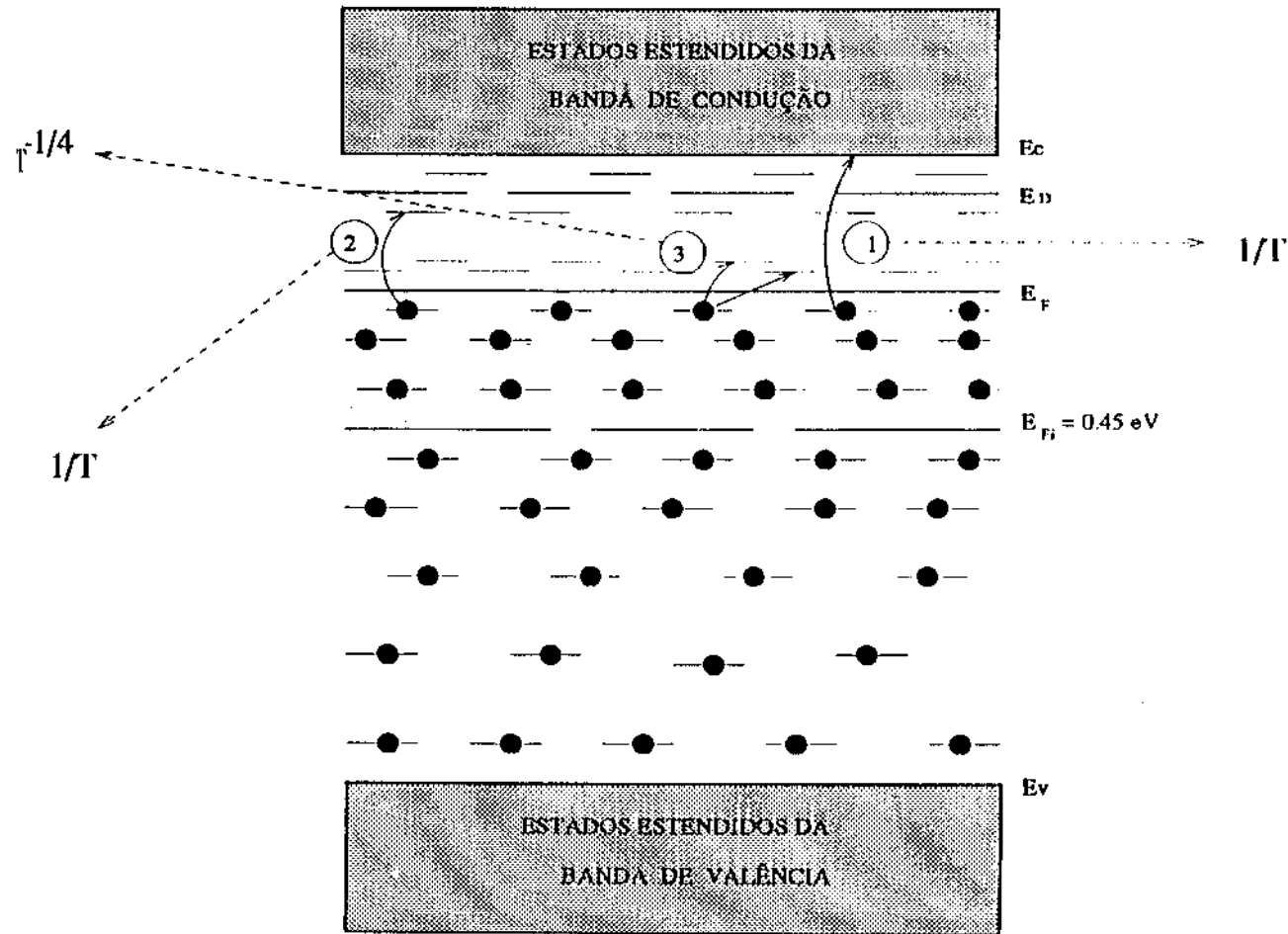


Fig. 16 Esquema do processo de condução dos filmes 4, 5, 6 e 7 onde mostramos: (1) cond. nos estados estendidos, (2) cond. nos estados de cauda, sendo o caminho predominante o dos estados em torno do centro da distrib. de doadores  $E_D$ , e (3) cond. nos estados em volta do  $E_F$ .

duas possibilidades. Uma, devido à desordem gerada pela presença do nitrogênio e radicais da amônia. A outra, devido a que o  $E_F$  está deslocando-se para a região exponencial crescente dos estados de cauda de condução.

TABELA 5

Amostra nº	P(NH <sub>3</sub> ) (mbar)	C <sub>N</sub> (at/cm <sup>3</sup> )	E <sub>a</sub> (eV)	E <sub>H</sub> (eV)	T <sub>0</sub> (K)
4	3.6x10 <sup>-6</sup>	-	0.23	0.20	1.4x10 <sup>9</sup>
5	5.7x10 <sup>-6</sup>	1.9x10 <sup>19</sup>	0.18	0.15	4.5x10 <sup>8</sup>
6	1.1x10 <sup>-5</sup>	1.2x10 <sup>20</sup>	0.15	0.13	2.6x10 <sup>8</sup>
7	2.3x10 <sup>-4</sup>	1.2x10 <sup>20</sup>	0.18	0.13	2.9x10 <sup>8</sup>

### III) Condutividade nos filmes altamente dopados (filme N<sup>o</sup> 8, 9 e 10)

Estes filmes dopados com maior conteúdo de nitrogênio apresentam alta densidade de defeitos (quase uma ordem de grandeza maior que no caso dos filmes intrínsecos). Estes filmes foram depositados com P(NH<sub>3</sub>) de 4.2x10<sup>-5</sup> a 1.4x10<sup>-4</sup> mbar. Cabe mencionar que nestes filmes repetiram-se as medidas de transporte e ampliou-se a faixa de temperaturas (140-440) K, a fim de uma melhor determinação de E<sub>a</sub>, dado que a região da condutividade termicamente ativada diminui quando aumenta C<sub>N</sub>.

