

Este exemplar corresponde à redução final
da tese de doutorado defendida pelo
Johnny Vilcarromero López e aprovada
pela comissão julgadora.

13/07/98

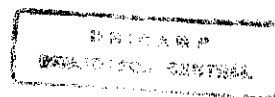
[Assinatura]

**LIGAS AMORFAS DE
GERMÂNIO-CARBONO E
GERMÂNIO-NITROGÊNIO
HIDROGENADOS**

Johnny Vilcarromero López

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

Campinas, Abril de 1998





**UNIVERSIDADE ESTADUAL
DE CAMPINAS (UNICAMP)
INSTITUTO DE FÍSICA
“GLEB WATAGHIN”
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA**

***LIGAS AMORFAS DE GERMÂNIO-CARBONO E
GERMÂNIO-NITROGÊNIOHIDROGENADOS***

Johnny Vilcarromero López

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

Membros da comissão julgadora:

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques (orientador) - IFGW/UNICAMP.

Profa. Dra. Inés Pereyra - Escola Politécnica da USP / USP.

Profa. Dra. Maria Cristina dos Santos – IFGW/UNICAMP.

Profa. Dra. Maria Cecília Barbosa Salvadori – IF/USP.

Prof. Dr. Richard Landers – IFGW/UNICAMP.

Instituto de Física "Gleb Wataghin"
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Secretaria de Pós-Graduação

CAIXA POSTAL 6165
CEP 13083-970 – Campinas-SP - Brasil
Tel: (019) 788-5305
Fax: (019) 289-2424

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE JOHNNY VILCARROMERO LÓPEZ APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 22/04/ 98.

COMISSÃO JULGADORA:



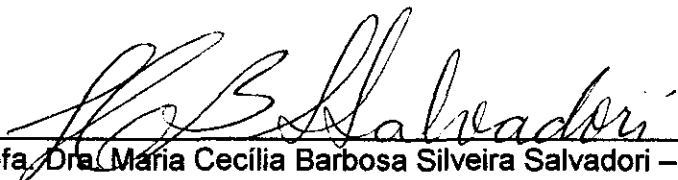
Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques (Orientador do Candidato) - IFGW/UNICAMP



Profa. Dra. Ines Pereyra – Escola Politécnica - USP



Profa. Dra. Maria Cristina dos Santos - IFGW/UNICAMP



Profa. Dra. Maria Cecília Barbosa Silveira Salvadori – IF/USP



Prof. Dr. Richard Landers – IFGW/UNICAMP

*Dedico esta tese à minha esposa
Ângela Cristina e ao meu filho
André Manuel.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Francisco das Chagas Marques pelo interesse e dedicação no desenvolvimento deste trabalho, por ter proporcionado condições para execução das atividades, e principalmente pela amizade no transcurso deste tempo.

Aos demais Profs. do Grupo Conversão Fotovoltáica: Ivan Chambouleyron, Fernando Alvarez, Leandro Tessler, David Comedi pelas discussões e críticas a respeito do trabalho.

Ao Prof. José Luis Morenza, chefe do grupo de Capas Finas do Departamento de Física Aplicada i Eletrônica da Universitat de Barcelona pela oportunidade de trabalhar no seu grupo. Aos professores, George Sardin e Jordi Andreu pela amizade e colaboração. Aos demais professores José Miguel Asensi, Joan Esteve, Adolf Canillas, José Luis Andujar, Cesar Ferrater, Mari Carmen Polo, Florencio Sánchez e aos colegas, Alcides Muñoz, David Peiro, Cristóbal Voz, José Roldan e Susana Gimeno pela amizade e por tornar grata a minha estadia em Barcelona.

Aos técnicos Tariq Jawharii e Lorenzo Calvo dos Serveis Científico-Tècnics da Universitat de Barcelona, pela amizade e apoio nas medidas de Raman e XPS, respectivamente.

Aos amigos e colegas do grupo: Fabio Fajardo, Marcelo Mulato, Maurício Moraes Jr., Rodrigo Lacerda, Ricardo Campomanes, A. Ricardo Zanatta, Carlos Graeff, pela amizade, ajuda, e discussões. A Carla Bittencourt, Nelson Vitoria, Francoiese Toledo Reis, Fabio Dondeio, A. Carola Ibiñez pela amizade.

Ao Prof. Celso U. Davanzo do Instituto de Química e técnicos, pela utilização dos espectrofotômetros de infravermelho. Ao prof. F. Lazaro Freire Jr. pelas medidas de RBS e Erda.

Aos técnicos do Laboratório de Conversão Fotovoltáica: Maria Izabel e Carlos Piacenti. À Cláudia pelos trabalhos de secretaria.

Aos meus colegas, Jorge Urdanivia, Armando Garcia, Julio Espinoza, Fernando Cuevas, e toda a turma da UNI pela amizade e companheirismo durante a nossa estadia no Brasil.

Ao CNPq, Capes, Fapesp, e Faep pelo auxílio financeiro no decorrer do trabalho. Ao AECI do governo Espanhol pelo apoio durante minha estadia em Barcelona.

Ao meus pais, irmãos e a toda minha família por todo o apoio e todos aqueles que de alguma forma colaboraram para minha formação acadêmica e na execução da tese.

Muito Obrigado.

RESUMO

Neste trabalho apresentamos o desenvolvimento e o estudo das propriedades optoeletrônicas, estruturais e termomecânicas das ligas amorfas de germânio-carbono e germânio-nitrogênio hidrogenadas preparadas pela técnica de rf-sputtering reativo. As ligas de germânio-carbono ($a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) foram preparadas em toda a faixa de conteúdo de carbono, isto é de $0 < x < 1$. Para a obtenção destes filmes foram utilizadas as mesmas condições de deposição que são utilizadas para o depositar filmes de $a\text{-Ge:H}$ com boas propriedades optoeletrônicas. Em relação aos filmes de germânio-nitrogênio conseguimos preparar filmes com até 35 at.% de nitrogênio.

As ligações presentes e suas propriedades foram caracterizadas usando transmissão no infravermelho, micro-Raman e Espectroscopia de foto-elétrons (XPS). Os espectros de infravermelho evidenciam que o carbono está presente nas duas hibridizações sp^3 e sp^2 . Medidas de XPS mostram um chemical shift da banda de caroço 3d do Ge para energias maiores enquanto o conteúdo de carbono aumenta. Por outro lado, a banda associada com ao nível de caroço 1s do C apresenta um dubleto associado às ligações C-Ge e C-C. Os dados da espectroscopia Raman foram analisados em uma ampla faixa de frequências Stokes scattering para as diferentes concentrações destas ligas.

A tendência observada no comportamento da banda proibida óptica, absorção no infravermelho, condutividade no escuro e o stress intrínseco como função do conteúdo de carbono, sugerem que as propriedades destes filmes tem três regiões de comportamento com o conteúdo de carbono. A primeira com conteúdos de carbono baixos ($x < 0.2$) são principalmente controlados pela incorporação de carbono em hibridização sp^3 . Estes filmes tem boas propriedades optoeletrônicas e estruturais. Para conteúdo de carbono variando entre $0.2 < x < 0.6$, as propriedades destes filmes começam a ser determinadas pela concentração de sítios de carbono com hibridização sp^2 . A terceira região, $x > 0.6$, apresenta propriedades dominadas pela matriz de carbono, com altas concentrações de estados grafiticos.

A banda proibida óptica foi variada de 1 até 3 eV no caso do germânio nitrogênio utilizando a voltagem de autopolarização como único parâmetro variado. Estudos com espectroscopia de transmissão no infravermelho apresentam efeitos de indução em torno da ligação Ge-H stretching. Também foi determinado que a constante de proporcionalidade para determinar o conteúdo de nitrogênio ligado ao hidrogênio usando a área integrada da banda Ge-N stretching é de $K = 9.45 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$.

ABSTRACT

This work reports the development and the study of the optoelectronic, structural and thermomechanical properties of hydrogenated amorphous germanium-carbon and germanium-nitrogen alloys prepared by the rf-reactive sputtering technique. The germanium-carbon ($a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$) alloys have been prepared with carbon content in the 0-100 at.% range under the same deposition conditions used to obtain $a\text{-Ge:H}$ films with good optoelectronic properties. The germanium-nitrogen films were prepared with nitrogen content up to 35 at.%.

The bonding properties were characterized by Fourier transform infrared (FTIR), micro-Raman and x-ray photoelectron (XPS) spectroscopies. The infrared spectra revealed that the carbon is bonded in both sp^3 and sp^2 configurations. XPS measurements show a chemical shift of the binding energy of the Ge 3d core electrons toward high energies as the carbon content increases, while the corresponding line-width remains almost constant. On the other hand, the peak associated with the C 1s orbital displays a doublet related to the C-Ge and C-C bonds. The Raman spectroscopy data were analyzed over a wide frequency range of the Stokes scattering for different alloy compositions.

The trends of the optical gap, infrared absorption, dark conductivity and mechanical stress as a function of the carbon content show three range of carbon content with different properties. The properties of samples with low carbon concentration ($x < 0.2$) are mainly controlled by the concentration of sp^3 - hybridized carbon. These films have good optoelectronic and structural properties. For carbon content in the $0.2 < x < 0.6$ range, sp^2 and sp^3 carbon sites control the properties of the films. Finally, samples with carbon content $x > 0.6$ are mainly controlled by graphitic carbon states.

The band gap of germanium-nitrogen alloys could be tailored from 1 eV to 3 eV range by changing only the bias voltage. The study of the infrared spectra reveals an induction effect in the neighborhood of the Ge-H stretching bond. Also, it was determined the proportionality constant between nitrogen content and the integrated absorption of the Ge-N stretching mode in $K = 9.45 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$.

ÍNDICE

Capítulo 1	
Introdução	1
Capítulo 2	
Semicondutores Amorfos.....	3
Introdução	3
Métodos de preparação de semicondutores amorfos.....	4
Motivação.....	5
Ligas Amorfás de germânio-carbono	7
Ligas Amorfás de germânio-nitrogênio	8
Capítulo 3	
Técnicas de deposição e caracterização das amostras	
Método de preparação das amostras.....	9
Técnicas de caracterização:.....	12
Composição e morfologia dos filmes	12
Espectroscopia de Raios-X.....	13
Rutherford Back-Scattering (RBS).	14
Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA).....	16
Electron Spectrometry for Chemical Analysis (ESCA)	16
Nuclear Reaction Analysis (NRA).....	17
Propriedades Opto-eletrônicas.....	18
Espectroscopia UV-Vísivel-NIR	18
Espectroscopia de foto-deflexão (PDS)	20
Medidas de condutividade dc no escuro como função da temperatura	22
Propriedades Estruturais.....	23
Espectroscopia de transmissão no infravermelho	23
Espectroscopia de espalhamento Raman.....	27
X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).....	29
Medidas de efusão térmica do hidrogênio (TDS).....	30
Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS).....	32
Propriedades Termomecânicas	33
Medidas de stress e constantes termomecânicas.....	33
Medidas de nanodureza.....	36
Capítulo 4	
Ligas amorfás de germânio-carbono hidrogenadas.....	38
Preparação das amostras	39
Análise da composição e morfologia das ligas	39
Medidas de espectroscopia de difração de raios-X e SIMS	43
Discussão.....	44
Propriedades Ópticas	45
medidas das constantes ópticas.....	46
medidas de PDS.....	48
discussões.....	50

Propriedades Elétricas.....	50
discussões	53
Propriedades Estruturais	54
medidas de transmissão no infravermelho	54
medidas de evolução do hidrogênio.....	59
medidas de espalhamento Raman.....	61
medidas de espectroscopia de fóto-elétrons (XPS)	62
discussões	67
Propriedades Termomecânicas.....	70
medidas de stress intrínseco	70
medidas de nano-dureza.....	71
medidas de constantes termomecânicas	72
discussões	73
Capítulo 5	
Ligas amorfas de germânio-nitrogênio hidrogenadas.....	74
Preparação das amostras	74
Resultados	75
Discussões	81
Capítulo 6	
Conclusões e perspectivas.....	82
Capítulo 7	
Referências Bibliográficas	85

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Muitas das pesquisas em materiais para dispositivos de micro-eletrônica estão relacionadas aos elementos da coluna IV, tais como silício, carbono e germânio [1]. O silício cristalino e suas ligas, tais como SiGe e SiC, possuem muitas aplicações tecnológicas [2-4]. No caso do carbono, as aplicações deste material estão relacionadas com suas propriedades termomecânicas, tais como dureza, ser quimicamente inerte, etc [5,6]. No caso do germânio, este possui potenciais aplicações em dispositivos que trabalhem no infravermelho devido à sua pequena banda proibida óptica [7].

Do ponto de vista dos materiais amorfos, os elementos da coluna IV também são muito estudados, além de possuir várias aplicações comerciais [8,9]. A vantagem de utilizar materiais amorfos em algumas aplicações está no fato de que estes podem ser preparados em grandes áreas e em qualquer formato, além de utilizar tecnologias baratas na sua preparação. Entre os materiais amorfos, o silício amorfo hidrogenado tem sido muito estudado e possui várias aplicações, como dispositivos fotovoltaicos, transistores de efeito de campo, fotodetectores, telas planas, etc [8]. O carbono amorfo também é outro elemento muito estudado e têm o mesmo interesse que o material cristalino, tipo diamante [10]. No entanto, o germânio amorfo hidrogenado (a-Ge:H) e ligas baseadas nele têm recebido pouca atenção. Recentemente, progressos na obtenção do germânio amorfo com qualidade opto-eletrônica [11-13] têm aumentado o interesse neste material. Desta forma, múltiplos estudos estão sendo desenvolvidos, desde as propriedades a nível de dopagem [12,14-19], utilizando tanto elementos da coluna III como da coluna V, até estudos com ligas, utilizando elementos tais como, nitrogênio, carbono e estanho [20-23].

O estudo do germânio amorfo e suas ligas é um trabalho que o grupo de conversão fotovoltaica da Unicamp vem desenvolvendo há vários anos. Assim, o grupo possui uma boa experiência na preparação e no estudo destes materiais. Muitos estudos são desenvolvidos no grupo, enquanto alguns outros são realizados em forma de colaborações, que por sua vez, nos permitem melhorar a abordagem destes. Neste sentido, parte dos estudos apresentados nesta tese foi realizada no grupo de *Capas Finas do*

Departamento de Física Aplicada i Eletrônica da Universitat de Barcelona, como parte do programa de doutorado no país com estagio no exterior (PDEE) da CAPES. Além disto, algumas medidas foram realizadas em colaboração com o Prof. Fernando Lázaro Freire Jr. da PUC do Rio de Janeiro.

O objetivo do presente trabalho de tese foi desenvolver e estudar as propriedades das ligas amorfas hidrogenadas de germânio-carbono ($a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) e germânio-nitrogênio ($a\text{-Ge}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$). Caso particular refere-se ao estudo do carbono nas ligas de germânio-carbono a fim de conhecer as influências deste nas propriedades da matriz do germânio. No caso das ligas de germânio-nitrogênio, o objetivo foi a obtenção de ligas com conteúdos de nitrogênio variando de zero à valores próximos do estequiométrico.

O manuscrito da tese é dividido em vários capítulos. Assim, o capítulo 2 apresenta uma breve descrição de semicondutores amorfos, como também as diferentes técnicas utilizadas para a sua preparação. Também aborda brevemente o que tem sido publicado na literatura sobre as ligas de germânio-carbono e germânio-nitrogênio, além de mostrar os problemas no estudo destas ligas.

As ligas de germânio-carbono e germânio-nitrogênio foram preparadas pela técnica de *rf-co-reactive sputtering* e *reactive sputtering*, respectivamente. Uma descrição de como foram preparadas será apresentada no capítulo 3. Neste capítulo, também abordaremos as técnicas espectroscópicas que foram utilizadas para o estudo das diferentes propriedades das ligas, e uma breve descrição de cada uma delas.

O capítulo 4 será dedicado à abordagem das ligas de germânio-carbono do ponto de vista do estudo de suas propriedades. Descreveremos também o efeito do carbono e hidrogênio nas propriedades estruturais e opto-eletrônicas da matriz do germânio. Além disso, será apresentada uma discussão das propriedades termomecânicas desta liga.

O capítulo 5 abordará o estudo realizado na liga de germânio-nitrogênio. O estudo das propriedades foi desenvolvido utilizando-se diferentes técnicas espectroscópicas, a fim de obter informação sobre as propriedades opto-electrônicas, estruturais e termomecânicas.

Por último, no capítulo 6, faremos as conclusões gerais e perspectivas referentes ao trabalho.

CAPÍTULO 2

Semicondutores Amorfos

INTRODUÇÃO

Não é possível o estudo dos materiais amorfos sob o ponto de vista teórico, da mesma maneira que acontece com os materiais cristalinos, porque os amorfos não mantêm uma estrutura periódica de longo alcance. Além disso, se ocorre alguma destruição da simetria translacional (ou ordem de longo alcance), o número de parâmetros necessários para uma descrição satisfatória do sistema é incrementado. No entanto, estes materiais possuem uma característica que pode ser aproveitada, conhecida como simetria de curto alcance. Isto nos permite pensar que eles mantêm certas características não muito diferentes dos materiais cristalinos.

Dentro de um sólido amorfo somente a estrutura molecular local é mantida em relação à forma cristalina do mesmo material. Além disso, em muitos casos a conservação da ordem de curto alcance é somente satisfeita no sentido qualitativo topológico, como distância média dos primeiros vizinhos e o número de coordenação.

Na figura 2.1, mostramos esquematicamente a diferença entre uma rede cristalina e amorfa. Os semicondutores amorfos podem ser separados de acordo com seu número de coordenação, isto é, materiais de coordenação dois (calcogenetos) como por exemplo S, Se, Te, etc., ou materiais de coordenação quatro ou tetraédrica, tais como C, Si, Ge e as ligas relacionadas [8,9].

O estudo de materiais amorfos vem desenvolvendo-se por muitos anos, especialmente sobre o silício amorfo e suas ligas. No entanto, muitos efeitos ainda não estão esclarecidos, tais como o efeito Stabler-Wronski [8,9]. No caso de estudos sobre ligas amorfas, existe uma abundante literatura principalmente sobre as ligas baseadas no

silício, tais como SiGe ou SiC. Entretanto, temas como o efeito do carbono e a influência do hidrogênio nestas ligas ainda estão em aberto. No caso do germânio e suas ligas, material que possui boas perspectivas de aplicações tecnológicas, os estudos sobre eles estão começando a ser realizados. Neste sentido, maiores estudos são necessários a fim de obter relações entre as diferentes propriedades das ligas para tentar entender qual é o papel de cada elemento que a constitui.

A seguir, mostraremos as diferentes técnicas utilizadas na preparação de filmes finos amorfos. Depois, será abordado brevemente o que tem sido publicado sobre as ligas de germânio-carbono e germânio-nitrogênio que são os materiais estudados nesta tese.

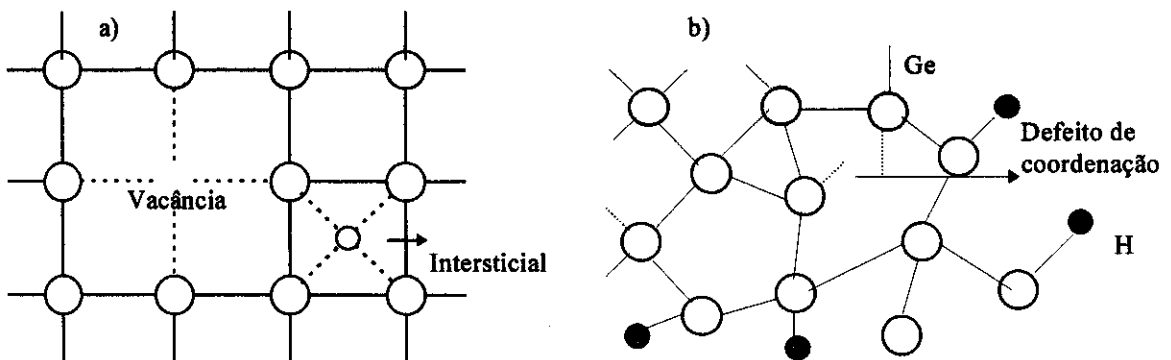


Figura 2.1 Representação esquemática bidimensional de uma rede a) cristalina, b) amorfa. Diferentes tipos de ligações químicas e defeitos são também representados na figura..

Métodos de Preparação de Semicondutores Amorfos

Existem diferentes métodos de preparação para os filmes finos amorfos. Dependendo do material e quais propriedades deseja-se dele, utiliza-se uma determinada técnica. Entre as técnicas mais populares e mais importantes que existem, temos [8,9]:

- a) evaporação;
- b) *Glow discharge*;
- c) Evaporação catódica (*Sputtering*);
- d) Deposição em fase química (CVD).