O mecanismo de transporte que domina a condução para menores temperaturas é dada por *variable range hopping* (VRH). A evidência desta afirmativa mostra-se claramente na figura 17, onde os dados de condutividade do filme N<sup>o</sup> 9 estão representados nas dependências 1/T e T<sup>-1/4</sup> e ajustados na faixa de temperaturas de (141-202)K. Na representação Log(σ)- vs - T<sup>-1/4</sup>, obtém-se um bom ajuste com os pontos experimentais e ainda valores de condutividade fora da faixa de ajuste até T >≈300K.

Conseqüentemente, reafirmamos que o melhor modelo que explica estes resultados é VRH. Então, a condutividade total será a soma dada por (22), sendo σ<sub>1</sub>(T) dado pela equação (6), σ<sub>2</sub>(T) é dada por:

$$\sigma_{03} \exp[-(T_0/T)^{-1/4}] \quad (25)$$

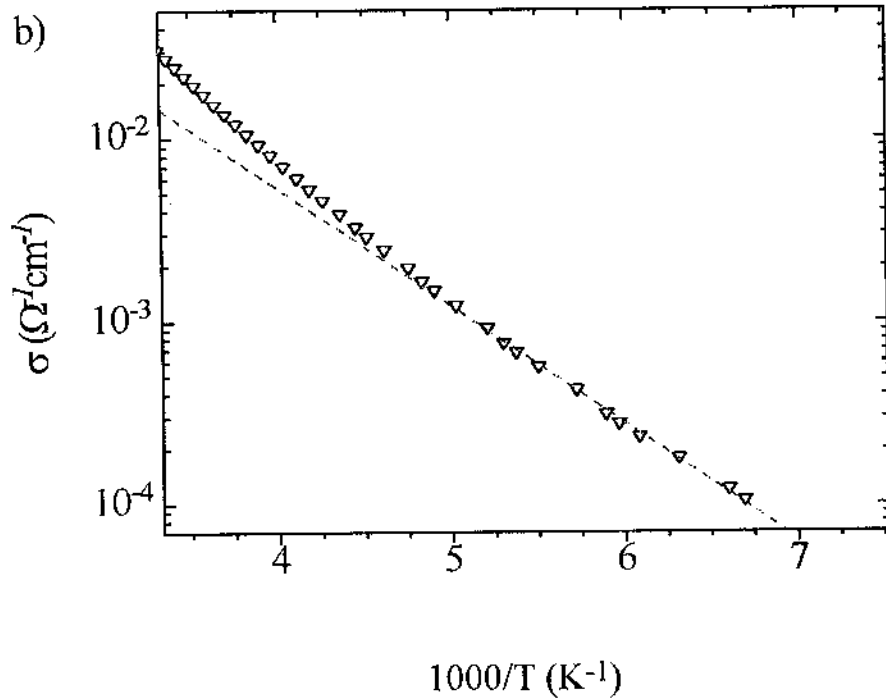
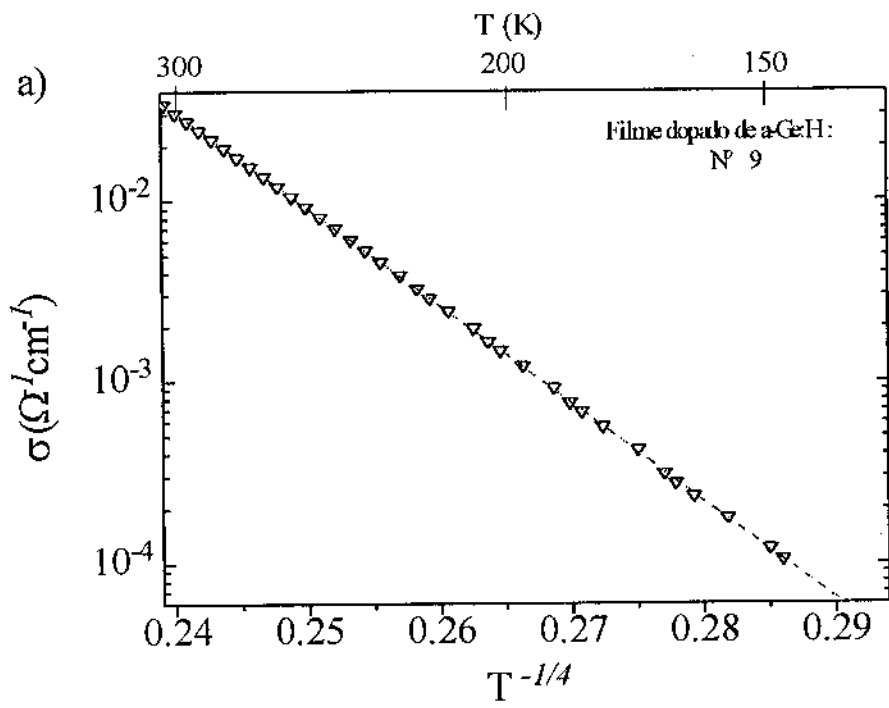


Fig. 17. Comportamento da condutividade em função de a)  $T^{-1/4}$  e b)  $1/T$ , correspondente ao filme Nº : 9. Observa-se que os dados de condutividade se adaptam melhor na reta ajustada na dependência  $T^{-1/4}$ .

A tabela 6 mostra os valores de  $T_0$  que são indicativos de uma alta densidade de estados em torno do  $E_F$ . Resultado semelhante foi encontrado por Takano et al.<sup>[9]</sup>, que observou a dependência com  $T^{-1/4}$  das medidas de condutividade nos filmes dopados de a-Ge depositados com  $N_2$  como gás dopante num sistema *rf-sputtering*.

TABELA 6

Filme Nº	P(NH <sub>3</sub> ) (mbar)	C <sub>N</sub> (at./cm <sup>3</sup> )	E <sub>a</sub> (eV)	T <sub>0</sub> (K)
8	4.2x10 <sup>-5</sup>	2.7x10 <sup>20</sup>	0.19	2.4x10 <sup>8</sup>
9	6x10 <sup>-5</sup>	3.7x10 <sup>20</sup>	0.19	3.4x10 <sup>8</sup>
10	1.4x10 <sup>-5</sup>	7.5x10 <sup>20</sup>	0.20	4.9x10 <sup>8</sup>

### 5.2.3 Variação da $\sigma_{RT}$ e E<sub>a</sub>

Na figura 18 apresentamos a dependência dos valores de E<sub>a</sub>,  $\sigma_{RT}$  e  $\sigma_{350}$  (condutividade a T=350 K, que é devida predominantemente à condução nos estados estendidos) em função das pressões parciais de amônia. Observa-se que na faixa consideradas de pressões parciais de amônia ocorrem mudanças significativas dos valores de E<sub>a</sub> e  $\sigma_{RT}$ , com respeito ao material intrínseco, de 0.3 eV e 3 ordens de grandeza, respectivamente. O responsável direto nestas mudanças é o conteúdo de nitrogênio presente nos filmes dopados.

Pode-se observar que a taxa de variação de E<sub>a</sub>,  $\sigma_{RT}$  e  $\sigma_{350}$  diminui com o aumento de P(NH<sub>3</sub>). Isto pode ser explicado como uma diminuição da eficiência da dopagem. De acordo com o modelo de dopagem, a impureza de N somente pode atuar como dopante ativo quando é ligada na forma tetraédrica e simultaneamente é criada uma DB. Assim, temos que a eficiência da dopagem  $\eta = [N_4^+]/C_N \propto C_N^{-1/2}$  (equação-16) diminui, implicando uma diminuição da fração de átomos de N ligados tetraedricamente  $[N_4]$ , conforme é incrementado o conteúdo total de nitrogênio C<sub>N</sub> no filme.

Observa-se na figura 18 que, para P(NH<sub>3</sub>) ≤ 1.1x10<sup>-5</sup> mbar (região de maior efetividade de dopagem ativa), E<sub>a</sub> diminui num fator 3 e  $\sigma_{RT}$  aumenta exponencialmente. Este comportamento é explicado mediante a relação (6), onde

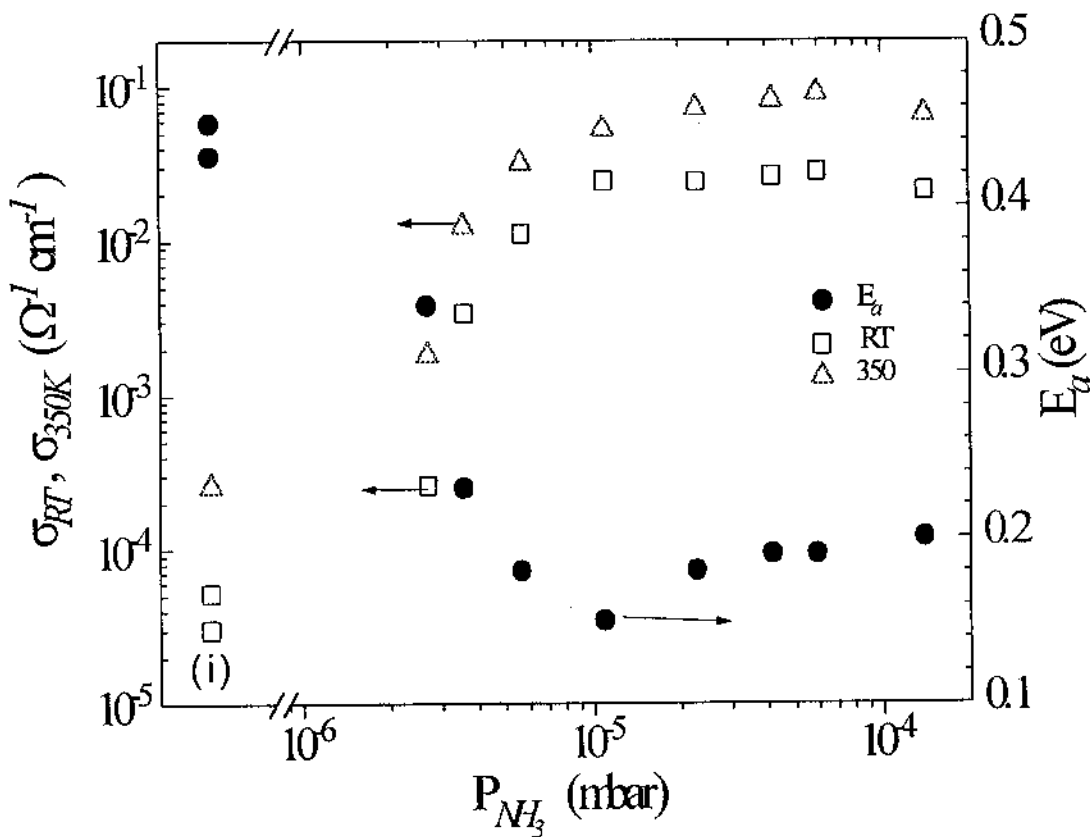


Fig. 18.  $E_a$ ,  $\sigma_{RT}$  e  $\sigma_{350}$  em função das pressões parciais de amônia, dos filmes de a-Ge:H intrínsecos (i) e dopados.

os valores experimentais de  $\sigma_{RT}$  são devidos predominantemente à condução nos estados estendidos e estão de acordo com os valores de  $\sigma_{RT}^t$  (calculados) obtidos usando a relação (26) a  $T_{amb} = 300$  K, onde usamos os valores  $\sigma_0$  e  $E_a$  da tabela 2.

$$\sigma_{RT}^t = \sigma_0 \exp [- E_a / kT_{amb} ] \quad (26)$$

$\sigma_{RT}^t$  concorda com o valor experimental de  $\sigma_{RT}$  até uma  $P(NH_3) = 5.7 \times 10^{-6}$  mbar (filme N° 5). Para o filme N° 6,  $\sigma_{RT}^t$  é ligeiramente menor do que o valor  $\sigma_{RT}$ , fato que se pode atribuir a uma contribuição adicional na  $\sigma_{RT}$  devida ao *hopping*.

Para  $P(NH_3) > 1.1 \times 10^{-5}$  mbar, observa-se uma constância dos valores da  $\sigma_{RT}$  e  $E_a$  aumenta ligeiramente de seu valor mínimo 0.15 eV até valores

aproximadamente constantes em torno de 0.19 eV. Nesta região, a eficiência de dopagem caiu consideravelmente, sendo cada vez mais favorável a ocorrência da ligação do nitrogênio na forma trigonal, ou seja, ligada a 3 átomos de Ge ou formando radicais NH e NH<sub>2</sub> na rede do a-Ge:H.