No caso da preparação do silício amorfo, a melhor técnica empregada é conhecida como *glow-discharge* também chamada de *plasma enhanced vapour deposition* (PECVD) [8,9]. No caso do germânio, obtém-se um bom material utilizando-se *glow discharge* ou

sputtering [9,11,13]. Esta última técnica tem muitas variações dependendo do tipo de descarga luminescente, utilizando uma fonte dc, rf, (rádio frequência) ou *magnetron*, ou se é utilizado gases, é do tipo reativo, e por último uma mistura do alvo, é do tipo *co-sputtering*. Para esta tese foram preparadas amostras utilizando-se uma combinação destas, chamada *rf-reactive sputtering* e *rf-reactive co-sputtering*.

No capítulo seguinte, será realizada uma descrição melhor da técnica de *sputtering*, que foi empregada na preparação das nossas amostras. No entanto, aqui descreveremos brevemente o que é *sputtering*. Este é o fenômeno pelo qual o material é removido, predominantemente na forma atômica, através do bombardeamento de um alvo por meio de íons de alta energia. Uma das maneiras mais convenientes de se obter estes átomos energéticos é formar íons através de uma descarga luminescente e acelerá-los por um campo elétrico em direção ao alvo (no nosso caso foi usado uma fonte de rádio frequência). Vários fenômenos podem ocorrer com estes íons, mas no que se refere ao fenômeno de *sputtering*, é importante que os íons através de colisões com o alvo, ejetem átomos do material no alvo.

A seguir, abordaremos o que tem sido publicado sobre as ligas de germânio-carbono e germânio-nitrogênio, como também alguns dos problemas existentes nestas ligas.

MOTIVAÇÃO

Nos últimos anos tem aumentado o interesse na preparação de ligas cristalinas binárias e ternárias com os elementos da coluna IV (silício, carbono e germânio), principalmente para a indústria de engenharia de banda proibida. Um exemplo típico é a utilização da liga ternária SiGeC como diodo semiconductor trabalhando em 1.3 nm [24]. Um dos problemas na preparação de ligas com elementos da coluna IV é a baixa solubilidade que eles possuem com os elementos da mesma coluna [25-27]. Assim, temos por exemplo, que carbono na rede do germânio em concentrações maiores que 10^8 cm^{-3} , torna-se termodinamicamente instável [28]. No entanto, ligas cristalinas baseadas no silício, tais como o SiGe e SiC, têm sido preparadas e amplamente estudadas, além de possuir várias aplicações tecnológicas [2-4].

A liga cristalina SiC tem sido sintetizada na fase estequiométrica de duas formas α (hexagonal) e β (cúbica), além de diversas fases policristalinas [29]. Atualmente, grandes esforços estão sendo empregados na preparação de ligas não estequiométricas com

conteúdos de carbono variáveis, obtendo-se no momento até 20 at.% de carbono incorporado[4,30-31]. No que se refere ao SiGe, existe o interesse em utilizar esta liga com uma banda proibida próxima do infravermelho, que é possível através da introdução de grandes quantidades de germânio na liga [3,32-33]. Porém, devido ao fato do parâmetro da rede do germânio ser maior do que do silício, o crescimento da liga binária com altos teores de germânio é um inconveniente para a indústria de dispositivos baseadas no silício. Neste sentido, a fim de melhorar a relação entre eles, o carbono torna-se um elemento viável pois tem um parâmetro de rede menor que o do germânio. Assim, o carbono atua como um redutor de parâmetro de rede da liga cristalina ternária SiGeC. Desta forma, obtém-se um material com boas propriedades do SiGe e com um parâmetro de rede adequado para o silício [34-48].

No que se refere às ligas cristalinas baseadas no germânio, têm-se poucos estudos. Por exemplo, a liga estequiométrica de GeC não foi sintetizada e somente algumas fases policristalinas têm sido preparadas [49], diferentemente do caso do SiC como observado acima. No entanto, nos últimos anos tem aumentado o esforço na obtenção da liga cristalina de GeC utilizando técnicas refinadas de crescimento de filmes finos, tais como *Chemical Vapour deposition* (CVD) e *Molecular beam epitaxial* (MBE). Atualmente, têm sido preparadas ligas cristalinas não estequiométricas com conteúdos de carbono de até 10 at.% [50-61].

Do ponto de vista dos semicondutores amorfos, o silício e o carbono são os materiais mais estudados e com maior aplicação tecnológica [8-10]. Ligas baseadas nestes materiais, tais como $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$, $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, têm sido amplamente estudadas [62-64]. Mas, o estudo referente ao germânio amorfo hidrogenado ($a\text{-Ge:H}$) e ligas baseadas no Ge, tem recebido pouca atenção. Recentemente, progressos na obtenção do germânio amorfo com qualidade eletrônica [11-13] têm aumentado o interesse neste material. Desta forma, têm sido desenvolvido diversos estudos sobre este material [12,14-23].

O grupo de conversão fotovoltaica da Unicamp vem estudando o germânio amorfo há vários anos ao ponto de conseguir um material de boa qualidade, no nível do estado-da-arte [11,12]. A partir daí, diversos estudos foram desenvolvidos e várias teses preparadas [65-74]. Os trabalhos envolvem tanto os efeitos a nível de dopagem, utilizando tanto elementos da coluna III como da coluna V da coluna periódica [12,14-19,65,67,69,71-74], quanto as ligas com o nitrogênio, o silício e o estanho [20-23,65,66,68,70-71]. Desta forma, o estudo das ligas amorfas de germânio-carbono e germânio-nitrogênio é um caminho natural dentro do grupo.

Ligas amorfas de germânio-carbono

Na literatura existem alguns trabalhos em germânio-carbono, como o trabalho pioneiro de Anderson [75]. Esta liga tem sido sintetizada com hidrogênio ou sem hidrogênio por várias técnicas de deposição de filmes finos. Normalmente, as propriedades das amostras não hidrogenadas têm apresentado resultados piores que os seus equivalentes hidrogenados. Na deposição destes filmes, tem sido utilizado, como fontes de carbono, elementos gasosos (tais como: metano, etano, butano e algumas misturas poliméricas) e fontes sólidas, neste caso o grafite. As técnicas de deposição utilizadas na preparação destas ligas são: *radiolysis mixtures* [76,77], *chemical vapour deposition* (CVD) [78-82]; *activated reactive evaporation* (ARE) [83,84]; *glow discharge* [75,85-87]; *three-electrode reactor* [88-97]; *rf-sputtering* [98-108]; *rf-magnetron sputtering* [109-119]; e *laser ablation* [120,121]. Algumas amostras de $(\text{SiC})_x\text{Ge}_{1-x}:\text{H}$ [122]; super-redes de a-SiC:H/a-GeC:H [123]; e liga amorfa ternária C-Si-Ge [124] também foram preparadas. No entanto, estudos sistemáticos sobre esta liga não têm sido reportados.

Em alguns estudos realizados na liga de germânio-carbono é introduzido germânio na matriz de carbono, tipo polimérica [76-82] ou *diamond-like* [117]. Por outro lado, o caso inverso também tem sido reportado, isto é, estudos com a introdução de carbono na matriz de germânio. Neste último caso, no entanto, o material de germânio normalmente utilizado é de baixa qualidade optoeletrônica [109-116,118,119]. O trabalho mais extensivo neste material foi reportado por Drusedau e colaboradores [110], as amostras preparadas utilizam o germânio como matriz para a incorporação de carbono. Mas o material de germânio utilizado não tem uma boa energia de ativação (0.43 eV), sendo que um bom material de germânio tem um valor de aproximadamente 0.5 eV.

O carbono, por outro lado, possui a capacidade de se “hibridizar” em diferentes formas. Os mais comuns são os estados sp^3 (tipo diamante) e sp^2 (tipo grafite). Na literatura é bem conhecido que os estados π do carbono são um limitante para obtenção de ligas de a-C:H e a-SiC:H com boas propriedades. Desta forma, um estudo sobre as influências do carbono nas propriedades estruturais, optoeletrônicas e termomecânicas da rede do germânio torna-se importante, a fim de melhorar a nossa compreensão sobre as propriedades físicas dos átomos de carbono em materiais amorfos.

O objetivo deste trabalho é estudar a influência do carbono nas diferentes propriedades da matriz de germânio. Para isto, foram utilizadas as condições de deposição onde é obtido um bom germânio por *rf-sputtering*, isto é energia de ativação de 0.5 eV, densidade de estados da ordem de 10^{16} cm^{-3} , energia de Urbach de 60 meV.

Ligas amorfas de germânio-nitrogênio

As ligas de germânio-nitrogênio vêm sendo estudadas há vários anos no grupo de conversão fotovoltaica da Unicamp. O grupo tem realizado diversos trabalhos sobre esta liga e várias teses têm utilizado esta liga como tema de trabalho [12,14-16,23,65-74,124-134]. Além do grupo de conversão fotovoltaica, encontram-se na literatura trabalhos realizados em ligas preparadas por *glow-discharge* [135-137] ou *sputtering* [138-149], entre outras técnicas [150-153]. A liga estequiométrica foi obtida utilizando-se a técnica de CVD [154-158]. No entanto, uma variação contínua do conteúdo de nitrogênio na liga de $a\text{-Ge}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ desde níveis de dopagem até o estequiométrico, não foi conseguida. Diferentemente da liga de $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ que pode ser variada até níveis de conteúdo de nitrogênio sobre-estequiométricos [159].

No caso da utilização do nitrogênio no preparo das ligas, várias aplicações são possíveis. Dependendo da concentração de nitrogênio nas ligas, pode-se obter uma variação ampla da banda proibida, desde 1 eV até 3.5 eV [12,14-16,23,65-74,124-134]. Com esta característica, várias aplicações são possíveis como: i) camadas isolantes para transistores de efeito de campo em materiais com alto teor de nitrogênio; ii) camada ativa em dispositivos eletrônicos, iii) camada antirefletora em células solares, detetores, etc.

CAPÍTULO 3

Técnicas de deposição e caracterização das amostras

MÉTODO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A técnica que utilizamos para a preparação das ligas de germânio-carbono e germânio-nitrogênio é conhecida como *rf-sputtering*. Esta técnica tem sido utilizada pelo grupo de conversão fotovoltaica da Unicamp há um bom tempo. O equipamento utilizado é um aparelho comercial da *Leybold-Heraeus* modelo Z400, que sofreu algumas modificações para melhor atender aos interesses do grupo. A seguir, será mostrada uma breve descrição desta técnica de crescimento de filmes finos.

Rf-Sputtering

O método *rf-sputtering* pode ser usado para depositar tanto filmes condutores quanto isolantes. Sua voltagem alternada (rádio-freqüência) evita a concentração de cargas no alvo, o que ocorre com *dc-sputtering* (outro método de crescimento de materiais) impedindo a continuação do processo. O *rf-sputtering* pode ser subdividido em duas formas com as seguintes características [8,9,160-162]:

a) *rf-reactive sputtering*

Uma importante característica da técnica de *sputtering* é que pode ser utilizada, além do gás *sputtering* (Ar), outros gases, tais como H₂, N₂, ou NH₃. Estes gases

adicionais podem reagir quimicamente com os átomos ejetados do alvo e eventualmente serem incorporados no processo de crescimento de filmes semicondutores. Esta variação da *sputter-deposition* é conhecida como *reactive sputtering* [9,160,162] e foi utilizada na deposição das ligas de germânio-nitrogênio.

b) *rf-reactive co-sputtering*

Além da incorporação de gases reativos na câmara de deposição, pode-se variar a composição do alvo introduzindo pequenos pedaços de outro material. Denominamos esta técnica de *co-sputtering*. Esta técnica é muito vantajosa para dopagem e para preparação das ligas, pois é utilizado material sólido no lugar de gases, tais como diborana ou silana, que em algumas vezes são muito perigosos [8,9,161]. Esta técnica foi utilizada na preparação das ligas de germânio-carbono.

Um diagrama esquemático do sistema de *rf-sputtering* utilizado é mostrado na figura 3.1. Neste sistema, é utilizada uma fonte de rádio-freqüência de 13.56 Mhz. e a distância entre os eletrodos é de aproximadamente 4 cm. A câmara de deposição onde são colocadas as amostras é de alto vácuo, atingindo pressões inferiores a 10^{-6} mbar (com uma bomba turbo-molecular auxiliada por uma bomba mecânica).

A seguir, mostraremos os alvos e atmosfera utilizados na preparação das ligas:

a) Para as ligas de germânio-nitrogênio foi utilizado um alvo de germânio de alta pureza (99,999%) de 3" ou 2" de diâmetro. As amostras foram preparadas em dois tipos de atmosferas: a) argônio + amônia e b) argônio + nitrogênio + hidrogênio ou deutério (todos estes gases com alta pureza, de 99.999 %).

b) Para as ligas de germânio-carbono, foi utilizado um alvo composto de germânio (ou grafite) com pequenos pedaços de grafite (ou germânio) distribuídos homogeneamente na superfície do germânio (ou grafite). O primeiro foi usado para conteúdos de carbono de até 10 at.% e o segundo composto para conteúdos de carbono entre 10 at.% e 100 at.%.

No crescimento de filmes finos por *rf sputtering* existem diferentes parâmetros que podem ser mudados e que determinam fortemente as propriedades dos materiais. Entre os principais podemos mencionar:

- i) Temperatura de crescimento do substrato.
- ii) Variação do Bias (está relacionado a potência do plasma).
- iii) Pressão total na câmara.
- iv) Pressão relativa dos gases na câmara.

v) Tamanho do alvo.

vi) Distância entre os eletrodos, etc.

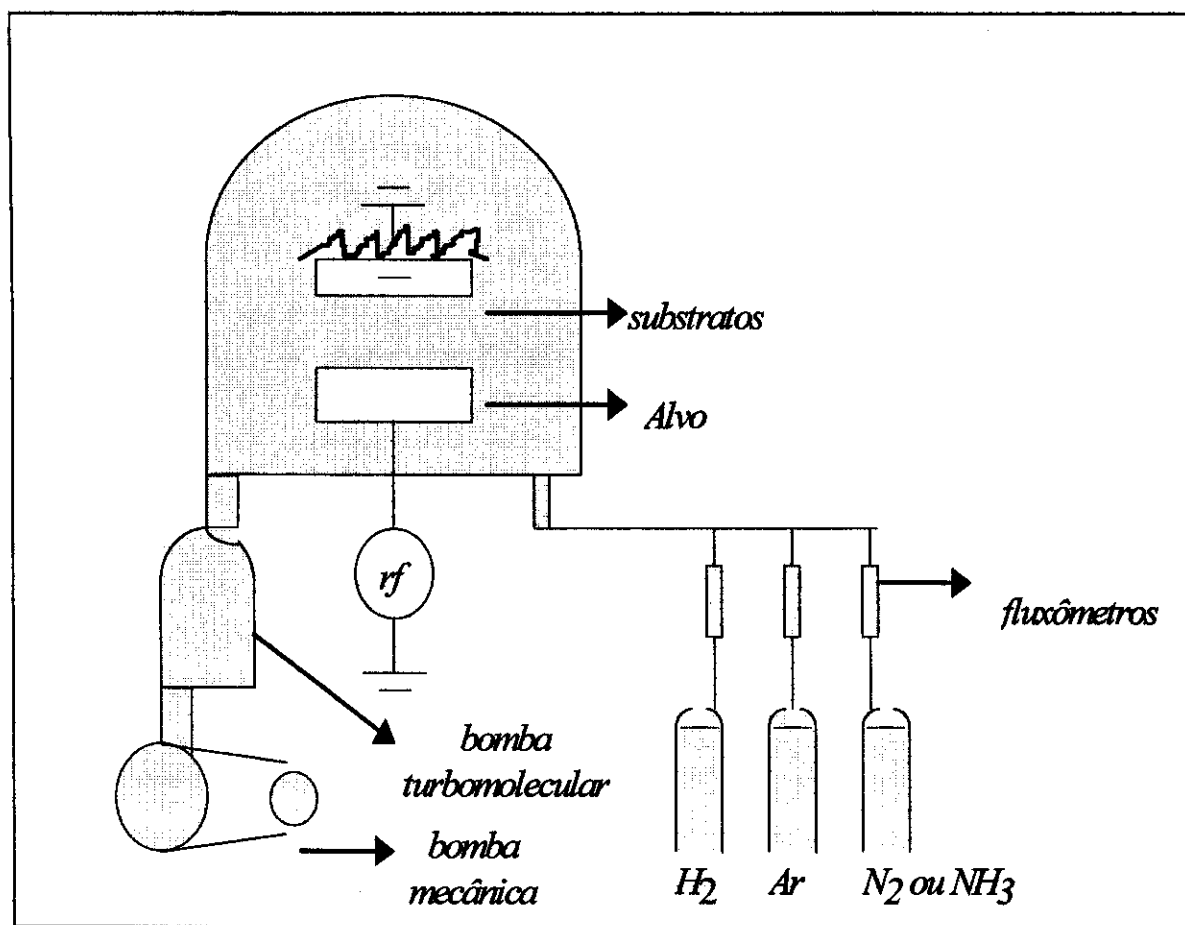


Figura 3.1 Representação esquemática do sistema de rf-sputtering utilizado na preparação dos filmes estudados.

Cada um destes parâmetros influencia de maneira diferente, com maior ou menor intensidade, as diversas propriedades dos filmes. Assim, foram utilizados vários métodos na preparação das amostras, os quais descreveremos a seguir:

a) No caso do germânio-nitrogênio foram variados os diferentes parâmetros principais, um a um, a fim de obter a maior variação da banda proibida óptica nestas ligas. No capítulo 5, apresentaremos uma discussão a respeito.

b) Em relação ao germânio-carbono utilizamos as condições de deposição para obter um bom a-Ge:H desenvolvidas no grupo de conversão fotovoltaica da Unicamp [11,12]. Estas condições são: i) temperatura do substrato 230 °C; ii) pressão total na câmara 14.7×10^{-3} mbar; iii) fluxo do hidrogênio de 14 sccm; iv) voltagem de

autopolarização (bias) de 640 V. O único parâmetro variado foi a razão das áreas de germânio e carbono presentes no alvo, a fim de obter concentrações variáveis de carbono.

Uma vez obtidas as amostras, foram realizados diferentes estudos que envolvem várias técnicas espectroscópicas, para obter-se a maior informação possível do material estudado.

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste trabalho, não foi possível realizar todas as caracterizações descritas abaixo em todas as amostras preparadas devido a diferentes problemas, como por exemplo a disponibilidade de equipamentos. No entanto, tentou-se obter o máximo de informações possíveis utilizando-se a maior quantidade de amostras.

O próximo item apresenta uma breve descrição das técnicas utilizadas na caracterização das ligas preparadas. Para uma melhor revisão destas, pode-se consultar as referências descritas no final da tese.

Composição e morfologia dos filmes

O estudo de uma nova liga envolve o conhecimento de sua morfologia, pois dependendo de alguns processos de deposição pode-se ter estados policristalinos. Uma forma de saber se há a presença de estados policristalinos ou amorfos é realizar estudos de difração de raios-X [163,164]. Este procedimento foi aplicado nas amostras de germânio-carbono. No caso do germânio-nitrogênio, estes estudos já tinham sido realizados anteriormente [65] e mostraram que, nas condições normalmente utilizadas na preparação destas ligas, elas são amorfas.

A fim de entender como a incorporação de um determinado elemento afeta as propriedades da matriz receptora, precisa-se conhecer as concentrações dos elementos presentes na liga formada. Isto é possível utilizando-se por exemplo diferentes técnicas nucleares, tais como *Rutherford Back-scattering* (RBS), *elastic recoil detection analysis* (ERDA) e análise das reações nucleares (NRA). Dependendo da liga, o estudo da composição foi realizado por diferentes técnicas. No caso das ligas de germânio-nitrogênio, foi determinado o conteúdo de nitrogênio através de reação nuclear. No caso das ligas de germânio-carbono, foi determinado o conteúdo de germânio, carbono e argônio por medidas de RBS, enquanto que o conteúdo de hidrogênio total, pela técnica de ERDA. A seguir, apresentamos uma descrição sucinta das técnicas mencionadas acima.

Espectroscopia de difração de Raios-X

Como não conhecemos antecipadamente a temperatura de cristalização, dependendo da temperatura de deposição, os filmes podem apresentar um certo grau de policristalinidade, alterando assim as conclusões a respeito dos resultados obtidos, pois, os filmes policristalinos possuem propriedades totalmente diferentes dos amorfos [8,9,163,164]. Portanto, é necessário algum cuidado na determinação da estrutura quando são desenvolvidos novos materiais.

A investigação da presença de microcristais e da amorficidade dos filmes de germânio-carbono foram realizadas através da difração de raios-X, em um equipamento composto por um gerador *Philips MRD* ou *Siemens A-500* (linha K_{α} do cobre) acoplado a um difratômetro com velocidade de varredura de 0.05 deg/min. Estes equipamentos foram utilizados nos *Serveis Científico-Tècnics da Universitat de Barcelona*. Os espectros foram obtidos em amostras depositadas sobre silício. O método usado é conhecido como difração de pó, mas algumas medidas foram realizadas utilizando o método de difração de baixo ângulo de incidência [163]. Esta última permite analisar amostras com pequena espessura, pois é uma técnica de análise superficial. Desta forma, elimina-se o efeito do substrato na medida.

O gráfico 3.2 mostra um esquema representativo do equipamento utilizado.