Este resultado para  $P(\text{NH}_3) > 1.1 \times 10^{-5}$  mbar não é possível de se explicar segundo a relação (26) válida para a faixa de pressões menores de amônia. Para isto, devemos lembrar que  $E_a$  é obtida na região termicamente ativada, onde o mecanismo de condução é devido aos estados estendidos. Como já foi mencionado que a intersecção dos dois processos de condução (em altas e baixas temperaturas) começa a deslocar-se para maiores temperaturas, tomou-se o cuidado de considerar a região apropriada do ajuste para determinar  $E_a$ .

A  $\sigma_{RT}$  dos filmes com maior conteúdo de nitrogênio contém duas contribuições: uma correspondente à condução através de estados estendidos na banda de condução ( $\sigma_{1\text{ext}}$ ) e a outra por *hopping* ( $\sigma_{2\text{hop}}$ ) entre os estados em torno do nível de Fermi. O último termo é predominantemente devido ao fato de  $E_F$  encontrar-se na região de alta densidade de estados da cauda de condução. Logo  $\sigma_{RT}$  é dada por :

$$\sigma_{RT} = \sigma_{1\text{ext}} + \sigma_{2\text{hop}} \quad (27)$$

No caso da curva de  $\sigma_{350}$ , é de interesse analisar dados que correspondam à região termicamente ativada da condutividade.  $\sigma_{350}$  aumenta com o incremento da pressão parcial de amônia. Para  $P(\text{NH}_3) > 10^{-5}$  mbar, o aumento de  $\sigma_{350}$  é lento até alcançar um máximo em  $P(\text{NH}_3) \approx 6 \times 10^{-5}$  mbar e logo diminui ligeiramente.

Esta diminuição da taxa de variação da  $\sigma_{350}$  é devida à diminuição da eficiência da dopagem,  $\eta$ , que está relacionada com o conteúdo de impurezas  $C_N$ . O aumento de  $C_N$  gera um incremento da desordem (aumento de  $E_0$ ) do material, conseqüentemente deve se produzir uma diminuição da mobilidade dos elétrons  $\mu$  nos estados localizados<sup>[15]</sup>. A condutividade está diretamente relacionada à mobilidade e será influenciada significativamente por esta no caso dos filmes mais dopados. Têm sido reportados trabalhos em que a mobilidade dos portadores diminui com o incremento do conteúdo de impurezas dopantes<sup>[46]</sup>. Conseqüentemente, podemos dizer que a taxa de incremento da condutividade, na região termicamente ativada dos estados estendidos, é contrastada pela diminuição de  $\mu_C$ .



### 5.2.4 Comparações com os filmes dopados de a-Ge:H usando N<sub>2</sub> como gás dopante.

Nesta parte, compararemos os resultados de transporte com os de outro trabalho de dopagem do a-Ge:H do grupo, usando N<sub>2</sub> no reator de deposição<sup>[7], [8]</sup>, como também com outros trabalhos reportados na bibliografia.

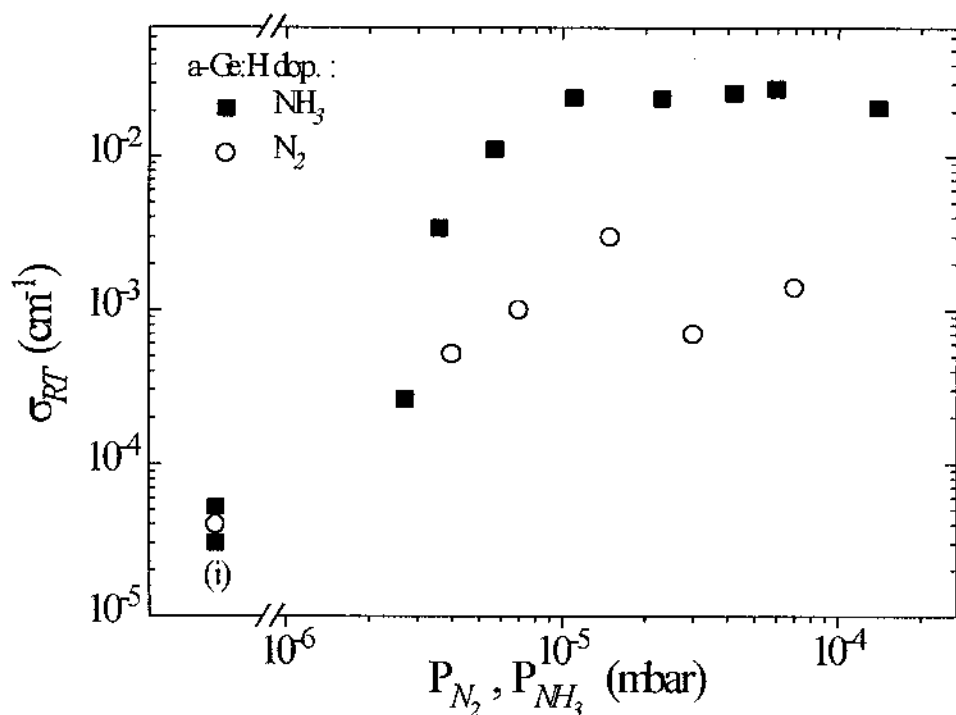


Fig. 19.  $\sigma_{RT}$  em função das  $P(NH_3)$  e  $P(N_2)$  de filmes dopados de a-Ge:H usando como fontes dopantes os gases de  $NH_3$  e  $N_2$ . Para fins comparativos estão também mostrados os correspondentes valores de  $\sigma_{RT}$  dos aos filmes intrínsecos, indicados por (i).

A figura 19 compara as medidas de  $\sigma_{RT}$  em função das pressões parciais de  $NH_3$  e  $N_2$  dos filmes dopados de a-Ge:H. Ambas séries de filmes foram crescidas segundo os mesmos parâmetros de deposição. Observa-se através da comparação, na faixa de pressões consideradas, uma maior mudança da  $\sigma_{RT}$  (3 ordens de

grandeza) nos filmes dopados usando gás  $\text{NH}_3$  em relação aos dopados usando  $\text{N}_2$  no reator<sup>[7]</sup>, onde a mudança foi de 2 ordens de grandeza.

Esta maior mudança da  $\sigma_{\text{RT}}$  deve-se basicamente ao efeito de superposição dos dois processos de condução. Como já vimos, um devido à condução nos estados estendidos, e o outro devido à condução por *hopping* nos estados localizados da cauda. Esta última afirmativa pode se atribuir ao aumento da DOS, conseqüentemente, há uma aproximação entre os estados localizados, provocando uma sobreposição apreciável entre suas funções de onda, facilitando o transporte dos elétrons entre estados localizados vizinhos.

No caso dos filmes dopados usando como gás dopante  $\text{N}_2$ , a menor mudança da  $\sigma_{\text{RT}}$  pode ser devida ao único processo de condução correspondente aos estados estendidos.

Takano et al.<sup>[9]</sup> observou a dependência  $T^{-1/4}$  na condutividade no escuro para filmes dopados de a-Ge, usando como gás dopante o  $\text{N}_2$ , crescidos num sistema *rf-sputtering*. Basicamente esta dependência é devida à alta densidade de defeitos presentes nestes filmes.

Drüsedau et al.<sup>[10],[47],[48]</sup>, usando uma câmara de deposição *dc-magnetron sputtering*, reportou uma mudança na  $\sigma_{\text{RT}}$  de 4 ordens de grandeza na faixa de pressões parciais de  $\text{N}_2$  (uma ordem de grandeza maior do que observado em nossos filmes). Além de não especificarem os processos de condução, existe a dúvida, nestas referências, de quanto desta mudança da  $\sigma_{\text{RT}}$  deve-se ao efeito próprio da dopagem. Eles apresentam os dados de  $E_g$  e  $E_{04}$ <sup>[10],[47]</sup> que diminuem significativamente na região de mudanças de  $\sigma_{\text{RT}}$ , na faixa considerada de pressões parciais de  $\text{N}_2$ .

É interessante também assinalar a influência nas propriedades de transporte de pequenas quantidades de nitrogênio na rede de a-Si:H. A respeito disso foram realizados trabalhos usando como gás dopante o  $\text{N}_2$ <sup>[49],[50],[51],[52]</sup>, onde observaram-se mudanças da  $\sigma_{\text{RT}}$  de 4 ordens de grandeza e mudanças de  $E_a$  de 0.9 a 0.5 eV.

Podemos dizer que o nitrogênio é menos dopante ativo na rede de a-Si:H que na rede de a-Ge:H. Esta limitação da dopagem do N na rede de a-Si:H pode ser explicada supondo um nível doador profundo ou uma baixa eficiência de dopagem na rede de a-Si:H.

## 5.3. Propriedades Ópticas

### 5.3.1. Absorção na região das bandas

A curva de absorção óptica  $\alpha(h\nu)$  dos semicondutores amorfos na região de absorção que envolve transições banda-banda, permite a determinação do *band-gap*  $E_g$ , descrita pela equação (18).

Nos filmes de a-Ge, os valores típicos de  $E_g$  estão em torno de 0.7 eV<sup>[44],[53]</sup>. Já no a-Ge:H o hidrogênio é quem controla a abertura do gap<sup>[54]</sup>, além de passivar as dangling bonds. Para nosso caso, os filmes intrínsecos de a-Ge:H,  $E_g$  é aproximadamente de 1.1 eV para uma concentração de hidrogênio em torno de 6%.

A través da tabela 3 e da figura 13, observamos que o gap óptico e  $E_{04}$  não apresentou mudança na série de filmes dopados na faixa considerada de P(NH<sub>3</sub>) consideradas, sendo de valor similar aos filmes intrínsecos, fornecendo-nos uma clara indicação de que nestes casos, é o hidrogênio quem controla a largura do *gap*.

Devido ao fato de que a série de filmes apresentam o mesmo *gap* e hidrogenação, concluímos que o conteúdo de nitrogênio presente na série dopada de filmes não afeta a largura do *gap*.

No caso dos nitretos de a-Ge<sup>[44]</sup> tem sido observados que a largura do gap começa aumentar para um conteúdo de nitrogênio  $\geq 10\%$  (Para o presente caso, o máximo  $C_N$  é  $\sim 1\%$ ). Para o caso estequiométrico do a-Ge:N<sub>x</sub><sup>[55]</sup>, os estudos estruturais mostram que a configuração local é similar ao caso  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, onde o átomo de Si é ligado tetraedricamente a átomos de N e o átomo de N ligado em forma planar a três átomos de Si.

### 5.3.2 Absorção na região das caudas.

Nesta região intermediária da absorção, o coeficiente de absorção depende exponencialmente da energia do fóton como :  $\alpha(h\nu) \sim \exp(h\nu / E_0)$ . A través e da figura 14 e da tabela 3, observamos que, à medida que aumentamos a P(NH<sub>3</sub>), incrementa-se a absorção na região de energias correspondentes às caudas, originando o aumento do parâmetro  $E_0$ . Ou seja, ocorre maior desordem da rede, e

conseqüentemente incrementa-se a densidade de estados localizados. Isto é concordante com os resultados de transporte, onde o processo de condução por *hopping* começa a ser cada vez mais importante na medida que se aumenta  $C_N$ .

Na figura 20 comparamos os valores de  $E_0$  em função das respectivas pressões parciais de duas séries de filmes dopados de a-Ge:H com nitrogênio usando  $NH_3$  e  $N_2$  como gases dopantes. Em ambas séries, o parâmetro  $E_0$  aumenta com o incremento das  $P(NH_3)$  e  $P(N_2)$ , conseqüentemente incrementa-se a desordem do material, sendo, a responsável por tais aumentos conteúdo de nitrogênio presente em ambas séries de filmes dopados.