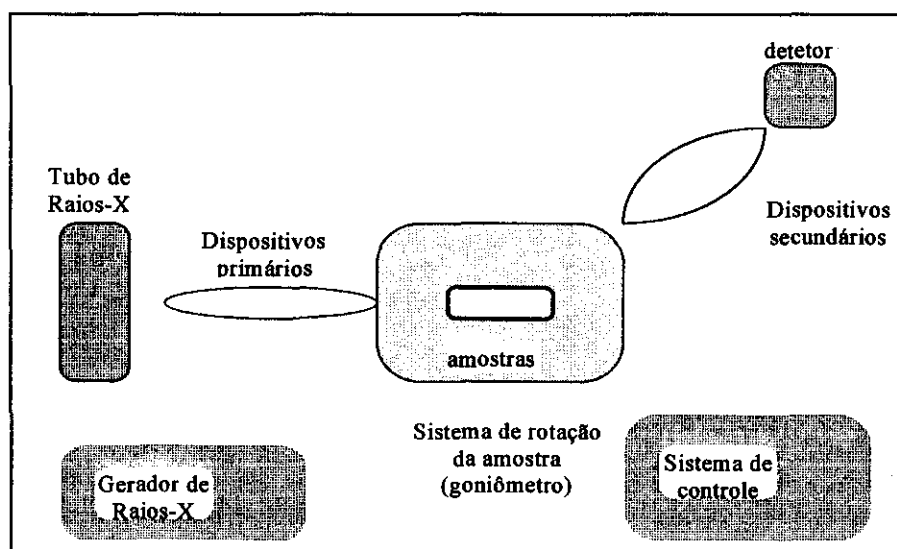


Figura 3.2 Representação esquemática do equipamento de raios-X utilizado.

Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)

As análises RBS foram realizadas no acelerador *Van der Graff* da PUC do Rio de Janeiro pelo Prof. F. Lázaro Freire Jr. Na determinação da concentração relativa de germânio, carbono e argônio foi utilizado um feixe de He de 2.0 MeV. As partículas retroespalhadas foram detectadas num ângulo de 165° com respeito ao feixe incidente [165]. O erro estimado na determinação destes valores é de 10 %.

Esta técnica baseia-se no *backscattering* elástico dos íons que incidem com uma energia elevada no material. Isto foi descrito pela primeira vez por Rutherford, no ano de 1911 [166]. O íon incidente de massa M_1 bate em um átomo de massa maior M_2 , que lhe transfere parte de sua energia e recua numa direção que forma um ângulo de *scattering* θ com a direção de incidência [167].

A figura 3.3 mostra uma representação esquemática de um equipamento de RBS. O acelerador produz um feixe de íons de energia elevada (muitas vezes partículas α de alguns MeV) que passam através de um sistema de colimação para finalmente incidir no alvo a ser analisado. Entre as partículas incidentes, algumas sofrem *backscattering* e vão na direção do detector [166].

Quando a partícula penetra na zona de esvaziamento, o detector de estado sólido, gera um número de pares elétron-buraco proporcional a sua energia. Os pares são separados pelo campo de junção que mede o pulso da tensão de altura proporcional a energia da partícula. O sinal é tratado eletronicamente e a informação é recolhida num analisador multicanal; em cada canal é armazenado o número de pulsos de uma determinada tensão, isto é, o número de partículas que penetram no detector com uma determinada energia [166,167]. Um espectro típico de RBS de uma amostra de germânio-carbono é mostrado na figura 3.4.

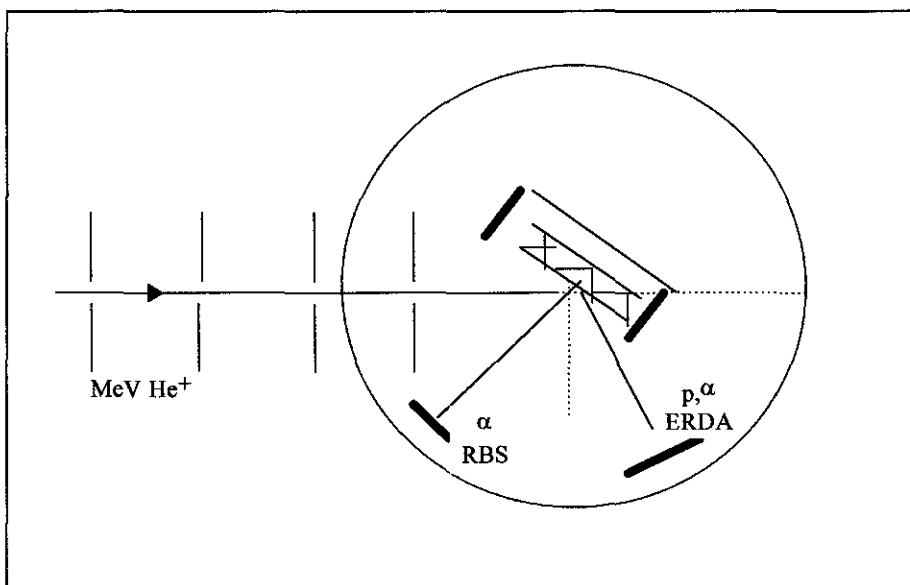


Figura 3.3 Representação esquemática do experimento de Rutherford backscattering (RBS) e Elastic recoil detection analysis (ERDA). Notem que a diferença básica entre as duas técnicas está no ângulo de detecção do feixe emergente.

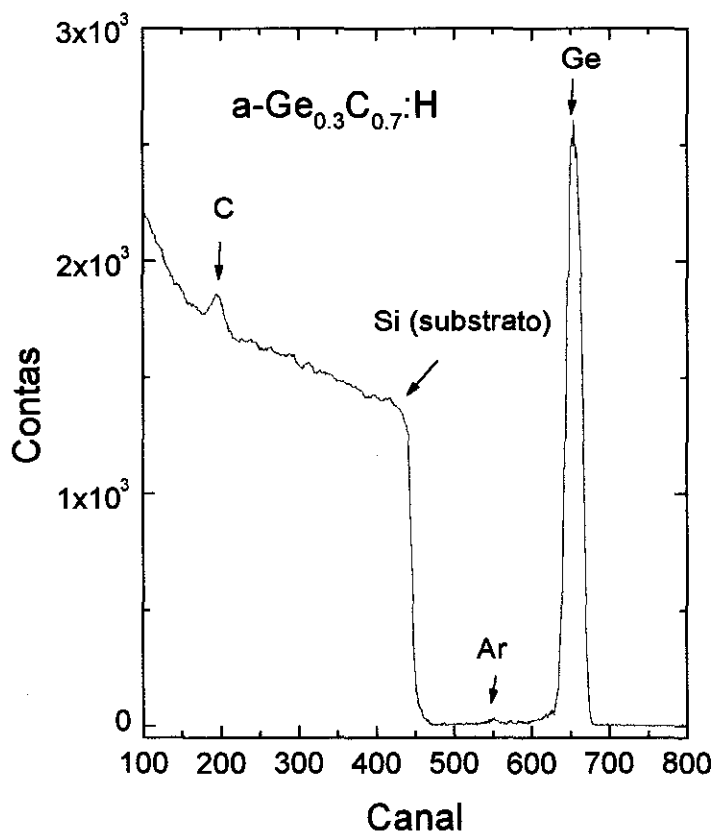


Figura 3.4 Espectro de RBS de uma amostra de germânio-carbono com conteúdo de carbono $x = 0.7$.

Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)

As medidas de ERDA também foram realizadas no acelerador *Van der Graff* da PUC do Rio pelo Prof. F. Lazaro Freire Jr. O gráfico 3.5 mostra esquematicamente o arranjo utilizado para estas medidas. Esta técnica foi utilizada para a determinação do conteúdo total de hidrogênio nas amostras de a-Ge_{1-x}C_x:H. Na determinação do conteúdo total de hidrogênio o erro foi estimado em 11 % [165].

O espectro foi obtido utilizando um feixe prova de He de 2.2 MeV que incide sobre a amostra num ângulo de 75° com relação a normal da superfície da amostra. Os prótons recuados foram detectados num ângulo de 30°. Uma lâmina de Mylar de 10 µm cobre o detector, a fim de evitar a detecção de possíveis partículas alfa espalhadas. Medidas absolutas do conteúdo de hidrogênio foram realizadas usando valores recentes de *forward scattering cross-section* [168], que é capaz de reproduzir o perfil da concentração de hidrogênio implantado em silício com 30 keV, 2×10^{16} H/cm² e em um filme de a-Si:H (concentração de H de 5.6×10^{21} cm⁻³) medido previamente usando a reação nuclear de ¹⁵N(H,γ α)¹²C. Um controle cuidadoso da perda de hidrogênio induzido pelo feixe durante a análise é necessário [169-171].

Electron Spectrometry for Chemical Analysis (ESCA)

ESCA, ou também conhecido como XPS (*x-ray photoelectron spectroscopy*), é uma técnica de caracterização de superfície que consiste na observação da energia de fotoelétrons excitados por raios-X. Seus resultados dão informações de poucas camadas atômicas, de forma que o substrato não interfere nos resultados [169-174]. As caracterizações ESCA foram realizadas usando um espectrômetro Perkin Elmer 550, dos *Serveis Científico-Tècnics da Universitat de Barcelona*. Esta medida foi utilizada para determinar o conteúdo de germânio e carbono presentes nas nossas amostras e compará-las com as medidas de RBS.

Para a determinação do conteúdo relativo de carbono e germânio, foram utilizadas as bandas de caroço 1s do carbono e 3d do germânio. O espectro foi obtido utilizando a linha monocromática K α do Al. As bandas energéticas foram obtidas num ângulo de 45°, numa resolução de 0.1 eV/passo, com 23.5 eV de passo de energia. As medidas de conteúdo foram realizadas antes e depois da superfície ser limpa com íons de Ar. No cálculo dos conteúdos, foram utilizados os fatores de sensibilidade para os níveis de caroço 1s do C e 3d do Ge obtidos do *handbook* da *Perkin Elmer* [175]. Estes valores são

os mais apropriados para este tipo de equipamento. Estas medidas foram comparadas com as obtidas pelos métodos nucleares descritos anteriormente.

Nuclear Reaction Analysis (NRA)

A concentração de nitrogênio incorporada nas ligas de $\alpha\text{-GeN}_x\text{:H}$ foi determinada através de reações nucleares induzidas por dêuterons. Estas medidas foram realizadas no acelerador *Van der Graaff* da PUC do Rio, pelo prof. F. Lázaro Freire. As técnicas analíticas baseadas na espectroscopia nuclear são de uso recente em comparação com outras técnicas. A análise baseia-se na detecção dos produtos de uma reação nuclear [169-171]

Este experimento, em alguns aspectos, é muito similar ao experimento de RBS. Um feixe de íons de energia elevada incide sobre o material a ser analisado, a energia é suficientemente elevada para produzir reações nucleares (figura 3.5). Os íons incidentes podem ser, por exemplo, prótons com uma energia de 2 MeV. A distância máxima de aproximação é suficientemente pequena, a fim de produzir uma reação nuclear entre um próton e um núcleo ligeiro. Em um detector de estado sólido, são recolhidos os núcleos, produtos da reação nuclear que saem do material na direção que forma um ângulo θ com o feixe incidente.

No caso da liga de germânio-nitrogênio, foi utilizada uma reação nuclear induzida de dêuterons [$^{14}\text{N}(\text{d,p})^{15}\text{N}$]. Este método permite determinar conteúdos de nitrogênio baixos (da ordem de 10^{19} átomos/cm³) para amostras tendo uma espessura típica de 10^{-4} cm [176,177]. A análise foi realizada no acelerador *Van der Graaff* mencionado acima, utilizando um feixe de deutério de 610 keV.

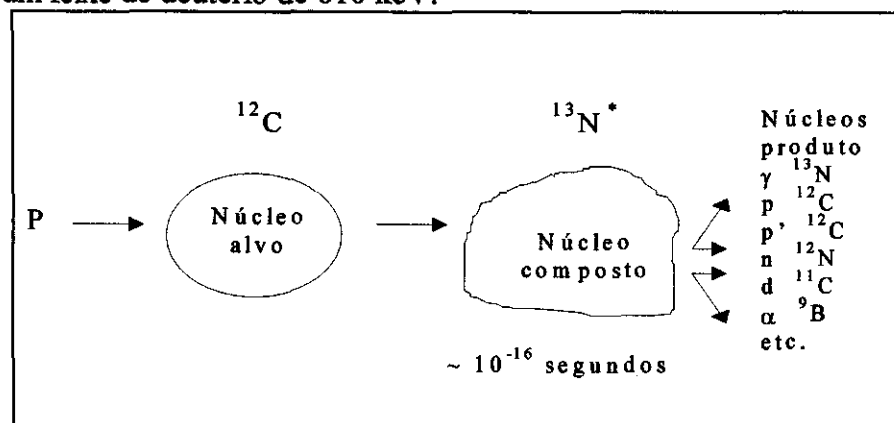


Figura 3.5 Representação esquemática da formação e decaimento de um núcleo composto de ^{13}N durante uma reação nuclear entre prótons e o ^{12}C .

Propriedades Opto-eletrônicas

Para o estudo das propriedades opto-eletrônicas em materiais amorfos, existem diferentes técnicas. Assim, para se determinar constantes ópticas, tais como índice de refração, coeficiente de absorção e espessura, a espectroscopia de transmissão no visível é uma técnica bastante usada. Para se determinar baixos coeficientes de absorção e a cauda de Urbach, são normalmente utilizadas medidas de foto-deflexão (PDS). Para conhecermos a condutividade no escuro à temperatura ambiente e à energia de ativação são utilizadas medidas de condutividade no escuro como função da temperatura. Todas estas técnicas estão disponíveis no grupo de conversão fotovoltaica da Unicamp. Estas serão brevemente descritas a seguir.

Espectroscopia de transmissão no NIR-Visível-UV

O parâmetro óptico de maior interesse é a energia da banda proibida E_g . Entretanto, sua localização não é precisa, pois a densidade de estados na borda das bandas decai continuamente com a energia, como é mostrado esquematicamente na figura 3.6. Assim, E_{tauc} pode ser definido somente em termos de uma extrapolação das bandas. Aproveitando esta aproximação, Tauc et al.[178] introduziu um modelo simples para a banda proibida (considerando o comportamento das bandas do tipo parabólica). Deste modelo, podemos obter a seguinte relação [178]:

$$(\alpha E)^{1/2} = B^{1/2}(E - E_g) \quad (1)$$

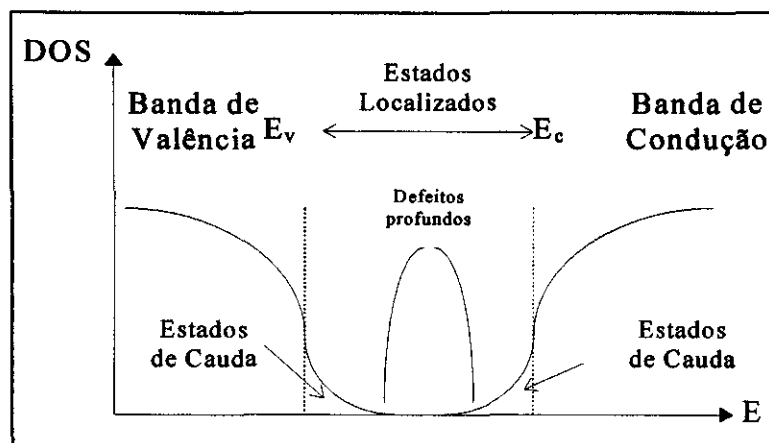


Figura 3.6 Representação esquemática da banda proibida óptica de um semicondutor amorfo.

onde $E = h\nu$ e $E_g = E_c - E_v$ é usada como definição da banda proibida. Esta relação nos possibilita um procedimento simples para extrair E_g das medidas de α . O *gap* de Tauc, E_{tauc} , é obtido pela extrapolação da região linear do gráfico de Tauc para a absorção zero (figura 3.7b). Assim, têm-se duas vantagens no gráfico de Tauc para a definição da banda proibida nos semicondutores amorfos:

a) O *gap* de Tauc não é influenciado fortemente pela absorção de defeitos no *subgap*, os quais envolvem coeficientes de absorção $\alpha \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, e b) E_{tauc} para filmes finos podem ser obtidos utilizando os valores de coeficiente de absorção obtidos das medidas de transmissão no visível.

As medidas de Transmissão no Visível foram realizadas em filmes preparados sobre substratos de vidro *Corning 7059*. Para a obtenção dos espectros, foi utilizado um espectrofotômetro UV-VIS-NIR da Perkim-Elmer modelo Lambda-9 do Laboratório de Espectrofotometria do IFGW-Unicamp. A faixa normalmente utilizada para Transmissão no Visível foi de 300 até 2500 nm de comprimento de onda. A figura 3.7(a) mostra um espectro de transmissão no visível típico de um filme de a-Ge:H com banda proibida óptica de 1.1 eV.

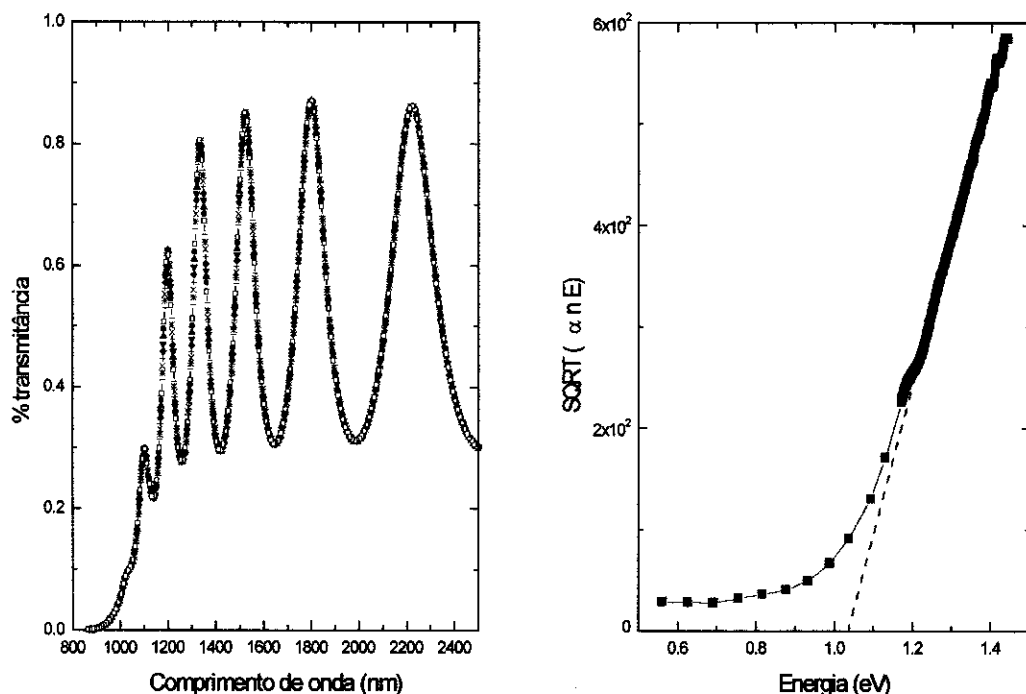


Figura 3.7 Representação esquemática de um (a) espectro de transmitância no visível típico de uma amostra de germânio carbono sem carbono, isto é a-Ge:H, e (b) da função $\sqrt{(n\alpha E)}$ vs. E para a determinação da banda proibida baseada no modelo de Tauc.

Os dados obtidos da transmissão no visível são processados usando o método proposto por Swanepoel [179], para a determinação da espessura (d), índice de refração (n) e coeficiente de absorção (α). Depois de obtidos estes dados faz-se um gráfico de $\sqrt{n\alpha E}$ vs E para determinar a banda proibida óptica baseada no modelo de Tauc [178], como mostra a figura 3.7(b) de acordo com o que foi explicado acima.

Outro parâmetro importante que pode ser extraído da equação (1) é o chamado B de Tauc. Este parâmetro, nos permite obter informações à respeito da distribuição de estados ao redor da borda de absorção em semicondutores amorfos. Bons materiais são caracterizados por um grande valor de B e pequenos valores de energia de Urbach [179]. Semicondutores amorfos de qualidade eletrônica caracterizam-se por possuir uma baixa densidade de defeitos (cauda fina), sendo sua energia de Urbach tipicamente de 50 meV.

Outra maneira de definir a banda proibida óptica é conhecida por E_{04} e E_{03} , ou seja, o valor da energia quando o coeficiente de absorção óptica (α) é equivalente a 10^4 cm^{-1} e 10^3 cm^{-1} , respectivamente. Estes valores aparecem muito na literatura, especialmente o E_{04} , de tal forma que podemos encontrar uma correlação entre o E_{tauc} e o E_{04} para o a-Si:H [8].

Espectroscopia de Foto-deflexão (PDS)

Nos semicondutores amorfos, a medida de absorção no *sub-gap* fornece informações sobre a densidade de defeitos e a desordem do material. Desta forma, é possível, através desta técnica, determinar o coeficiente de absorção devido às absorções entre os estados dentro da banda proibida e assim obter uma informação à respeito da quantidade de estados nesta região [181].