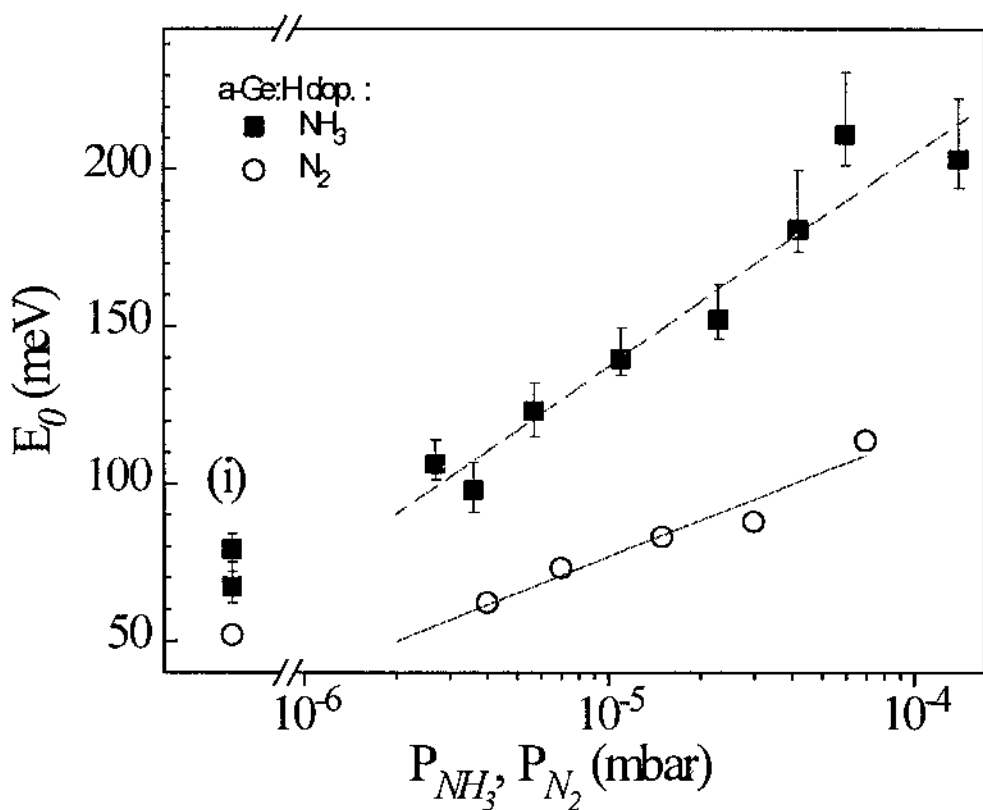


Fig. 20. Comportamento das energias de Urbach dos filmes dopados de a-Ge:H em função das pressões parciais de amônia e nitrogênio. Também estão mostrados, por (i), os valores correspondentes aos filmes não dopados.

Devemos assinalar que o material de partida do presente trabalho (intrínseco) tem alta  $E_0$  ( $\sim 70$  meV) e alta densidade de defeitos  $N_{D-J}$  ( $\sim 2.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ), quando comparado ao filme intrínseco da série de  $N_2$ , de  $E_0 \sim 52$  meV e  $N_{D-J} \sim 5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  correspondendo a um a-Ge:H de qualidade optoeletrônica [56] ( $N_D$  foi determinada pelo método de Jackson).

Observa-se, que para as mesmas  $P(\text{NH}_3)$  e  $P(\text{N}_2)$ , os filmes dopados com  $\text{NH}_3$  apresentam maiores valores de  $E_0$ , conseqüentemente maior desordem em relação aos filmes dopados com  $\text{N}_2$ . Para explicar estes fatos, muito qualitativamente, enfocaremos do ponto de vista da natureza do plasma usado nas deposições.

Na câmara de depósito, o plasma é formado de partículas carregadas e neutras (átomos, ions, moléculas, radicais, elétrons, etc) provenientes dos gases utilizados  $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{NH}_3$  e do alvo de c-Ge. Os mecanismos básicos são a excitação e relaxação e a ionização e recombinação. Os radicais da molécula de  $\text{NH}_3$  que podem formar-se no reator (mostra-se na tabela 4) são:  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NH}^+$  e  $\text{N}^+$ , sendo o radical  $\text{NH}_2^+$  mais provável de formar-se do que o radical  $\text{NH}^+$ .

Para sistemas diluídos (pressão parcial nos níveis da dopagem) nas mesmas pressões parciais de  $\text{N}_2$  e  $\text{NH}_3$ , o número de moléculas é o mesmo. Através da figura 15, observamos que o conteúdo de nitrogênio nos filmes crescidos com  $\text{NH}_3$  é ligeiramente maior por um fator 2 em relação aos filmes depositados com  $\text{N}_2$  na faixa de pressões consideradas, que nos indica que maior número de moléculas de  $\text{NH}_3$  dissociam-se com respeito ao  $\text{N}_2$ .

Dada a presença de radicais  $\text{NH}_2$  e  $\text{NH}$  no plasma do reator, estes podem ligar-se ao filme como saturadores das *dangling bonds*, sendo que estes radicais seriam os responsáveis pelo incremento adicional da desordem da rede.

Nos estudos de nitretos de a-Ge crescidos por *rf-sputtering* numa atmosfera de  $\text{Ar} + \text{NH}_3$ , foram observadas, nas medidas de infravermelho, as bandas associadas aos modos de vibração  $\text{NH}_2$  e  $\text{NH}$  [57],[58],[59]. Destes estudos de ligas de  $\text{a-Ge}_{1-X}\text{H:N}_X$  podemos inferir a presença de radicais  $\text{NH}_2$  e  $\text{NH}$  em nossos filmes, embora não fossem observadas as bandas associadas nas medidas de IR.

Mas, quando usamos gás  $\text{N}_2$ , a formação de tais radicais ( $\text{NH}_2$  e  $\text{NH}$ ) é menos provável, visto que em baixas pressões parciais de  $\text{N}_2$  (diluído), após a dissociação desta molécula, há pouca chance de ocorrer a ligação a um hidrogênio no plasma.

### 5.2.3. Absorção na região sub-gap

Um considerável incremento da absorção sub-gap é observado quando se incrementa o conteúdo de nitrogênio. Os dados de PDS indicam que este efeito é maior quando usamos  $\text{NH}_3$  como fonte dopante. Na tabela 3, mostramos o comportamento da densidade de defeitos ( $N_{D-G}$ ) que aumenta conforme se incrementa o conteúdo de nitrogênio. Embora que, para os filmes ligeiramente dopados ( $N^\circ :3, 4$ ), a  $N_{D-G}$  é similar a dos filmes intrínsecos.

Observa-se uma correlação entre o aumento da energia de Urbach e a densidade de defeitos para os filmes crescidos a  $P(\text{NH}_3) \geq 5.7 \times 10^{-6}$  mbar. A incorporação do N ligado trigonalmente, tetraedricamente ou formando radicais ( $\text{NH}$ ,  $\text{NH}_2$ ) causam um notável alargamento das caudas de Urbach. Portanto, novos *dangling bonds* são formados devido à quebra de ligações fracas de Ge-Ge, que se formam através do aumento da distorção das ligações<sup>[60]</sup>.

A alta densidade de defeitos, que apresentam os filmes fortemente dopados, é concordante com o resultado de transporte obtida destes (mecanismo de condução VRH, em baixas temperaturas).

### 5.2.4. Vibrações locais

Como já foi mencionado, o conteúdo de impurezas de nitrogênio ligado nas amostras é da ordem da faixa de dopagem, ou seja,  $C_N \sim 1\%$ . Como consequência disto, não foram observados os modos de vibração Ge-N e N-H dos espectros de transmissão IR da série dopada. As duas bandas de absorção relativos ao grupo Ge-H *stretching* (modos *bulk* e *surface* em torno de 1870 e 1970  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente) não mostraram, na faixa considerada do  $C_N$ , deslocamentos apreciáveis nas frequências de vibração.

## 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho estudamos, através dos resultados das medidas de condutividade, PDS, NIR-VIS e IR, os efeitos gerados ao dopar o a-Ge:H usando como fonte dopante a amônia.

As principais conclusões são:

Através dos resultados das medidas de transporte, conclui-se que, usando gás  $\text{NH}_3$  na câmara de deposição, se dopa ativamente os filmes de a-Ge:H. Em analogia ao mecanismo de dopagem em a-Si:H com outros elementos do grupo V da tabela periódica, afirma-se que o nitrogênio ligado na forma tetraédrica (forma substitutional) é o responsável pelas mudanças de  $\sigma_{RT}$  e  $E_a$ .

Através das medidas de condutividade no escuro, temos que, para o material intrínseco, há essencialmente domínio por condução através de estados estendidos. Para os filmes dopados, além da condução por estados estendidos a altas temperaturas, a condução por *hopping* predomina em baixas temperaturas.

Nossos filmes dopados de a-Ge:H apresentam uma maior mudança de  $\sigma_{RT}$  (três ordem de grandeza), com respeito apresentam aos filmes dopados de a-Ge:H usando  $\text{N}_2$  (duas ordens de grandeza).

Na faixa considerada de pressões parciais de amônia, os filmes de a-Ge:H não apresentam mudanças no gap e  $E_{04}$ , fato atribuído ao baixo conteúdo de nitrogênio nos filmes.

A desordem, nos filmes dopados de a-Ge:H, aumenta com o incremento da pressão parcial de amônia, fato atribuído ao efeito da dopagem e à incorporação de radicais  $\text{NH}$  e  $\text{NH}_2$  no filme. Quando comparados aos filmes dopados de a-Ge:H usando  $\text{N}_2$  como gás dopante, estes apresentam menor desordem, associada basicamente ao efeito da dopagem.

Nossos filmes apresentam maior conteúdo de nitrogênio, um fator  $\sim 2$ , comparados aos filmes dopados de a-Ge:H usando  $\text{N}_2$  como fonte dopante.

Diversos interesses existem para o futuro. Devido à largura do gap, o a-Ge:H é muito importante para a tecnologia de células solares e sensores. Outro fato, sendo que o N é um dopante pouco comum, estimularia pesquisas em outros materias.

Como perspectivas, estamos interessados em fazer estudos das medidas de condutividade: i) em baixa temperatura para uma melhor determinação dos

mecanismos de condução, ii) em altas temperaturas para observar se a curva de condutividade apresenta deslocamento. Tais deslocamentos têm sido reportados na literatura. A temperatura onde se produz o deslocamento é denominada temperatura de equilibração ( $T_E$ ), onde os valores de condutividade acima de  $T_E$  não dependem da história térmica do filme<sup>[61],[62]</sup>.

Também estamos interessados em fazer estudos de dopagem do a-Si:H com nitrogênio usando  $NH_3$  como gás dopante.



## REFERÊNCIAS

- [1] R.C. Chittick, J.H. Alexander, and H.F. Sterling, *J. Electrochemical Soc.*, 116, 77 (1969).
- [2] Lewis, A. J., Connell, G. A. N., Paul, W., Pawlik, J., and temkin, R. (1994) *AIP Conf. Proc.* 20, 27.
- [3] W.E. Spear and P.G. LeComber, *Solid State Commun.* 17, 1193 (1975)
- [4] Carlson, D.E. and Wronski, C.R., *Appl. Phys. Lett.* 28, 671 (1976)
- [5] R.A. Street, *Phys. Rev. Letters*, 49, 1187 (1982)
- [6] Mott N.F., *Adv. Phys.*, 16, 49, (1967)
- [7] A.R. Zanatta and I.Chambouleyron, *Phys. Rev. B* 46, 2119 (1992).
- [8] I.Chambouleyron and A.R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* 62, 58 (1992).
- [9] Y. Takano, T. Sato, N. Kitaoka and H. Ozaki, *J. Non-Cryst. Sol.* 55, 325 (1983)
- [10] T. Drüsedau, *J. Non-Cryst. Sol.* 137&138, 821 (1991)
- [11] M.S. Tyagi, in *Semiconductors Materials and Devices*, Ed. John Wiley&Sons, 1991.
- [12] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, in *Solid State Physics*, Ed. Dorothy Garbose Crane, 1976.
- [13] R. Zallen, *The physics of amorphous solids*, John Willey & Sons, Nova Iorque, 1983.
- [14] W.H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3841 (1932).
- [15] R.A. Street, in *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press (1991).
- [16] E.A. David, N. F. Mott: *Philos. Mag.* 22, 903 (1970).
- [17] P. Nagels, in *Amorphous Semiconductors*, Ed. M. Brodsky, *Topics in Applied Physics*, vol. 36, Springer, 1979.
- [18] H. Overhof and P. Thomas, *Electron Transport in Hydrogenated Amorphous semiconductors*, (Springer, Berlin, 1989).
- [19] Mott N.F., *Philos. Mag.* 19, 835 (1969).
- [20] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* 109, 1492 (1958).
- [21] A. Madan, M. P., *The Physics and Application os Amorphous Semiconductor*, (Academis Pres Inc., London, 1988).