A técnica PDS é empregada para determinar a absorção no *sub-gap* uma vez que a mesma é sensível a pequenos coeficientes de absorção com valores tão baixos quanto 10^{-1} cm^{-1} . As medidas de PDS foram realizadas apenas em algumas amostras, com espessura maior que 0.5 μm , depositadas sob substratos de vidro tipo 7059, utilizando um sistema montado no grupo de conversão fotovoltaica.

O sistema basicamente consiste em medir a deflexão de um feixe de laser He-Ne que passa rasante pela superfície da amostra, a qual é iluminada por um feixe de luz monocromatizada. O feixe de luz monocromática é obtido através de um monocromador com uma fonte de luz de uma lâmpada halógena (para amostras com $E_{\text{tauc}} < 2 \text{ eV}$) e arco de xenônio (para amostras com $E_{\text{tauc}} > 2.0 \text{ eV}$). O calor emitido pelo material absorvedor flui para o líquido CCl_4 (não absorvente e possuidor de um alto gradiente do índice de

refração n com a temperatura, $\partial n / \partial T$) que banha o filme, mudando seu índice de refração próximo à superfície do filme (figura 3.8). A deflexão do feixe de laser de hélio-nônio (efeito *Mirage*) é medida por um detector de posição. A deflexão do feixe do laser é determinada pelo gradiente em $n(T)$ em uma quantidade $\Delta\phi$, de modo que [181,182]:

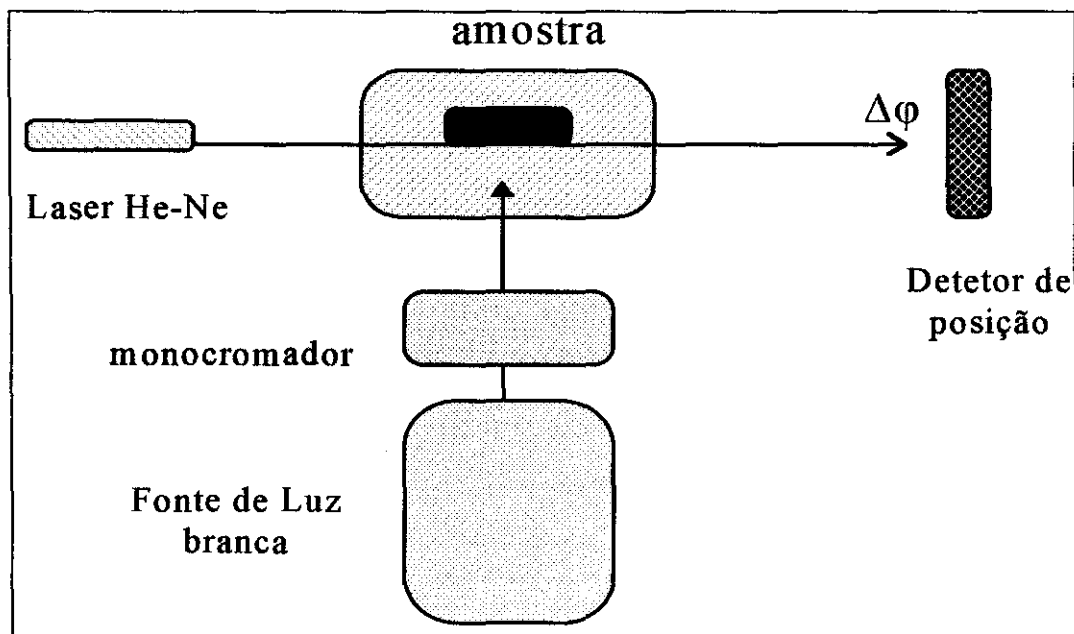


Figura 3.8 Representação esquemática do equipamento de PDS

$$\Delta\phi \propto P_{inc} / n \partial n / \partial T [1 - \exp(-\alpha d)] \quad (2)$$

onde observa-se que $\Delta\phi$ é proporcional ao produto αd (α : coeficiente de absorção) do material analisado e obtido variando a energia da luz incidente.

A figura 3.9 mostra o coeficiente de absorção obtido por esta técnica. O ajuste no valor do coeficiente de absorção é realizado através de um casamento com o coeficiente de absorção obtido pela medida de transmissão no visível. Da parte linear do coeficiente de absorção em função da energia, é calculado o parâmetro conhecido como Energia de Urbach, E_u [179]. E_u é a energia característica da região exponencial do espectro de absorção ($100 \text{ cm}^{-1} \leq \alpha \leq 10^3 \text{ cm}^{-1}$) e indica o grau de desordem ou alargamento da densidade dos estados da banda de valência [8].

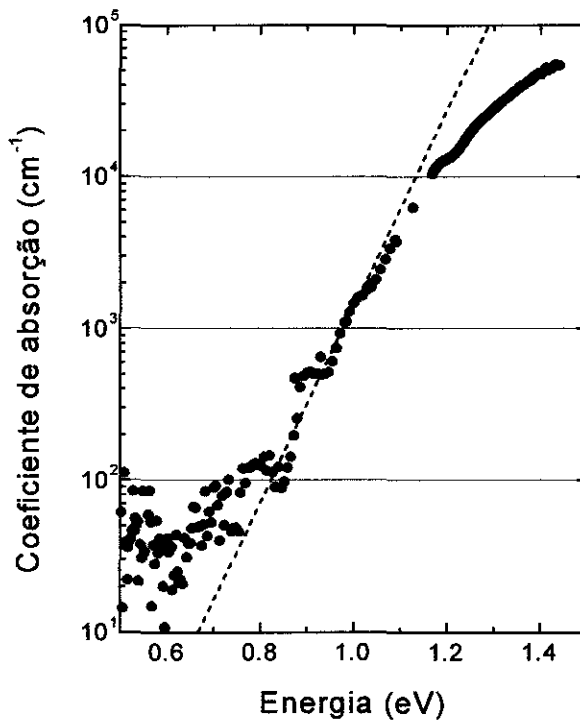


Figura 3.9 Gráfico do coeficiente de absorção como uma função da energia de uma amostra de germânio-carbono.

Medidas de Condutividade dc no escuro como função da temperatura.

As medidas de condutividade no escuro foram realizadas utilizando-se contatos metálicos de Cr preparados em amostras depositadas sob substratos de vidro Corning 7059. A geometria utilizada nos contatos é constituída de duas fitas de 1 cm de comprimento separadas por 0.3 - 0.5 mm. Os contatos mostraram um comportamento ôhmico entre 0-100 Volts de polarização.

As medidas de condutividade foram realizadas com polarização dc na faixa acima, dependendo da resistividade dos filmes. Durante as medidas, as amostras foram colocadas num criostato, em vácuo, no intervalo de temperatura de 450 a 150 K, aproximadamente. Antes da condutividade ser medida, as amostras foram aquecidas até uma temperatura de 450 K por 5 min, a fim de eliminar a água absorvida na superfície da amostra. Depois, a amostra é resfriada até 170 K, aproximadamente, e novamente aquecida até uma temperatura de 450 K. A taxa de variação da temperatura para todas as amostras foi de 3 K/min, não sendo observadas diferenças na condutividade durante os processos de

aquecimento e resfriamento. Todo o processo foi controlado através de um microcomputador.

Propriedades Estruturais

O estudo das propriedades estruturais foi abordado utilizando-se diferentes técnicas espectroscópicas. Várias técnicas em conjunto proporcionam uma melhor visão das propriedades, de forma a possibilitar uma boa compreensão dos efeitos observados nas ligas estudadas. A espectroscopia de transmissão no infravermelho, de espalhamento Raman e de fotoelétrons (XPS), possibilitam o estudo da estrutura local através das ligações presentes e suas propriedades. As medidas de efusão térmica do hidrogênio nos proporciona informação sobre o comportamento do hidrogênio presente nas ligas.

Algumas destas técnicas não foram realizadas em algumas amostras por diferentes motivos, tais como em amostras com espessura muito finas. No entanto, através do conjunto de informações obtidas foi possível obter uma boa compreensão sobre a estrutura de todas as amostras estudadas. A seguir, apresentamos uma breve descrição das técnicas mencionadas acima.

Espectroscopia de transmissão no Infravermelho

A espectroscopia de transmissão no infravermelho é um teste rápido, que não destrói a amostra, e é altamente determinativo, sendo útil para a análise qualitativa, bem como para a quantitativa. Através da análise do espectro, pode-se determinar as ligações presentes no material [8,9,183-187].

O espectro infravermelho de um material tem sido apropriadamente denominado de impressão digital, como propriedade única do material e de seu estado físico. O espectro é único porque reflete as vibrações entre átomos dentro da molécula. Igualmente, mudanças leves na geometria ou energia da ligação entre os átomos produzem notável deslocamento no padrão de absorção infravermelha, que nos dá informação valiosa da vizinhança [8,9,183-187].

Na técnica de espectroscopia de transmissão no infravermelho, o espectro obtido é observado como uma das mais marcantes propriedades de um componente. Todas as moléculas são caracterizadas como átomos unidos por ligações químicas. Os movimentos dos átomos e ligações químicas podem ser semelhantes ao sistema de molas e bolas em

constante movimento. Seu movimento pode ser observado inicialmente como formado por duas componentes, as vibrações *stretching* (estiramento) e *bending* (deformação), como pode ser observado na figura 3.10. As frequências destas vibrações não dependem somente da natureza das ligações particulares entre dois átomos (por exemplo, como ligações C-H, C-O, etc), mas são afetadas pela molécula inteira e sua vizinhança [183].

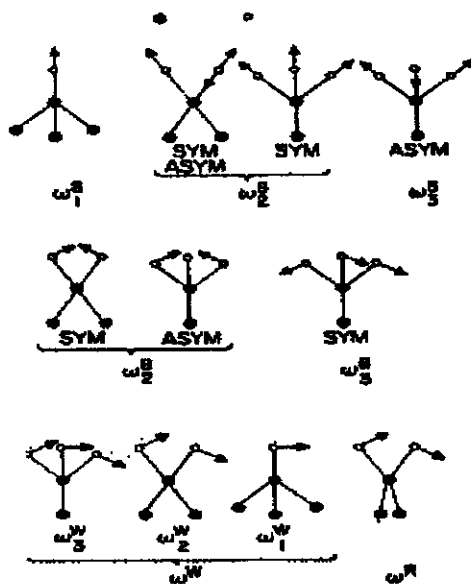


Figura 3.10 Representação esquemática dos modos vibracionais.

Os espectros de transmissão no infravermelho foram obtidos utilizando-se filmes depositados sobre os substratos de silício normalmente na faixa de número de onda de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . Utilizou-se um espectrofotômetro de Transformada de Fourier da Perkim-Elmer modelo FT-1600 (mostrado na figura 3.11), do Laboratório de Espectroscopia Infravermelho do Instituto de Química da Unicamp.

Uma das técnicas utilizadas para ajudar na definição de picos de absorção é substituir componentes da liga por um isótopo (Efeito Isotópico) [183,187]. O Efeito Isotópico consiste em aproveitar o uso do isótopo (no nosso caso o deutério), de um determinado elemento (hidrogênio), no crescimento das amostras usando-o no lugar deste, com as mesmas condições de preparação. A banda de absorção associada a este elemento sofre uma variação na sua posição, numa razão correspondente à raiz quadrada da relação das massas do elemento e seu isótopo. Esta técnica é normalmente usada na química com bons resultados. Nos semicondutores amorfos, esta técnica tem sido utilizada em alguns materiais, como no silício amorfo, germânio amorfo, nitreto de silício entre outros [188,189].

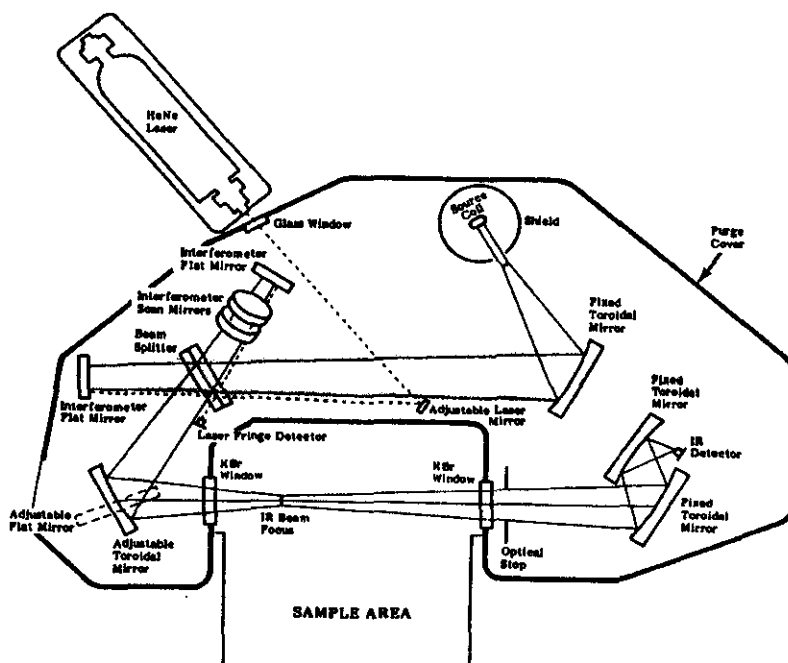


Figura 3.11 Representação esquemática do espectrofotômetro FTIR utilizado, modelo FT-1600 da Perkin-Elmer

A idéia consiste em deslocar a energia de vibração das ligações envolvendo um determinado elemento, alterando apenas sua massa e utilizando um de seus isótopos. Neste caso, considera-se que o uso de um isótopo não altera de modo significativo a constante de mola da vibração, uma vez que a única diferença é a mudança da massa do núcleo do átomo. A mudança de energia é proporcional à raiz quadrada da razão entre as massas do deutério e hidrogênio, ou seja, $(m_D / m_H)^{1/2} = (2 / 1)^{1/2} = 1.41$, mas na verdade este valor varia entre 1.3 e 1.4 no caso dos modos *stretching* [183]. Para o caso dos modos *bending*, esta relação é um pouco mais complexa. No entanto, os valores obtidos variam entre 1 e 1.3 na razão entre os modos hidrogenados e deuterados [183].

A seguir, será mostrada uma breve descrição da análise quantitativa para a determinação da quantidade presente dos elementos na amostra.

Análise Quantitativa

No que se refere à análise quantitativa destes materiais, isto é, a determinação da quantidade de ligações presentes no material estudado (para obter a concentração de um elemento constituinte), utilizou-se um método, que possui várias etapas. A primeira etapa consiste em procurar uma linha base no espectro de transmissão infravermelha como

mostra a figura 3.12. Isto deve-se ao efeito da interferência construtiva das faces paralelas do filme, como na figura 3.6(a) de transmissão no visível. Depois, processa-se os dados para a obtenção do coeficiente de absorção (α), como função do número de onda, mostrado na figura 3.13 (considera-se o decaimento exponencial da transmissão quando atravessa a amostra).

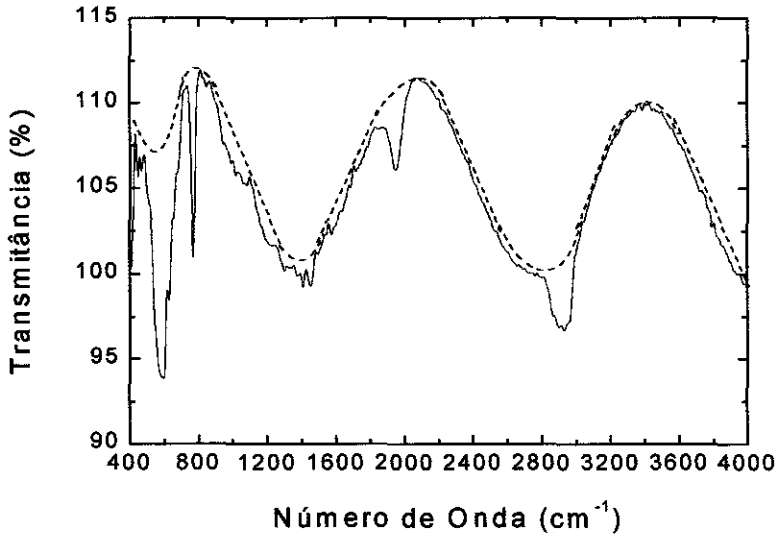


Figura 3.12 Espectro infravermelho típico de uma amostra de germânio-carbono amorfo hidrogenado, considerando uma linha base (curva tracejada).

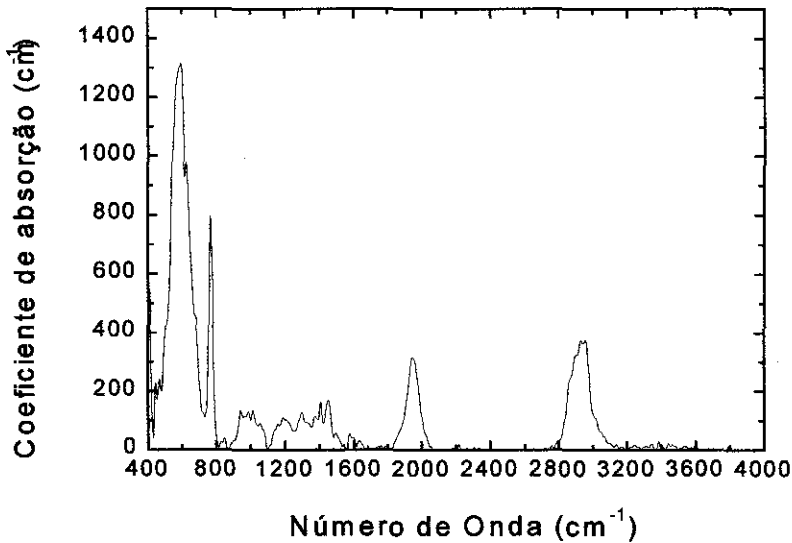


Figura 3.13 Gráfico do coeficiente de absorção versus número de onda típica de uma amostra germânio-carbono amorfo hidrogenado.

Na determinação da concentração, utiliza-se normalmente uma expressão [190] que considera a integral da banda de absorção centrada em ω_0 de uma determinada ligação (vibração fundamental), a qual apresentamos na sua forma simplificada :

$$C_x = k \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (3)$$

onde C_x é o número das ligações presentes na banda de absorção centrada em ω_0 do material em estudo; "k" representa uma constante, que é determinada para cada banda de absorção, e pode ser estimada teoricamente a partir de equivalentes de grupos cristalinos, como é mencionado na referência [191]. No entanto, precisa-se de uma calibração externa para obter uma melhor quantificação, que normalmente é realizada com medidas de reação nuclear [192], entre outras.

Para a obtenção do valor da integral da equação, calcula-se a área integrada da banda de absorção da curva na figura 3.13, onde os valores do coeficiente de absorção são divididos para cada valor do número de onda.

No caso do hidrogênio ligado ao germânio existe uma constante cujo valor é $k = 1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ [193], e é normalmente utilizado para amostras de a-Ge:H. No caso do hidrogênio ligado ao carbono, há uma grande variedade de constantes na literatura, que podem variar até uma ordem de grandeza. Desta forma, a determinação do hidrogênio ligado ao carbono torna-se mais complexa [194].

Espectroscopia de espalhamento Raman

Uma vez que a ordem local nos semicondutores amorfos é muito parecida com aquela exibida pelos similares cristalinos, tanto o ambiente químico local quanto a densidade de fônons são semelhantes. Um certo alargamento é esperado, portanto, no formato das estruturas relativas ao espalhamento Raman, em consequência da desordem causada por desvios nos comprimentos e ângulos de ligação no caso amorfo [8,9,195-197].

A partir das curvas de dispersão de fônons, podem-se identificar 4 estruturas principais na densidade de estados (DOS) vibracionais em redes cúbicas, que são importantes para os estudos de espalhamento Raman e para as propriedades dos semicondutores cristalinos [195]. Estas 4 contribuições são (em ordem crescente de energia): i) o modo TA, devido a fônons acústicos transversais nos pontos L, X e K da

zona de Brillouin; ii) o modo LA, devido a fônons acústicos longitudinais no ponto L; iii) o modo LO, devido a fônons ópticos longitudinais nos pontos L e K; e iv) o modo TO, associado a fônons ópticos transversais nos pontos X e L. Os formatos da densidade de estados vibracionais entre semicondutores amorfos e cristalinos estão diretamente associados, exceto por um alargamento característico no caso amorfo, em consequência da presença de desordem topológica. Tendo-se em mente tais considerações, é bastante usual a denominação das várias bandas vibracionais em sistemas amorfos de acordo com a nomenclatura adotada no caso dos cristais: TA, LA, LO e TO.

No caso especial do carbono, as bandas no espectro Raman associam-se aos modos relativos no cristal. Isto é, a banda estreita em 1332 cm^{-1} , que é característica do carbono cúbico, tipo diamante [198], para materiais de carbono altamente tetrahédricos. Um espectro Raman mostrando um dubleto na região entre 1200 e 1700 cm^{-1} , é típico de carbono tipo grafite, indicando materiais de carbono com grande quantidade de estados grafiticos. No dubleto, a banda em 1350 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} estão associadas as bandas G (grafite) e D (desordem, relativa ao grafite), respectivamente [198].