- [22] V.Ambegaokar, B.I. Halperin, and J.S. Langer., Phys. Rev. B 4, 8, 2612 (1971).
- [23] H. Overhof: "Hopping Conductivity in Disordered Solids", in Festkörperprobleme (Advance in Solid State Physics), Vol.XVI, ed. by J. Treusch (Vieweg, Braunschweig 1976).
- [24] M. Stutzmann and R.A. Street, Phys. Rev. Lett. 54, 1836 (1985).
- [25] M. Stutzmann, Philos. Mag. Letters, B 53, L15 (1986).
- [26] M.J. Thompson, in The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I, ed. by J.D. Joannopoulos and G. Lucovsky, Topics in Applied Physics, Vol. 55, Springer, 1984.
- [27] B. Chapman, Glow Discharge Processes, John Willey & Sons, Nova Iorque, 1980.
- [28] M. Cardona, Phys. Stat. Sol.(b) 118, 463 (1983).
- [29] C.J. Fang, K.J. Gruntz, L. Ley and, M. Cardona, J. of Non-Cryst. Sol. 35&36, 255 (1980).
- [30] R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum. 16, 1214 (1983).
- [31] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Ancu, Phys. Stat. Sol. 15, 627 (1966).
- [32] H. Curtins and M. Favre, in "Amorphous Silicon and Related Materials", Ed. Hellmut Fritzsche, Vol. A (1988).
- [33] W.B. Jackson and N.M. Amer, Phys. Rev. B, Vol. 25, 8, 5559 (1982).
- [34] Y.M. Li and W. Paul, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 219, Ed. Madan, Hamakawa, Thompson, Taylor, LeComber (MRS, Pennsylvania, USA, 1991).
- [35] C. F. O. Graeff and M. Stutzmann, Philos. Mag. B, Vol. 69, 2, 387 (1994).
- [36] M.M. Mann, A. Hustrulid, and J.T. Tate, Phys. Rev., Vol. 58 (1940)
- [37] H. Gray : in Electrons and chemical bonding, Ed. W.A. Benjamin, Inc , 1964.
- [38] N.E. Bradbury, J. Chem. Phys. 2, 827 (1934).
- [39] H.W. Melville, Proc. Roy. Soc. (London) A152, 325 (1935).
- [40] A. Terenin, J. Chem. Phys. 3, 346 (1935).
- [41] M. Szwarc, Proc. Roy. Soc. (London) A198, 267 (1949).
- [42] S.N. Foner and R.L. Hudson, J. Chem. Phys. 29, 442 (1958).
- [43] R.N. Compton, J.A. Stockdale, and P.W. Reinhardt, Phys. Rev., Vol. 180,1 (1969).
- [44] A.R. Zanatta and I.Chambouleyron, Phys. Rev. B 48, 7, 4560 (1993).
- [45] P.G. Lecomber and W. Spear; in Amorphous Semiconductor, Ed. M. Brodsky, Topics in Applied Physics, Vol. 36, Springer (1979).

- [46] J.M. Marshall, R.A. Street, and M.J. Thompson, *Phys. Rev. B* 29, 2331 (1984).
- [47] T. Drüsedau, B. Schröder, H. Oeshsner, *Sol. Stat. Commum.*, Vol. 79, 10, 799 (1991).
- [48] T. Drüsedau, A. Annen, and B. Schröder, to appear in the *MRS Symp. Proc.*, Vol. xxx (1993).
- [49] T. Shimizu, M. Matsumoto, M. Yoshita, M. Iwami, A. Morimoto and M. Kumeda, *J. Non-Cryst. Sol.*, 137&138 (1991).
- [50] A. Morimoto, M. Matsumoto, M. Yoshita, M. Kumeda, and T. Shimmizu, *Appl. Phys. Lett.* 59 (17), 2130 (1991)
- [51] J.H. Zhou, K. Yamaguchi, Y. Yamamoto, and T. Shimizu, *J. Appl. Phys.*, 74 (8), 5086 (1993).
- [52] A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, *Braz. Journ. Phys.*, Vol. 24, 434 (1994).
- [53] R. Zanatta, tese de mestrado, IFGW-UNICAMP, 1991.
- [54] D. Adler, in *Semiconductors and Semimetals*, Ed. J.I. Pankove (Academic Press, New York, 1984), p. 291.
- [55] F. Boscherini, A. Filippini, S. Pascarelli, F. Evangelisti, S. Mobilio, F.C. Marques, and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* 39, 8364 (1989).
- [56] F.C. Marques and I. Chambouleyron, *Proc. 9th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, W. Paltz, G.T. Wrixon and, P. Helm; Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 1042 (1989).
- [57] F.C. Marques and I. Chambouleyron, *Proc. of the 1990 MRS. Fall Meeting*, Ed. P.D. Bristowe, J.E. Griffith, and Z. Lilienthal-Weber, Vol. 209, 555, 1991.
- [58] J. Vilcarromero and F.C. Marques, *J. Appl. Phys.* 76, 1, 615 (1994).
- [59] F. C. Marques, I. Chambouleyron and F. Evangelisti, *J. Non-Cryst. Solids*, 114, 561 (1989).
- [60] M. Stutzmann, *Philos. Mag. B*, Vol. 60, 4, 531 (1989).
- [61] M. Meaudre, R. Meaudre and C. Godet, *J. Phys.: Condens. Matter* 3, 833 (1991).
- [62] T. Drüsedau, D. Pang, E. Sauvain, P. Wickboldt, E.Z. Liu, J.H. Chen and W. Paul, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 297, 729 (1993).