Esta técnica é considerada complementar das medidas de infravermelho, mas a informação estrutural que a mesma pode nos proporcionar é muito importante. As medidas de Raman e micro-Raman foram obtidas em um equipamento da Jobin Yvon modelo T64000 em geometria de retroespalhamento, utilizando um laser de argônio com a linha 514.5 nm (algumas medidas com a linha 498 nm foram realizadas para efeito de comparação) e uma potência de laser variável de acordo com as amostras, entre 100 e 200 mW , a fim de evitar aquecimento das amostras. O sinal obtido é levado para um detetor CCD (figura 3.14). Estas medidas foram realizadas nos *Serveis Científico-Tècnics da Universitat de Barcelona*.

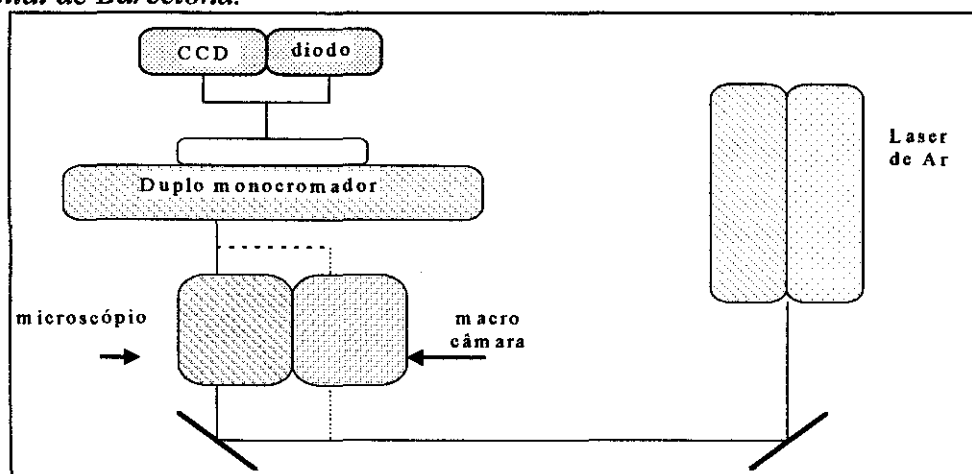


Figura 3.14 Representação esquemática do equipamento típico de micro-Raman

X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

A figura 3.15 mostra esquematicamente uma análise de XPS. A amostra é irradiada com radiação electromagnética de energia $h\nu$ e emite elétrons por efeito fotoelétrico. Quando um átomo absorve um fóton emite um elétron com energia cinética,

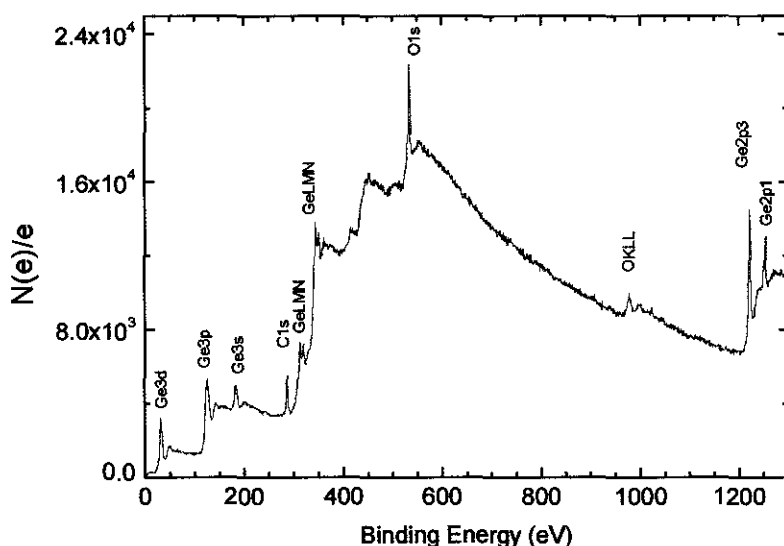


Figura 3.15 Espectro típico de XPS survey numa amostra de germânio-carbono. As bandas características dos elementos presentes são mostrados.

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B \quad (4)$$

sendo E_B a energia de ligação do elétron. Alguns dos fotoelétrons gerados numa camada superficial saem do material sem perder energia, isto é, escapam com a energia cinética característica da equação (4). Os elétrons passam por um analisador de energia eletrostático e o resultado do experimento é um espectro, no qual é registrado o número de contas como função da energia de ligação. Em XPS usa-se radiação com energia > 1 KeV e a ionização é produzida nos níveis internos e na banda de valência. A fonte normalmente utilizada é de Mg ou de Al e a emissão de interesse é proveniente da linha K_α . A energia da linha K_α do Al é de 1487 eV com uma largura de 1 eV, no caso do Mg é 1254 eV com 0.8 eV de largura. No espectro de XPS, a largura mínima dos picos está limitada pela incerteza na energia de radiação. A escolha de um ânodo de Mg ou Al deve-se ao fato de que a suas linhas são relativamente estreitas e suficientemente intensas. Se é

necessário uma maior resolução em energia pode-se usar um monocromador, mas perde-se em intensidade [169-174].

O espectro de XPS *survey* foi obtido em um espectrômetro da Perkin Elmer modelo 550 nos *Serveis Científico-Tècnics da Universitat de Barcelona*. Este foi obtido usando a linha monocromática K_{α} do Al, numa potência de 300 W, com ângulo de 45° , uma resolução de 0.4 eV/passos e uma energia de passo de 187.85 eV.

A superfície das amostras possui uma camada variável, em profundidade de contaminação, que consiste em uma camada fina de hidrocarbonetos e óxido de germânio. A superfície foi limpa usando um feixe de íons de Ar^{+} de 4 keV e $2 \times 2 \text{ mm } 120 \text{ nA}/0.01''$ em 45° . Estes parâmetros são equivalentes para remover uma camada de SiO_2 ou TiO_2 num *sputter rate* de 50 \AA min^{-1} e 39 \AA min^{-1} , respectivamente. Em todas as amostras foi utilizado um tempo de 1 minuto. A alta resolução do espectro XPS *multiplex* foi obtida usando um ângulo de 45° , uma resolução de 0.1 eV/passos, um passo de energia de 23.5 eV, utilizando a linha monocromática K_{α} do Al em 350 W.

Medidas de efusão térmica do hidrogênio (TDS)

O hidrogênio desempenha um papel fundamental nos filmes finos de semicondutores amorfos, como por exemplo a diminuição das ligações pendentes (defeitos) [8]. Um experimento simples e de resultados importantes sobre as propriedades estruturais dos materiais amorfos é a obtenção dos espectros de evolução do hidrogênio como uma função da temperatura.

De uma forma geral, num processo de evolução do hidrogênio existe alguns mecanismos tais como:

- a) Quebra da ligação do hidrogênio,
- b) Difusão do hidrogênio até a superfície do filme,
- c) Desorção do hidrogênio (na forma de hidrogênio molecular).

De acordo com Beyer [199], no silício amorfo existem dois processos de efusão do hidrogênio, os quais são o de desorção e difusão. A desorção acontece a temperaturas mais baixas e é um fenômeno que ocorre nas superfícies externas ou internas do material. Enquanto que o processo de difusão é um fenômeno mais comum do volume do material, que acontece normalmente a altas temperaturas.

Os experimentos de efusão térmica do hidrogênio envolvem o aquecimento dos filmes utilizando uma taxa de temperatura constante (normalmente de $20 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min.}$), ao mesmo tempo que são detectadas as moléculas de hidrogênio utilizando um espectrômetro

de massas quadrupolar. Utilizando-se as medidas de efusão, podemos obter informações sobre a difusão do hidrogênio e a desorção superficial do hidrogênio nos filmes. A efusão de hidrogênio em materiais ricos em microcavidades está limitada num processo de desorção superficial, no entanto, nos materiais compactos, este processo é mais de difusão do hidrogênio, isto é, o movimento do hidrogênio atômico em combinação com as armadilhas.

A estrutura de microcavidades segundo Beyer está associada à incorporação de grande quantidade de hidrogênio, de tal forma que a probabilidade de quebrar ligações X-X ($X=Ge, C, N$) e substituí-las por ligações X-H aumenta. Desta forma, a rede amorfa perde a conexão entre si. Assim, o processo de efusão de hidrogênio em baixa temperatura pode ser considerado como um processo de desorção superficial do hidrogênio numa rede amorfa entrelaçada por microcavidades [199-201].

Na figura 3.16, é mostrada a montagem experimental para a efusão térmica do hidrogênio pertencente ao laboratório de *capas finas da Universitat de Barcelona*. Este equipamento consta de um sistema de vácuo que consiste de uma bomba difusora, uma bomba mecânica, um tubo de quartzo onde são colocadas as amostras e realizado o vácuo e um controlador de temperatura. Tudo está ligado a um computador que controla o processo mediante um programa específico. O computador também está ligado ao espectrômetro de massas quadrupolar, que está em vácuo com o sistema que mede o hidrogênio ou outros gases provenientes do filme que está sendo aquecido.

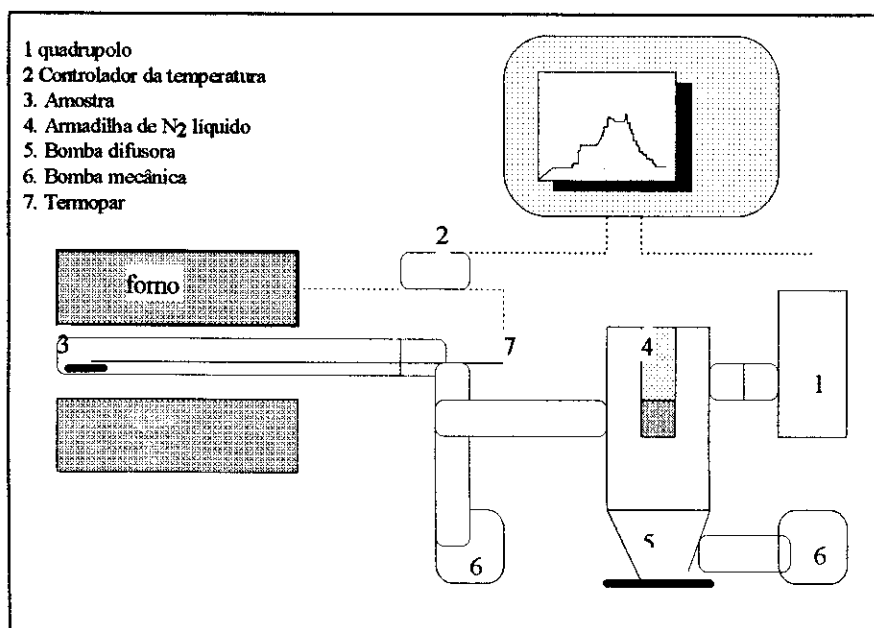


Figura 3.16 Representação esquemática da montagem experimental da efusão térmica do hidrogênio.

O recozido das amostras é realizado mediante um forno externo ao tubo, esquentando desta forma o tubo com a amostra no seu interior. O forno possui uma longitude de carga de 0.28 m, uma carga específica de 3530 W/m alimentado com uma potência de 1000 W, aproximadamente. O controle da temperatura foi utilizado com um PDI em conjunto com um termopar colocado no interior do tubo próximo da amostra. Antes de esquentar as amostras, faz-se um vácuo menor que 10^{-5} mbar. Logo, o sistema é esquentado sem a amostra até 1050 °C a fim de eliminar os elementos inseridos nas paredes do tubo como vapores de óleo da difusora. O sistema também possui uma armadilha de N₂ líquido para os elementos mais pesados presentes.

Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)

No SIMS, a análise das espécies emitidas proporciona informação sobre a composição do material. As espécies emitidas são neutras, ionizadas positiva e negativamente, com ionização simples ou múltiplas e podendo ser monoatômicas ou poliatômicas. No espectrômetro de massas, detectam-se íons com um valor prefixado na relação massa/carga durante um certo intervalo de tempo. Pode-se detectar os ionizados positiva e negativamente. A informação que se obtêm é contagem/segundo como função da relação massa/carga. Na análise SIMS por varredura (estática ou dinâmica), a óptica dos íons primários envolve placas que defletem o feixe a ponto de ser possível fazer uma varredura num quadrado de área prefixada. A largura do quadrado pode ser cinco vezes o diâmetro do feixe até alguns mm. O SIMS dinâmico consiste em acompanhar a evolução do sinal de uma massa determinada na medida que é produzida a erosão. A velocidade da erosão deve ser relativamente grande, por exemplo 1 µm/hora, para tempos de análise razoáveis. Utiliza-se uma janela eletrônica, em cada varredura, e a detecção só é realizada quando o feixe varre um quadrado no centro da cratera, de área da ordem de 10% do total. A utilização da janela evita a contribuição dos íons procedentes das paredes da cratera e, portanto, de uma profundidade menor que a atual. Cada ponto no espectro é o número de contas registrado durante um certo tempo que pode completar em um ou vários ciclos. A informação que se obtêm é o número de contas/segundo como função do tempo de *sputtering* e, neste último, pode-se converter também como distância a superfície [169-174].

As medidas de SIMS foram realizadas num *Atomika 3000-30 ion micropobe* nos *Serveis Científico-Tècnics da Universitat de Barcelona* usando um feixe de O₂⁺ de 9 keV, 500 nA em incidência normal. A intensidade dos íons secundários positivos foi medida. O

sinal da corrente de íons secundários foi eletronicamente *gated* em 30% de 1.4 mm² de área rastreada, a fim de minimizar os efeitos da borda da cratera. A pressão da câmara alvo foi de 3×10^{-7} Pa, aproximadamente.

Propriedades Termomecânicas

O estudo das propriedades termomecânicas em materiais amorfos é um tema ainda pouco explorado, sendo que muitos outros temas relacionados ainda estão em aberto. Estas propriedades são importantes para a preparação de dispositivos, a fim de aumentar a confiabilidade e a estabilidade dos dispositivos fabricados; possibilitar uma melhor escolha dos substratos; conhecer as limitações nos processos de fabricação, etc. As medidas de *stress*, módulo de Young e o coeficiente de dilatação térmica foram realizadas em equipamentos montados no laboratório de conversão fotovoltaica da Unicamp. A medida da dureza foi obtida no laboratório de *capas finas da Universitat de Barcelona*. A seguir, apresentaremos uma breve descrição destas medidas.

Medidas de Stress e constantes termomecânicas

O *stress* nos filmes finos sobre substratos ocorre devido aos processos nos quais se produz mudanças nas dimensões do filme, considerando-o como se não estivesse ligado ao substrato. Logo, o *stress* térmico é causado por diferenças nos coeficientes de dilatação térmica do filme e substrato, que pode ser compreendido e calculado. O *stress* desenvolvido durante o crescimento dos filmes não é completamente entendido até hoje, mas pode ser calculado. Este último é conhecido como *stress* intrínseco. A forma da ligação do filme com o substrato impede mudanças nas dimensões laterais do filme, de modo que processos que causam mudanças volumétricas no filme resultam na geração de *stress*. Desta forma, o substrato pode ser usado como uma ferramenta para medidas de *stress* e propriedades mecânicas dos filmes finos. O *stress* no filme pode ser obtido a partir da curvatura do substrato [202].

O *stress* pode ser denominado de acordo com a curvatura do sistema filme/substrato, isto é: a) compressivo ou b) tensivo. Quando o *stress* é compressivo, o sistema filme/substrato fica côncavo; e quando é tensivo fica convexo, como mostra a figura 3.17. *Stress* compressivo significa que o filme está sob uma força compressiva proveniente do substrato, devido a tendência do filme expandir-se paralelamente à

superfície. No caso de *stress* tensivo, o filme está sob uma tensão devido a tendência de se contrair. Estas formas de *stress* estão relacionadas a estrutura do filme preparado, na qual o tipo e magnitude é dependente das condições de preparação, substrato, etc [202].

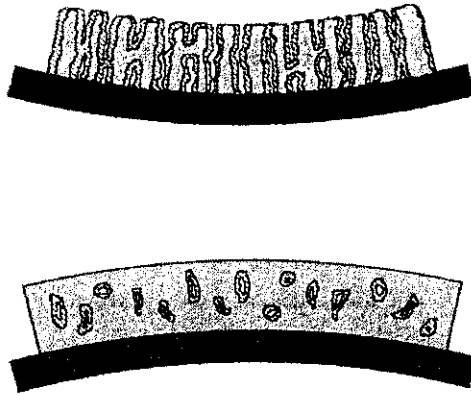


Figura 3.17 Gráfico representativo dos tipos de *stress* normalmente observados nos filmes finos.

Na determinação das constantes termomecânicas das ligas estudadas, tais como, *stress*, dureza, coeficiente de dilatação térmica e *biaxial modulus*, foram utilizadas diferentes técnicas que descreveremos a seguir.

As medidas de *stress* foram realizadas utilizando-se basicamente duas técnicas:

a) Com um perfilômetro foi obtido um perfil da superfície das amostras em função da posição, percorrendo-a sobre toda sua extensão (cerca de dois centímetros). Este perfil é utilizado para se calcular o raio de curvatura da amostra. Uma vez obtido este raio, podemos calcular o *stress*, σ , segundo a equação de *Stoney* [203,204]:

$$\sigma = \frac{E}{6(1-\nu)} \frac{d_s^2}{d_f} \frac{1}{R} \quad (5)$$

onde E e ν são o Módulo de *Young* e a Razão de *Poisson* do substrato, respectivamente; d_s e d_f são as espessuras do substrato e do filme, respectivamente; e R o raio de curvatura do conjunto filme/substrato.

b) Outra maneira de se calcular o raio de curvatura e, conseqüentemente, o valor do *stress*, é utilizar a deflexão de dois feixes (obtidos de um laser de He-Ne) incidentes em dois pontos sobre a amostra (ver figura 3.18). Para a obtenção da curvatura utilizando este sistema, é necessário o uso de uma amostra padrão, que serve como referência para a medida. Conhecendo a posição em que o feixe incide em cada um dos detetores, para a

referência, podemos determinar a curvatura de qualquer amostra através da expressão abaixo que envolve a geometria do sistema:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_0} + [\Delta X_1 + \Delta X_2] / 2ld \quad (6)$$

onde R_0 é o raio de curvatura da referência (amostra padrão); l é o caminho óptico entre a amostra e os detetores (55 cm, no caso); d é a distância entre os feixes (1 cm aprox.); e ΔX é a diferença entre a posição medida para a referência e a posição medida para a amostra. Os índices 1 e 2 representam os dois detetores de posição utilizados. Este equipamento está montado no grupo de conversão fotovoltaica do Instituto de Física da Unicamp.

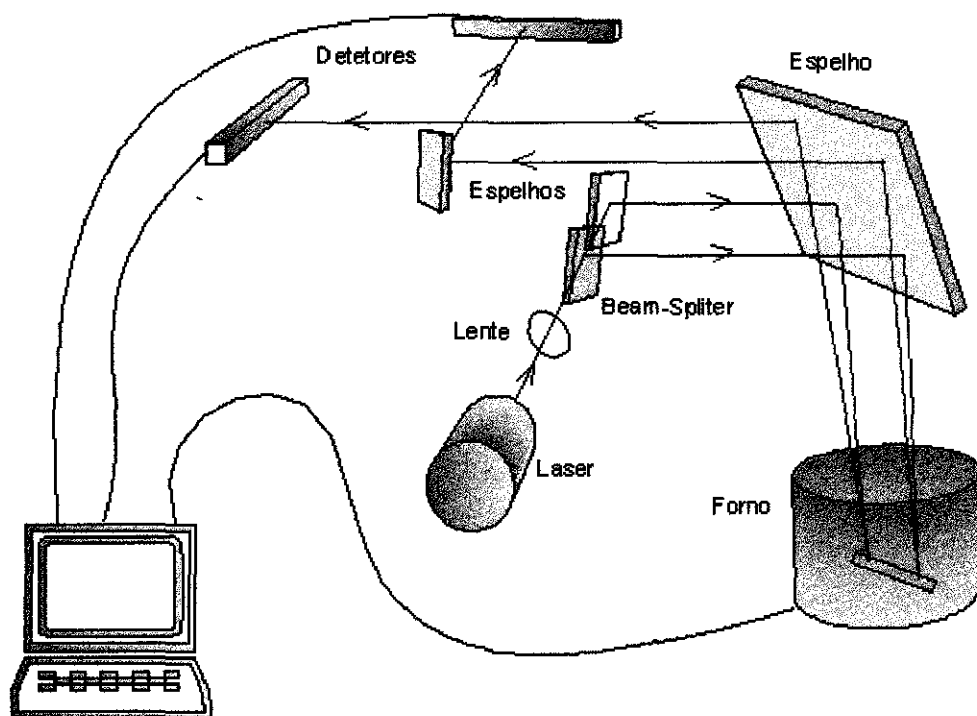


Figura 3.18 Representação esquemática do equipamento utilizado para medidas de stress usando um laser.

Este procedimento foi utilizado no estudo das amostras de germânio-nitrogênio e germânio-carbono, as quais mostraram uma ótima concordância com o primeiro método (utilizando o profilômetro).

Ao método do laser foi adicionado um pequeno forno (onde são colocadas as amostras), para obter a dependência da curvatura do sistema filme/substrato com a

temperatura, que podem ser realizadas em vácuo ou utilizando-se alguma atmosfera específica. Determinando a curvatura para filmes crescidos em diferentes substratos (no nosso caso foi utilizado Si, vidro *corning* 7059), podemos obter os valores de α_f e $[E/(1-\nu)]_f$ do filme, resolvendo o sistema de equações gerado pela relação [205]:

$$\frac{d(1/R)}{dT} = 6 \left(\frac{E}{(1-\nu)} \right)_f \left(\frac{(1-\nu)}{E} \right)_s \frac{d_f}{d_s^2} (\alpha_f - \alpha_s) \quad (7)$$

onde $1/R$ é a curvatura do sistema filme/substrato, α_s é o coeficiente de dilatação térmica do substrato, e $[E/(1-\nu)]_s$ é o *biaxial modulus* do substrato. Estas medidas em materiais amorfos são raras, no sentido de que poucos trabalhos existem na literatura sobre este tema e que nos permitirão relacioná-los com as outras propriedades da ligas estudadas.

Medidas de Nanodureza

A determinação da dureza de filmes finos é um tema difícil e com muita controvérsia. No entanto, a informação que pode nos proporcionar é muito valiosa. Para filmes finos com espessuras menores que 1 micra, a determinação da dureza é muito complicada porque as técnicas convencionais de medidas de dureza não podem ser utilizadas. Para a obtenção de valores confiáveis de dureza em filmes finos, precisa-se de nano-indentadores, pois a profundidade máxima de penetração do indentador deve ser menor que 30 % da espessura dos filmes [206]. Isto é, em filmes de espessura de 1 μm a profundidade máxima de penetração do indentador deve ser menor que 300 nm. Desta forma, medidas de micro-dureza tornam-se menos confiáveis [207].

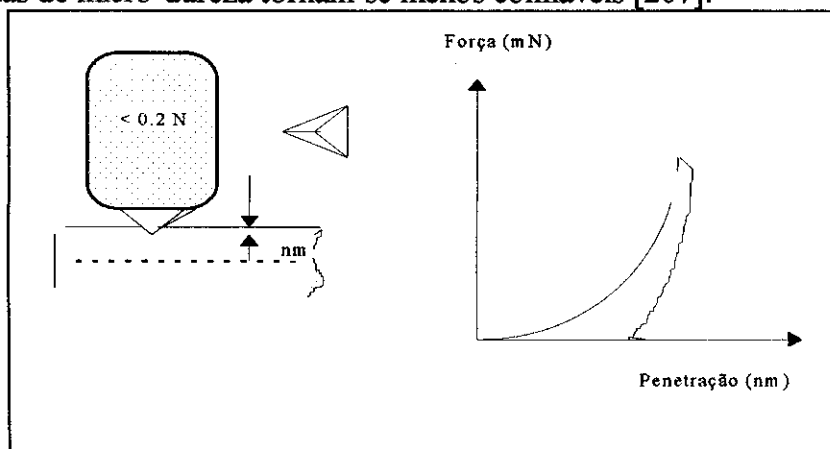


Figura 3.19 Representação esquemática do equipamento de nanodureza.

As medidas de dureza foram realizadas num nanoindentador da *Micro-Materials Limited*, modelo *Nanotest 550* do laboratório de *capas finas da Universitat de Barcelona*. Este equipamento utiliza o método de pêndulo e uma ponta de diamante tipo *Berkovich*. Este equipamento proporcionou o gráfico da profundidade como função da carga utilizada. Com estes dados e o procedimento normalmente conhecido de *Oliver and Pharr* [208] é determinado os valores da dureza. Para as medidas foram utilizadas diferentes cargas de 5, 10 e 15 mg e o valor da dureza é obtido pela média destas cargas. Por outro lado, estas medidas podem proporcionar valores de $E/(1-\nu)^2$ dos filmes, os quais podem ser comparados com o *biaxial modulus* obtidos utilizando o equipamento óptico descrito anteriormente. O gráfico 3.19 mostra uma representação esquemática deste equipamento.

CAPÍTULO 4

Ligas amorfas de germânio-carbono hidrogenadas ($a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$)

Neste capítulo, abordaremos o estudo das ligas amorfas de germânio-carbono hidrogenado ($a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) preparadas pela técnica de *rf-co-sputtering*. Diferentes tipos de estudos foram desenvolvidos, a fim de obter um bom conhecimento das propriedades desta liga.

Procuramos uma boa estratégia de preparação das amostras, pois esta liga de germânio-carbono nunca foi estudada pelo grupo de conversão fotovoltaica da Unicamp, e encontramos poucos trabalhos sistemáticos publicados na literatura [75-124]. A estratégia baseia-se em utilizar as condições de preparação de um bom $a\text{-Ge:H}$ que é amplamente conhecido no grupo. Estas condições foram descritas no capítulo 3. Como fonte de carbono temos várias alternativas, tais como fontes gasosas, como o metano, etano, etc ou fontes sólidas, como o grafite.

Optamos pela fonte sólida, o grafite, a fim de estudar o efeito do carbono na matriz de germânio, devido a possibilidade de variar um parâmetro de deposição por vez, neste caso o conteúdo de carbono nas ligas. Assim, a técnica de *co-sputtering* foi a mais apropriada, uma vez que, além do controle na concentração do carbono, permite controlar o hidrogênio na câmara de deposição, o qual não é possível em fontes gasosas de carbono. Por outro lado, o uso de fonte sólida permite utilizar o isótopo do hidrogênio, o deutério, para realizar estudos de efeito isotópico, a fim de determinar os modos vibracionais relacionados com o hidrogênio. Também permite-nos diferenciar o efeito do hidrogênio nas nossas ligas, uma vez que este pode ou não ser incorporado nas amostras.

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A amostras de germânio carbono ($a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) foram preparadas pela técnica de *rf co-sputtering*, descrita no capítulo 3. Foi utilizado alvo composto de germânio e carbono numa atmosfera de argônio e hidrogênio. Desta forma, para conteúdos de carbono (x) menores que 10 at.%, foi utilizado um alvo de germânio com pedacinhos de grafite espalhados homogeneamente sobre a superfície do alvo. Para conteúdos de carbono entre 10 at.% e 100 at.%, foi utilizado um alvo de grafite com pedacinhos de germânio espalhados homogeneamente sobre o alvo. Esta diferença é devido aos *sputtering yield* do germânio e carbono que variam em 1 ordem de grandeza [209]. Os alvos utilizados foram de alta pureza. Eventualmente, o hidrogênio foi substituído pelo deutério a fim de realizar alguns estudos que serão descritos adiante.

As condições de preparação das ligas foram as que normalmente são utilizadas para a obtenção de um bom germânio ($a\text{-Ge:H}$), com cauda de Urbach de 60 meV, densidade de defeitos da ordem de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, energia de ativação de 0.5 eV. Os parâmetros utilizados pelo grupo de conversão fotovoltaica são: a) pressão total na câmara de $14.7 \times 10^{-3} \text{ mbar}$; b) bias (voltagem de autopolarização) de 640 V; c) temperatura dos substratos de $230 \text{ }^\circ\text{C}$; d) fluxo de hidrogênio de 14 sccm. A pressão na câmara antes de cada deposição foi inferior a $1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$. Desta forma, o único parâmetro de deposição realmente variado foi a razão das áreas do germânio e carbono no alvo. Estes parâmetros foram escolhidos pois, uma vez que as propriedades da liga eram desconhecidas, precisávamos de um caminho conhecido para melhor relacionar os efeitos do carbono, em especial na rede do germânio.

Durante o trabalho com estas ligas foram preparadas 37 amostras que permitiram a realização de diferentes estudos. A seguir, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos.

ANÁLISE da COMPOSIÇÃO e MORFOLOGIA das LIGAS

A análise da composição das ligas é um dado muito importante, pois nos permite conhecer a estequiometria da liga do germânio-carbono. Com este fim foram realizadas diferentes caracterizações, as quais nos permitiram conhecer a concentração dos elementos presentes nas amostras. A composição das ligas de $a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ foi determinada através de diferentes técnicas espectroscópicas (descritas no capítulo 3). O conteúdo de carbono, germânio e argônio presente nas ligas foi determinado utilizando-se *Rutherford*

back-scattering (RBS) e para o conteúdo total de hidrogênio (ligado e não ligado) *Elastic Recoil Detection Analysis* (ERDA). Estas medidas foram realizadas nas principais amostras como referência. A tabela 4.1 mostra os resultados obtidos com estas medidas e alguns outros dados destas amostras.

Tabela 4.1 Conteúdo de carbono, germânio, argônio, hidrogênio, espessura, e conteúdo de carbono relativo determinado por RBS e XPS nas amostras de germânio-carbono:

amostra	carbono (%)	germânio (%)	argônio (%)	hidrogênio (%)	x (RBS)	x (XPS)	espessura (nm)
gec01	#	92	#	8	0.00		1190
gec03	#	82	4	14	0.02*		1090
gec05	#	92	8	+	0.09*		900
gec06	9	60	4	27	0.12	0.19	830
gec08	24	49	3	24	0.26	0.22	480
gec09	24	69	7	+	0.26		550
gec11	12	80	8	+	0.13		500
gec15	#	91	9	+	0.09*		840
gec16	27	67	6	+	0.29		300
gec18	12	80	8	+	0.13		190
gec19	50	50	#	+	0.5	0.42	130
gec20	86	1	#	13	0.99	0.98	100
gec23	13	87	#	+	0.13		1020
gec27	7	69	3	21	0.09		970
gec28	11	61	4	24	0.15		760
gec29	11	61	4	24	0.15		940
gec30	19	54	4	23	0.26	0.21	1010
gec31	31	48	2	19	0.39		1020
gec32	19	63	#	18	0.23	0.22	560
gec33	27	43	2	28	0.39		440
gec34	53	22	#	25	0.71	0.65	230

* representam valores estimados utilizando as áreas relativas de germânio e carbono no alvo com os valores obtidos de carbono determinados por RBS.

não foi possível medir o conteúdo de carbono e/ou argônio.

+ não foi medido o conteúdo de hidrogênio. Desta forma, o conteúdo de germânio e carbono foi normalizado.

O conteúdo de carbono (x) das ligas obtido, por RBS, representa a razão das concentrações de $[C]/([Ge] + [C])$. Na figura 4.1 está representado o conteúdo de a) argônio e (b) hidrogênio como uma função do conteúdo de carbono (x) nas ligas de $a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$, na qual, o conteúdo de argônio é relativo ao germânio e carbono, e o conteúdo de

hidrogênio determinado por ERDA corresponde ao hidrogênio total presente nas amostras, tanto na forma ligado como não ligado ou H_2 .

Na figura 4.1(a) podemos observar que o argônio mantém-se aproximadamente constante à medida que o conteúdo de carbono aumenta até 30 at.%. Logo, o conteúdo de argônio diminui para conteúdos de carbono maiores. No entanto, na região de conteúdos de carbono menores que 30 at.% em algumas amostras não foi detectado argônio. Este é um tema que ainda estamos estudando, mas possivelmente seja devido a problemas de medida. Por outro lado, na figura 4.1 (b) observamos a variação do conteúdo de hidrogênio nas ligas, que aumenta de 8 at.% até 25 at.% enquanto o conteúdo de carbono aumenta até 20 at.%. Depois, permanece aproximadamente constante à medida que o conteúdo de carbono aumenta de 20 at.% até 60 at.%, aproximadamente. Por último, o conteúdo de hidrogênio diminui para aproximadamente 15 at.% na amostra de carbono (sem germânio), isto é, a-C:H.

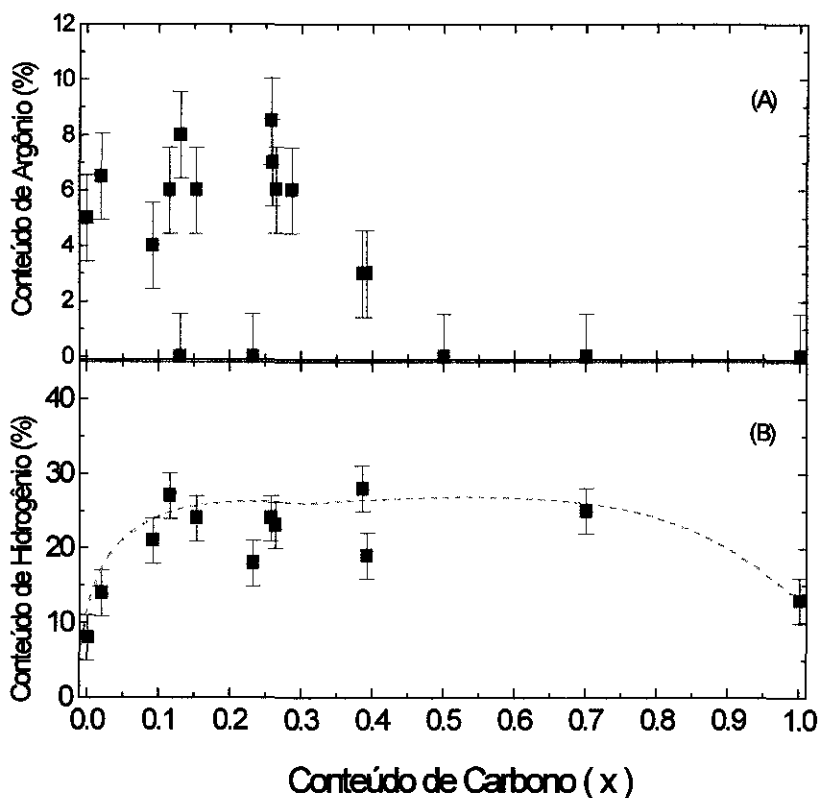


Figura 4.1 Conteúdo de (a) argônio e (b) hidrogênio como função do conteúdo de carbono (x) das amostras de germânio-carbono. A linha pontilhada nesta e nas demais figuras serve de guia para os olhos.

A taxa de deposição das ligas é um parâmetro que também é importante quando estuda-se a possível aplicabilidade do material. A figura 4.2 mostra o efeito do aumento do conteúdo de carbono (x) na taxa de deposição dos filmes de germânio-carbono. Pode-se observar que a taxa de deposição cai abruptamente em aproximadamente duas ordens de grandeza desde material de germânio puro até carbono puro. Este comportamento é maior do que esperado se comparado com a razão entre os *sputtering yield* do germânio e do carbono que é de apenas uma ordem de grandeza [209]. Uma razão deste efeito está associada a presença do hidrogênio no processo de deposição das amostras, que não é considerada na determinação do *sputtering yield* do germânio e carbono. Além de outros processos envolvidos na geração do plasma para o crescimento dos filmes, está relacionado também o tempo de residência dos gases precursores, o caminho livre dos elementos ejetados do alvo, etc. Neste sentido, maiores estudos são necessários a fim de esclarecer com mais precisão quais são os efeitos principais que determinam este tipo de comportamento.

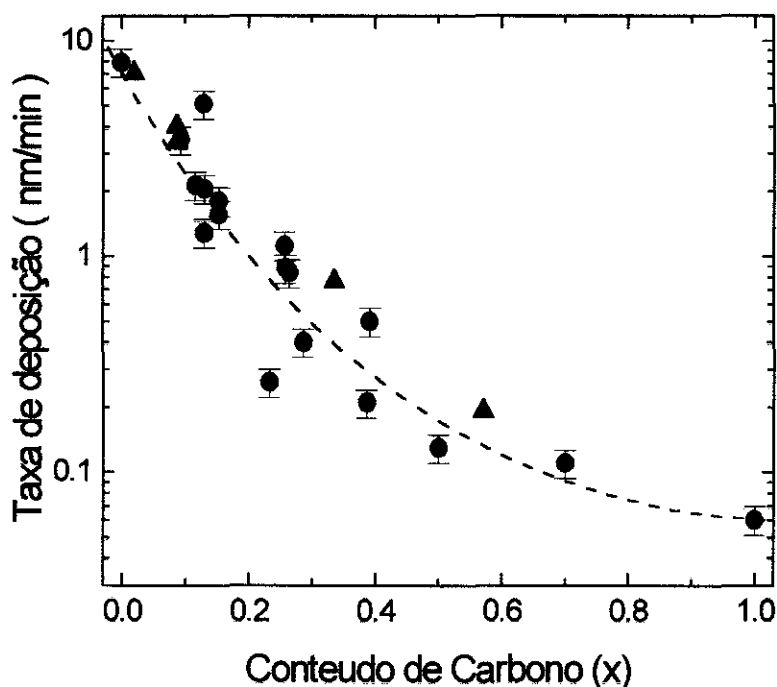


Figura 4.2 Taxa de deposição em função do conteúdo de carbono nas amostras de germânio-carbono.

Medidas de espectroscopia de difração de raios-x e SIMS

Uma vez que estas ligas são pouco conhecidas e a informação sobre a temperatura de cristalização é desconhecida, entre outras coisas, foi necessário realizar medidas de difração de raios x. Com este método pode-se determinar se existe ou não presença de estados micro-cristalinos e/ou determinar claramente a amorficidade das ligas. A figura 4.3 mostra os espectros de difração de raios x para diferentes amostras, com conteúdos de carbono variáveis. Como pode ser observado na figura 4.3, não existe a presença de banda estreita, além do relativo ao substrato de silício em 69 graus, que seria indicativo da presença de alguma fase micro-cristalina. Desta forma, a medida em quase todas as amostras evidenciaram que o material preparado de germânio-carbono é amorfo.

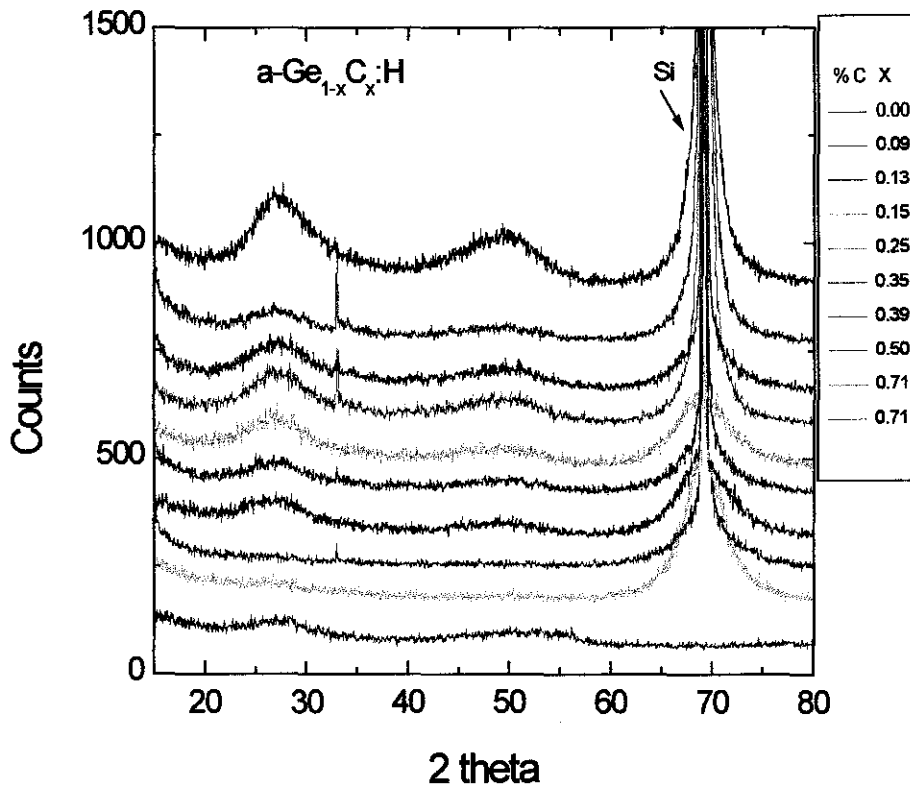


Figura 4.3 Espectros de difração de raios X das amostras de germânio-carbono como uma função do conteúdo de carbono (x) presente nas ligas de germânio-carbono.

Outra forma que também nos permite conhecer como está a distribuição dos elementos presentes na liga é através de medidas de SIMS. Esta técnica foi descrita no capítulo 3. Estas medidas, que são destrutivas, não foram realizadas em todas as amostras, somente em algumas delas. Este estudo nos permitiu ter uma idéia de como o germânio,

carbono e hidrogênio estão distribuídos ao longo da amostra. A figura 4.4 mostra um espectro de SIMS, em profundidade, numa amostra de germânio-carbono. Nesta figura, pode-se observar que a distribuição dos elementos presentes é homogênea ao longo da varredura em profundidade (*sputter time*) na amostra. Dentro do erro experimental, podemos dizer que a amostra tem uma distribuição constante de germânio e carbono no seu interior.

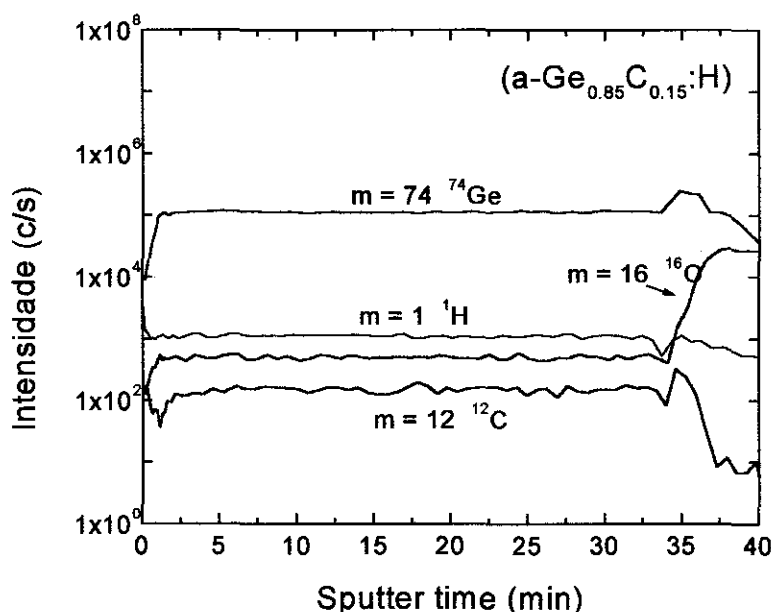


Figura 4.4 Espectro de SIMS de uma amostra de germânio carbono como função da profundidade dada em tempo de sputtering de Ar. Os valores mostrados são relativos.

DISCUSSÃO

A distribuição dos pedacinhos do alvo composto na superfície do alvo principal é homogênea a fim de ter uma distribuição constante das concentrações dos elementos presentes na amostra. Observando a tabela 4.1 temos que os valores de conteúdo de carbono (x) obtidos tanto por RBS e XPS são muito próximos. Entretanto, as medidas de XPS não são as mais satisfatórias, devido a problemas de contaminação de carbono na superfície da amostra, que normalmente aparecem, alterando alguns destes dados.

A distribuição, no entanto, lateral e em profundidade das concentrações dos elementos de uma amostra pode variar. A fim de verificar este fato, fizemos medidas de SIMS, como observado na figura 4.4, a distribuição em profundidade dos elementos presentes na amostra indicaram que são constantes. Mas, no que se refere à distribuição

lateral na amostra não temos dados de SIMS. No entanto, medidas de micro-Raman em algumas amostras foram realizadas

Utilizando micro-Raman, uma técnica muito fina que permite realizar varreduras laterais (por possuir uma resolução lateral menor que 1 μm), fizemos uma varredura lateral em algumas amostras. Comparando as bandas obtidas para o germânio e carbono (ver figura 4.17) observamos apenas pequenas variações, o que sugere que a distribuição lateral dos elementos presentes seria quase constante. Desta forma, comprovamos que a distribuição lateral e em profundidade das concentrações dos elementos presente nas nossas ligas é quase constante. Entretanto pequenas variações podem acontecer, mas para os tipos de análises que fizemos não produzem mudanças significativas.

A concentração de hidrogênio pode nos dar também informação concernente à estrutura dos nossos filmes. Na literatura é bem conhecido que filmes poliméricos são altamente hidrogenados ($> 30 \text{ at.}\%$) [210]. Entretanto os nossos filmes possuem concentrações de hidrogênio menores que $25 \text{ at.}\%$ (ver figura 4.1b). Isto estaria nos indicando que em nossos filmes não existe presença de estados poliméricos.

PROPRIEDADES ÓPTICAS

Uma das formas de se conhecer a qualidade de um material e as possibilidades de aplicações em dispositivos opto-eletrônicos é conhecer as suas propriedades ópticas e elétricas, tais como a banda proibida óptica, o índice de refração, a condutividade, etc. Assim, estes parâmetros serão mostrados a seguir a fim de observar a qualidade da liga germânio-carbono. Entretanto, na determinação destas constantes tivemos um inconveniente para amostras com alto conteúdo de carbono. De acordo com a figura 4.2, obter amostras de germânio-carbono com espessura maior que $0.5 \mu\text{m}$ para conteúdos de carbono maiores que $40 \text{ at.}\%$ é muito demorado e pouco viável tecnologicamente. O procedimento normalmente utilizado de Swanepoel [179] não é mais viável em amostras com espessuras menores que $0.5 \mu\text{m}$, ou aquelas que não apresentam uma região transparente de transmissão. Portanto, estes parâmetros serão somente apresentados para amostras com conteúdos de carbono menores que $40 \text{ at.}\%$.

Medidas das constantes ópticas

Como foi mencionado no capítulo 3, o coeficiente de absorção e o índice de refração são normalmente determinados utilizando-se o método amplamente conhecido de Swanepoel [179]. A figura 4.5 mostra a banda proibida óptica como uma função do conteúdo de carbono para as amostras de germânio carbono. Normalmente, como mencionado no capítulo 3, nos materiais amorfos é utilizado dois parâmetros que indicam o valor da banda proibida óptica, os quais são E_{tauc} e E_{04} . Estes parâmetros mantêm o mesmo comportamento durante o aumento do conteúdo de carbono nas ligas de germânio-carbono, como pode ser observado na figura 4.5. Esta propriedade tem sido observada em outros materiais amorfos, como por exemplo o silício amorfo e o germânio amorfo. O E_{tauc} e o E_{04} aumentam quase linearmente quando o conteúdo de carbono aumenta até 20 at.%. A partir daí, estes parâmetros mantêm-se aproximadamente constantes para conteúdos de carbono maiores que 20 at.%. Além disso, existe uma relação linear entre estes dois parâmetros, sendo que E_{04} é deslocado positivamente em 0.13 eV do E_{tauc} (ver figura 4.6).

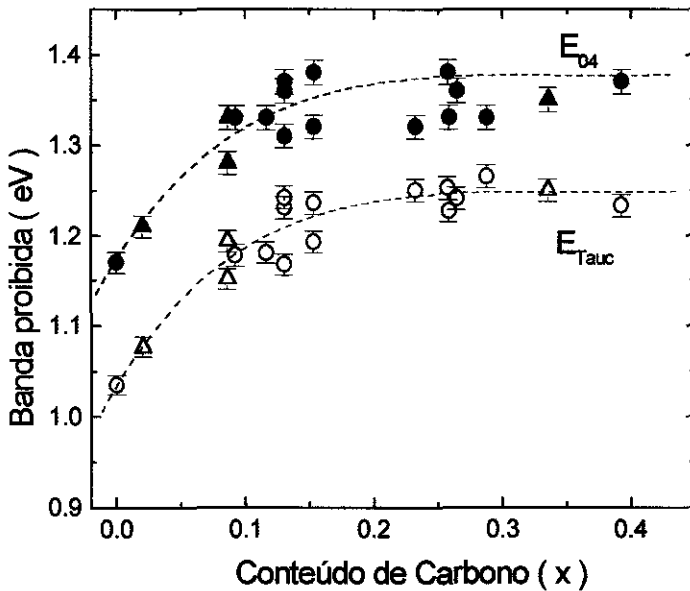


Figura 4.5 Banda proibida óptica como função do conteúdo de carbono nas amostras de germânio-carbono. A linha pontilhada serve de guia.

O comportamento da banda proibida pode nos dar uma idéia intuitiva do que está ocorrendo com a estrutura na liga. O aumento linear da banda proibida está relacionado, para a liga amorfa de silício carbono, ao efeito da incorporação do carbono na rede do silício com estados de hibridização sp^3 . Logo, um afastamento deste comportamento linear

tem sido explicado pela presença dos estados sp^2 do carbono [211]. Desta forma, este tipo de comportamento é muito provável de estar ocorrendo nas nossas ligas.

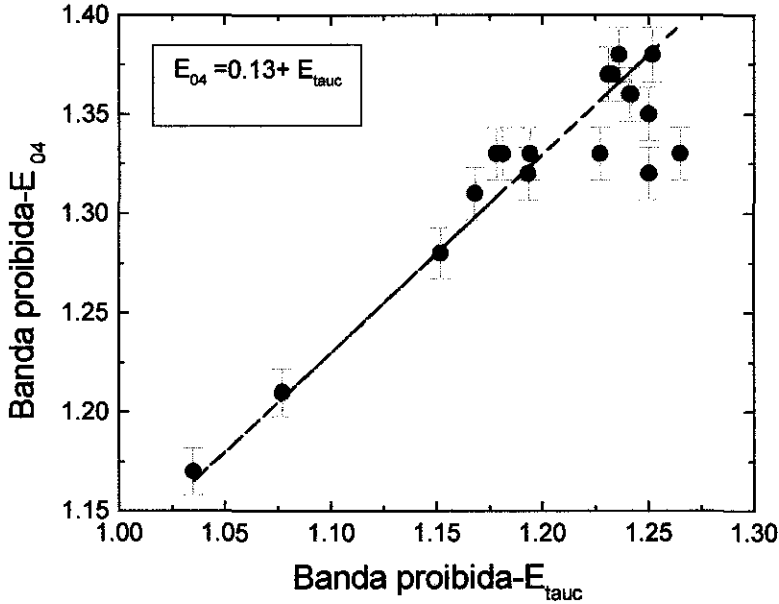


Figura 4.6 Relação entre o E_{04} e o E_{tauc} para as ligas de germânio-carbono.

O aumento na banda proibida óptica na região de conteúdo de carbono abaixo de 20 at.% estaria, por sua vez, associado a um aumento nas ligações do germânio com hidrogênio, germânio com carbono ou carbono com hidrogênio. Todas estas ligações, preferencialmente, estão em estados sp^3 tanto do germânio como do carbono. Na região das amostras com conteúdos de carbono acima de 20 at.%, estaríamos tendo vários comportamentos, isto é, uma concorrência entre estados sp^3 e sp^2 do carbono, além das ligações do germânio-hidrogênio. Medidas de infravermelho e Raman podem nos ajudar a entender melhor isto, como será observado nas propriedades estruturais.

Outro parâmetro óptico normalmente utilizado é o índice de refração. Este parâmetro é obtido de acordo com o modelo proposto por Swanepoel (ver capítulo 3) e extrapolado para energia zero. Como pode-se observar na figura 4.7, o índice de refração diminui, enquanto que o conteúdo de carbono aumenta até 20 at.%. Para conteúdos de carbono acima de 20 at.%, o índice de refração permanece mais ou menos constante. Desta forma, estaríamos tendo duas regiões de comportamento do índice de refração em relação ao conteúdo de carbono, análogo ao comportamento da banda proibida óptica.

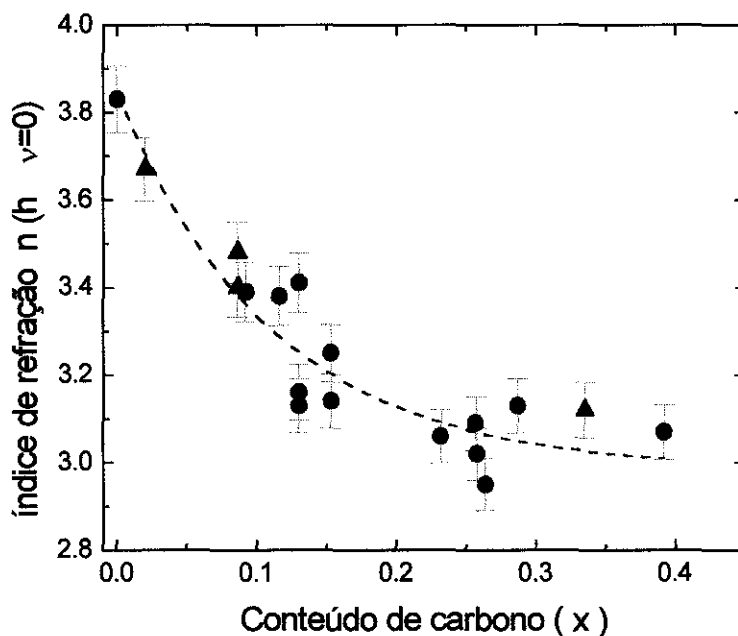


Figura 4.7 Índice de refração como função do conteúdo de carbono nas amostras de germânio-carbono. A linha pontilhada serve de guia.

Medidas de PDS

Outros parâmetros ópticos normalmente utilizados são a energia de Urbach E_u e o $B^{1/2}$ (parâmetro de Tauc). Estes parâmetros foram obtidos de acordo com os procedimentos descritos no capítulo 3. A figura 4.8 e 4.9 mostram o comportamento destes parâmetros como função do conteúdo de carbono nas ligas de germânio-carbono. Como pode-se observar nestas figuras, temos duas regiões de comportamento com o conteúdo de carbono como evidenciado anteriormente. Estes parâmetros nos dão uma idéia sobre a desordem topológica do material. Na medida que o E_u aumenta e o B de Tauc diminui, este tipo de comportamento estaria nos indicando um aumento na desordem no material, isto é, o que se percebe à medida que aumentamos o conteúdo de carbono até 20 at.% nas nossas ligas. Esta desordem pode estar relacionado ao fato de trocar as ligações do Ge-Ge por Ge-C.

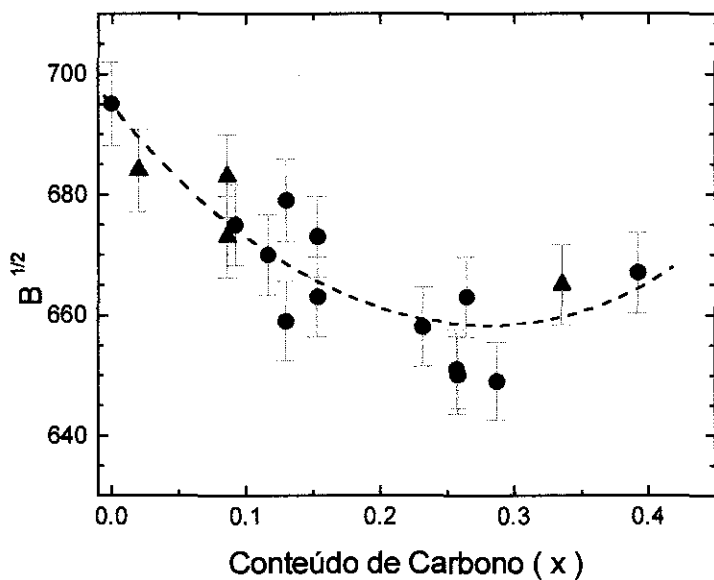


Figura 4.8 $B^{1/2}$ (parâmetro de Tauc) como uma função do conteúdo de carbono nas amostras de germânio-carbono. A linha pontilhada serve de guia.

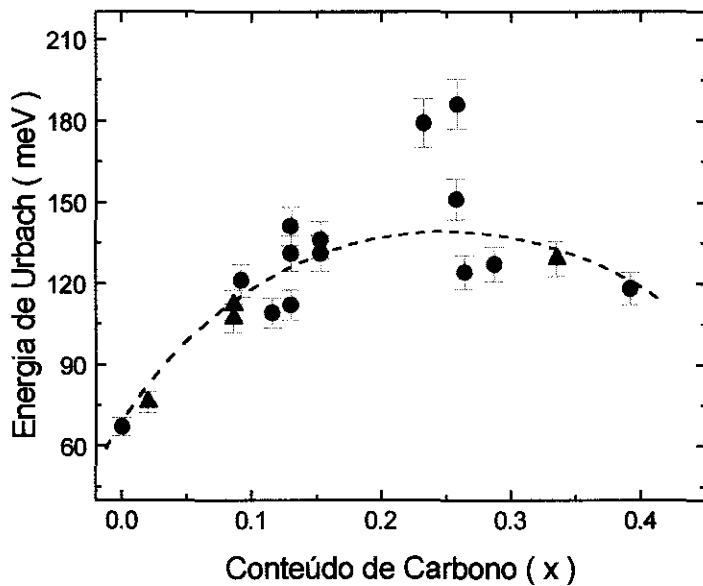


Figura 4.9 Energia de Urbach como função do conteúdo de carbono nas amostras de germânio-carbono. A linha pontilhada serve de guia.

DISCUSSÕES

Propriedades opto-estruturais

A abertura da banda proibida óptica à medida que o conteúdo de carbono aumenta de 0 at.% até 20 at.% (figura 4.5), pode ser relacionado a um incremento da concentração das ligações Ge-C, como observado na figura 4.15. No entanto, observamos também que o hidrogênio aumenta nesta mesma faixa de conteúdo de carbono (figura 4.2). Mas, este hidrogênio está basicamente ligado ao carbono, devido ao fato da quantidade de hidrogênio ligado ao germânio mantém-se constante ou diminui de acordo com a figura 4.15. No entanto, na mesma figura observa-se um pequeno incremento do hidrogênio ligado ao germânio, porém este incremento não é o suficiente para produzir um aumento na banda proibida óptica.

Para conteúdos de carbono maiores que 20 at.%, a banda proibida torna-se constante. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento da concentração de hidridizações sp^2 do carbono. Nós não medimos a razão sp^3/sp^2 (usualmente utilizando EELS ou NMR) para investigar o comportamento mais precisamente. No entanto, é bem conhecido na literatura que a presença de estados- π contribuem para a diminuição da banda proibida em filmes de a-C:H e em a-Si_{1-x}C_xH. Por outro lado, também na literatura pode-se observar que em filmes de a-C:H duros, a banda proibida está relacionada à razão entre as concentrações sp^3/sp^2 [212]. Em resumo, na região do conteúdo de carbono entre $0 < x < 0.2$, a abertura da banda proibida óptica pode ser explicada principalmente pela incorporação de carbono sp^3 ligado ao germânio e hidrogênio. Para conteúdos de carbono maiores que 20 at.%, a quantidade de ligações- π aumenta, impedindo a abertura da banda proibida óptica.

PROPRIEDADES ELÉTRICAS

As propriedades elétricas, especificamente a energia de ativação e a condutividade no escuro em temperatura ambiente, estão relacionadas com a qualidade de um determinado material, e que podem possibilitar alguma aplicação ou não em dispositivos. As propriedades elétricas da liga de germânio-carbono foram determinadas realizando medidas de condutividade no escuro como função da temperatura. Outras medidas elétricas ou opto-eletrônicas podem ser realizadas, como a fotocondutividade, a fim de conhecer melhor estas propriedades nas ligas. O conhecimento da condutividade no

escuro, no entanto, é um primeiro passo no estudo destas propriedades da liga de germânio-carbono.

A figura 4.10 apresenta o comportamento da condutividade no escuro como função do inverso da temperatura (gráfico de Arrhenius) de amostras de germânio-carbono, com diferentes conteúdos de carbono. Pode-se observar que a nossa amostra de partida, isto é a-Ge:H (sem carbono), apresenta um comportamento ativado por 8 ordens de grandeza. Este é um indicativo da boa qualidade do material que usamos como referência para as condições de preparação. O restante das amostras apresenta também um bom comportamento ativado com várias ordens de grandeza.

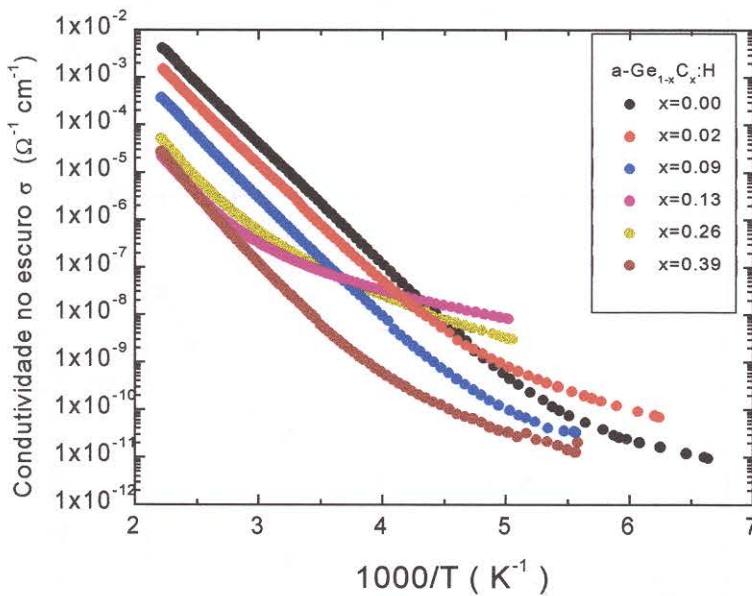


Figura 4.10 Condutividade no escuro como função do inverso da temperatura para as amostras de germânio-carbono, com diferentes conteúdos de carbono.

A partir das curvas de condutividade da figura 4.10, foi determinada a condutividade no escuro em temperatura ambiente (300 K) e a energia de ativação. Como mencionamos no capítulo 3, a energia de ativação é determinada na região linear da curva de condutividade (região ativada). Estes valores podem ser observados na figura 4.11 como função do conteúdo de carbono presentes nas ligas. Pode-se observar ainda que para conteúdos de carbono maiores que 20 at.%, os valores de condutividade à temperatura ambiente não continuam diminuindo. Este é um indicativo da presença de estados sp^2 , pois no caso do carbono amorfo, a condutividade no escuro em temperatura ambiente tende a valores de 10^{-8} ohm/cm^2 em materiais com grande presença de estados

gráficos. Desta forma, estes dados mostram mais uma vez a presença de estados sp^2 do carbono nas ligas de germânio-carbono com alto conteúdo de carbono.

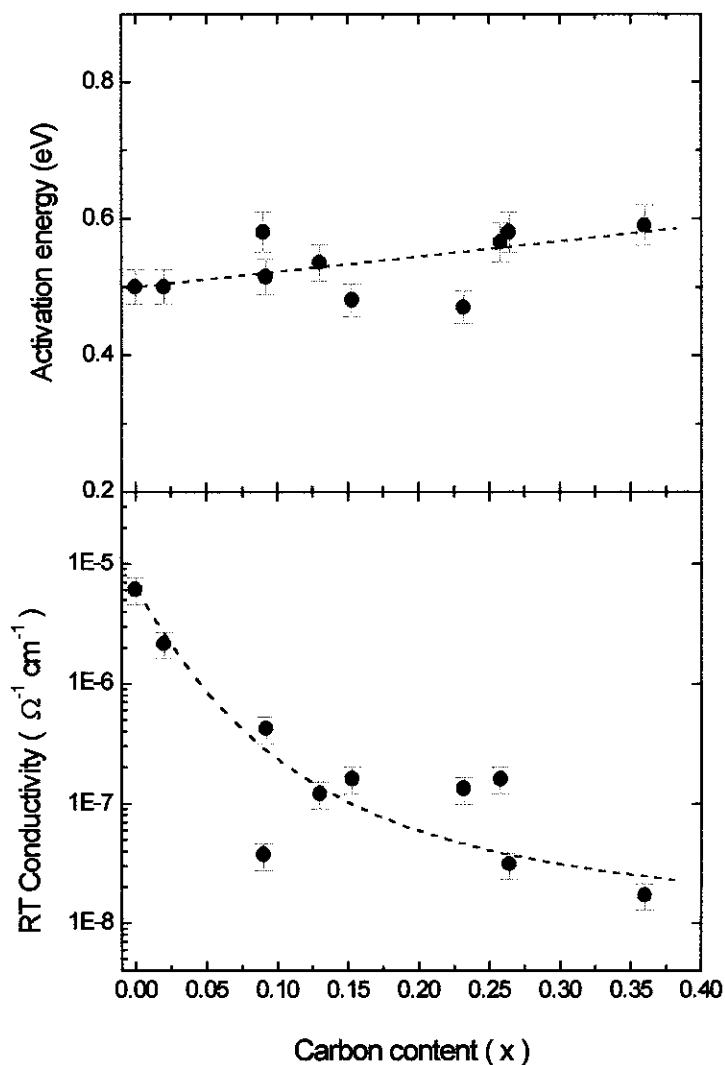


Figura 4.11 Condutividade no escuro em temperatura ambiente e energia de ativação como uma função do conteúdo de carbono presentes nas ligas de germânio-carbono.

O gráfico 4.12 mostra os nossos dados com os apresentados por Drusedau et.al [110] e Saito et.al. [113]. Como pode-se observar, o valor da energia de ativação da amostra sem carbono, isto é o a-Ge:H, apresenta valores próximos a 0.5, muito melhores que os mostrados pelos outros laboratórios tomados como referência.

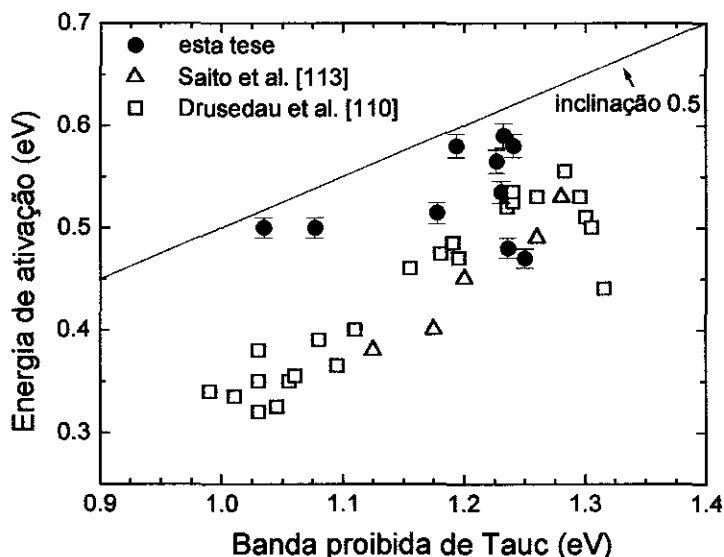


Figura 4.12 Energia de ativação como função da banda proibida óptica de Tauc comparando-a com outros trabalhos da literatura.

DISCUSSÕES

Propriedades eletrônicas

A redução em quase 2 ordens de grandeza na condutividade no escuro na faixa de conteúdo de carbono entre $0 < x < 0.2$ (figura 4.11), pode ser explicada pela incorporação de ligações sp^3 do germânio com o carbono. Para conteúdos de carbono maiores que 20 at.%, a condutividade no escuro pára de diminuir. Isto pode ser devido a um incremento de carbono em configuração sp^2 , que vai em concordância com a tendência da banda proibida óptica como uma função do conteúdo de carbono (figura 4.5). Na literatura é conhecido que sítios de carbono em estados sp^2 também incrementam a condutividade em filmes de a-C:H [213].

Na figura 4.11, pode ser observado que a faixa de regime ativado das curvas de condutividade como função do inverso da temperatura diminui à medida que o conteúdo de carbono aumenta. Este comportamento pode estar relacionado ao incremento na densidade de defeitos. Isto também pode ser observado pelas medidas de PDS, ver figura 4.9. A energia de ativação de várias amostras possuem valores próximos da metade da banda proibida óptica de Tauc, como mostra a figura 4.12. Isto estaria indicando que os

nossos filmes possuem boas propriedades eletrônicas. Por outro lado, também observamos que várias das nossas amostras possuem valores maiores que os reportados nas referências [110] e [113] para o mesmo valor de banda proibida óptica de Tauc. A diferença principal está no fato de que os nossos filmes foram preparados nas condições em que a energia de ativação das amostras sem carbono, isto é a-Ge:H (0.5 eV), é maior que as reportadas nas referências mencionadas (0.35 eV). Por esta razão, as nossas amostras tendem a possuir energia de ativação maiores, o que nos indica que possuem melhores propriedades optoeletrônicas e estruturais.

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

O estudo das propriedades estruturais é uma parte interessante na ciência dos materiais. A estrutura do material pode ser estudada com diferentes técnicas, as quais fornecem diferentes tipos de informações que podem ou não ser complementares. Neste sentido, utilizamos diferentes resultados obtidos com a espectroscopia por transmissão no infravermelho, de espalhamento Raman, XPS, etc. Estas técnicas nos fornece informações sobre a estrutura local através das ligações presentes e suas propriedades nas ligas.

Medidas de Transmissão no infravermelho

Os espectros de coeficiente de absorção como uma função do número de onda para as ligas de germânio carbono com diferentes conteúdos de carbono é mostrado na figura 4.13. O coeficiente de absorção foi determinado de acordo com o procedimento descrito no capítulo 3.

Neste gráfico, observamos que o espectro da amostra sem carbono, isto é a-Ge:H, curva (a), apresenta duas regiões de bandas de absorção, a) um dubleto na região entre 1600 e 2000 cm^{-1} e b) uma banda em mais ou menos 560 cm^{-1} , as quais são associadas as vibrações Ge-H_n *stretching* e *wagging*, respectivamente. A atribuição do modo vibracional da banda em 1980 cm^{-1} no dubleto é contraditória na literatura. Esta tem sido associada ao modo Ge-H *stretching* em superfícies de *voids* na amostra e também como o modo *stretching* de polihidretos. Esta última vem acompanhada da presença evidente ou não de modos *bending* em torno de 800 cm^{-1} . Desta forma, a banda em 1980 cm^{-1} tem a contribuição, acreditamos nós, destas duas contribuições. A determinação de qual contribuição é maior nesta banda ainda é um tema não muito fácil de ser definido. No entanto, na curva (a) é observado pouca ou quase nula a presença de bandas em torno de

800 cm^{-1} , o que estaria indicando que a contribuição dos polihidretos é pequena. Desta forma, a contribuição do modo *stretching* em superfícies deve ser maior.

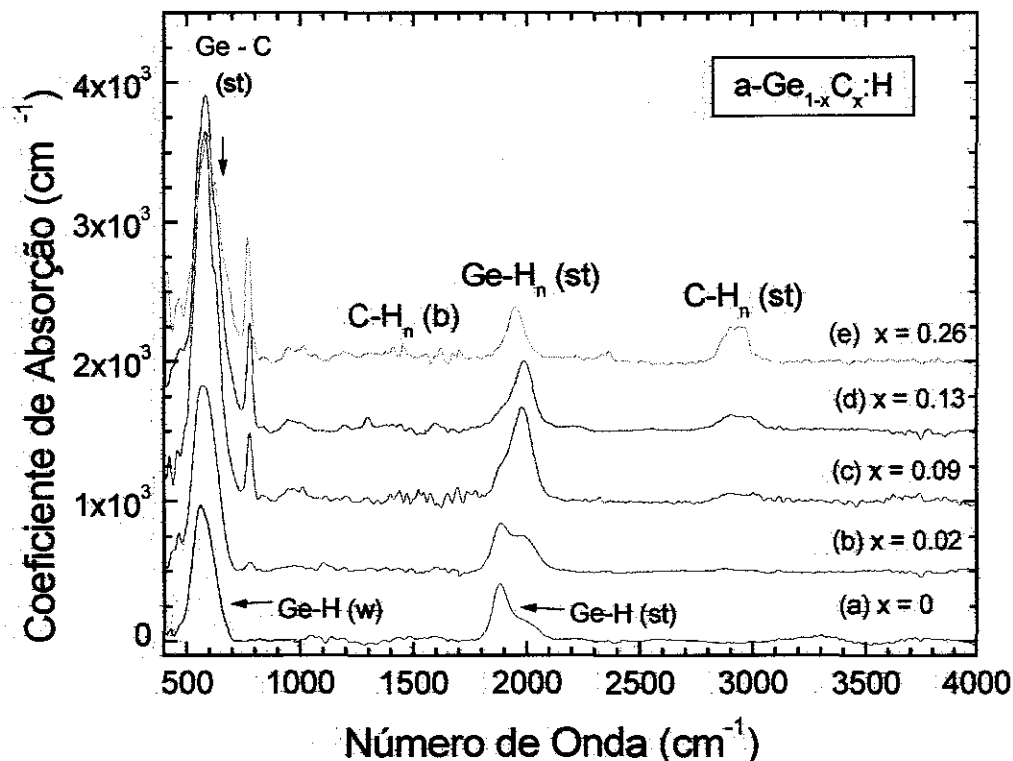


Figura 4.13 Espectros de infravermelho nas amostras de germânio-carbono, mostrando o coeficiente de absorção como uma função do número de onda para amostras com conteúdos de carbono entre 0 at.% e 26 at.%.

À medida que aumentamos o conteúdo de carbono presentes nas ligas de germânio-carbono, observamos o surgimento de novas bandas de absorção, curvas (b) até (e), as quais podemos dividir em quatro regiões.

a) Região entre 2800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} . Esta é a região dos modos C-H_n *stretching*, na qual existe uma mistura de ligações do carbono com o hidrogênio em diferentes configurações e hibridizações.

b) Na região entre 1600 e 2100 cm^{-1} , encontram-se os modos atribuídos a Ge-H *stretching*. Também é observado que o modo em 1980 cm^{-1} é atribuído na literatura a Ge-H *stretching surface*, ou aos modos Ge-H *stretching* de polihidretos. Este último está associado à presença de modos *bending* na região de 800 cm^{-1} .

c) A região entre 1200 e 1600 cm^{-1} corresponde aos modos C-H_n *bending* associados aos modos *stretching* na vizinhança de 3000 cm^{-1} .

d) A região abaixo de 1000 cm^{-1} , é um pouco complicada, pois além dos modos atribuídos a Ge-H *wagging* em 560 cm^{-1} , existem outros modos que não estão muito bem definidos na literatura. Este ponto será abordado com maior clareza, e para isto utilizamos amostras não hidrogenadas e deuteradas.

Os espectros de absorção no infravermelho de amostras com conteúdos de carbono maiores que 26 at.% não estão presentes devido à vários fatores, entre eles, as bandas de absorção não estão bem definidas devido à espessura menor que 0.5 μm destas amostras, assim, a análise das bandas torna-se menos clara. No entanto, o comportamento das bandas é essencialmente o mesmo como descrito acima.

Observando novamente as curvas (b) até (e), na figura 4.13, podemos ver que na região em torno de 3000 cm^{-1} , esta banda tem maior presença abaixo de 3000 cm^{-1} . Este comportamento, de acordo com a literatura do a-C:H, está indicando que o carbono ligado ao hidrogênio encontra-se principalmente ligado em hibridização sp^3 .

Analisando a região do duplete associado a banda Ge-H *stretching*, observamos que à medida que aumentamos o conteúdo de carbono, o duplete tende a desaparecer, surgindo somente uma banda. Por outro lado, observamos também que na região de 800 cm^{-1} teríamos uma pequena contribuição da banda Ge-H *bending*. Desta forma, a contribuição da banda atribuída a Ge-H *stretching* no *bulk* em 1890 cm^{-1} estaria diminuindo, logo teríamos que, além da contribuição do modo Ge-H *stretching* em *voids*, uma maior contribuição deste modo devido aos polihidretos que aumentaria à medida que aumentamos o conteúdo de carbono.

A região entre 1100 e 1600 cm^{-1} , como mencionado anteriormente, representa a zona dos C-H_n *bending* correspondente aos *stretching* em torno de 3000 cm^{-1} . Devido ao fato da presença deste ser muito pequena, uma análise mais detalhada é difícil de ser realizada. No entanto, podemos mencionar que a banda associada as ligações $\text{C}=\text{C}$ do carbono em hibridizações sp^2 do carbono, em torno de 1600 cm^{-1} , é muito pequena. Este fato é um indicativo de que temos pouca presença destes estados na região do conteúdo de carbono mostrada.

Agora para a análise da região abaixo de 1000 cm^{-1} temos que recorrer a outros espectros, a fim de esclarecer os modos presentes nesta região. Desta forma, preparamos amostras nas mesmas condições de preparação com a seguinte diferença: a) uma amostra foi preparada sem hidrogênio na câmara de deposição, e b) outra amostra foi preparada substituindo o hidrogênio pelo deutério na deposição. A primeira amostra foi preparada assim, a fim de determinar as ligações sem hidrogênio e determinar a posição da ligação

Ge-C *stretching*. A segunda amostra foi preparada para definir melhor os modos ligados ao hidrogênio utilizando o efeito isotópico (descrito na capítulo 3). A figura 4.14 mostra o espectro de absorção como função do número de onda destas amostras.

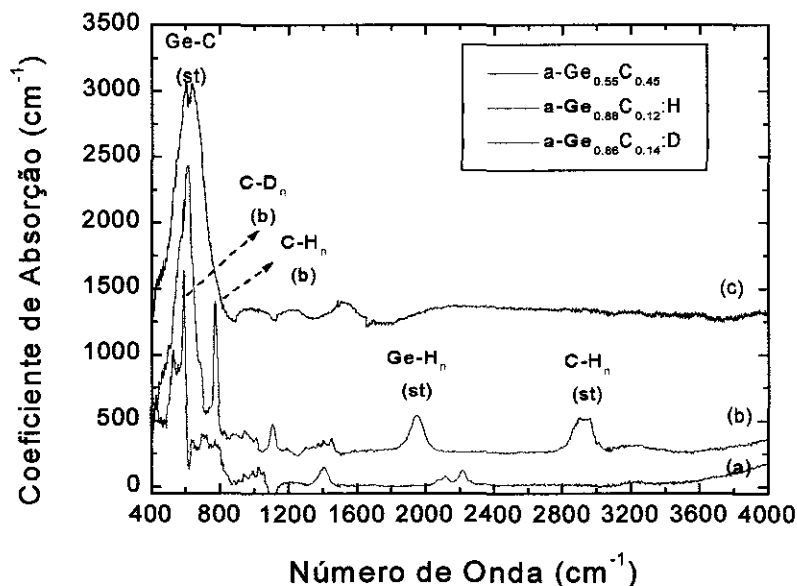


Figura 4.14 Espectro de absorção no infravermelho como função do número de onda das amostras de germânio-carbono preparada nas mesmas condições de deposição com a diferença de que a) é deuterada; b) e hidrogenada c) sem hidrogênio.

Como pode ser observado na figura 4.14(c) a amostra sem hidrogênio apresenta uma banda intensa em torno de 620 cm^{-1} , a qual atribuímos à vibração Ge-C *stretching*; uma vez que só pode ser observada esta vibração que é ativa no infravermelho. Por outro lado, queremos ressaltar o fato da maior intensidade desta banda, onde o conteúdo de carbono é três vezes maior que a amostra hidrogenada ou deuterada. Se considerarmos o valor do conteúdo de carbono correspondente a razão das áreas relativas do germânio e carbono no alvo, este é muito próximo ao valor da amostra não hidrogenada. Desta forma, aqui uma vez mais é evidenciado o fato do hidrogênio ser o responsável por este efeito como também foi mostrado pela taxa de deposição, na figura 4.2.

Observando as figuras 4.14(a) e (b) podemos diferenciar quais são as bandas que sofrerão o efeito isotópico, isto é, a mudança na sua posição devido ao fato de mudar a massa do hidrogênio pelo seu isótopo, o deutério. Comparando o espectro da amostra hidrogenada com a deuterada, observamos que a banda na vizinhança de 3000 cm^{-1} , relativa ao C-H_n *stretching*, sofre um deslocamento para a região em torno de 2400 cm^{-1} no seu equivalente deuterado. Outra banda é o duplete Ge-H *stretching* em torno de 1900 cm^{-1} . O seu equivalente deuterado desloca-se para cerca de 1400 cm^{-1} . Se considerarmos a

razão nas posições destas bandas associadas, obtemos um valor de aproximadamente 1.33 muito próximo do valor esperado de 1.44 para efeito isotópico relativo aos modos *stretching*.

Observando novamente a curva hidrogenada e deuterada, observamos que as bandas relacionadas ao modo $C-H_n$ *bending* em torno de 1400 cm^{-1} sofre um deslocamento para cerca de 1100 cm^{-1} no seu equivalente deuterado. Se considerarmos a razão entre suas posições temos um valor de 1.29, muito apropriado para efeito isotópico relativo aos modos *bending*.

Por último, observando novamente a curva hidrogenada e deuterada, observamos que a banda em 755 cm^{-1} sofre um deslocamento para 580 cm^{-1} na amostra deuterada e a razão entre estas duas posições é de 1.29. Este valor também é apropriado para efeito isotópico dos modos *bending*. Este efeito está indicando que esta banda de absorção é um modo de vibração associado com ligações hidrogenadas de tipo *bending*. Na literatura, nesta posição achamos que o modo $C-H_3$ *bending* é uma boa possibilidade.

Resumindo, abaixo de 1000 cm^{-1} teríamos, além do modo $Ge-H$ *wagging*, o modo $Ge-C$ *stretching*, o modo $C-H_3$ *bending* e uma pequena presença de $Ge-H_n$ *bending*. Esta variação grande de modos vibracionais impede de determinar com segurança a área integrada destes modos. Devido a um *fitting* associando várias gaussianas, procedimento normalmente usado para a deconvolução, é um tema complicado. Isto porque existem muitos parâmetros que muitas vezes são difíceis de associar. No entanto, afim de determinar como é a evolução dos elementos presentes e suas ligações podemos realizar um gráfico da área da banda de absorção como função do conteúdo de carbono presente nas ligas de germânio-carbono, como observado na figura 4.15.

Na figura 4.15(a), estamos mostrando as áreas das bandas associadas a $C-H_n$ e $Ge-H$ *stretching* como função do conteúdo de carbono. A figura 4.15(b) representa a área da banda abaixo de 730 cm^{-1} como função do conteúdo de carbono. Foi considerado só a área das bandas para evitar o efeito de constantes não apropriadas para estas ligas, além do fato de diferenciar corretamente que a banda de absorção está presente na região entre 400 e 730 cm^{-1} . A figura 4.15(a) mostra que a banda $C-H_n$ *stretching* cresce entre conteúdos de carbono de 0 at.% até 20 at.% e cresce pouco ou permanece constante para conteúdos de carbono maiores que 20 at.%. Por outro lado, a área do modo $Ge-H$ tem um máximo em conteúdos de carbono em torno de 10 at. %, permanecendo constante ou diminuindo para conteúdos de carbono maiores que 10 at.%. Isto está indicando que o hidrogênio está basicamente ligado ao germânio para conteúdos de carbono abaixo de 20 at.% e para conteúdos de carbono maiores que 20 at.%, temos as mesmas contribuições.

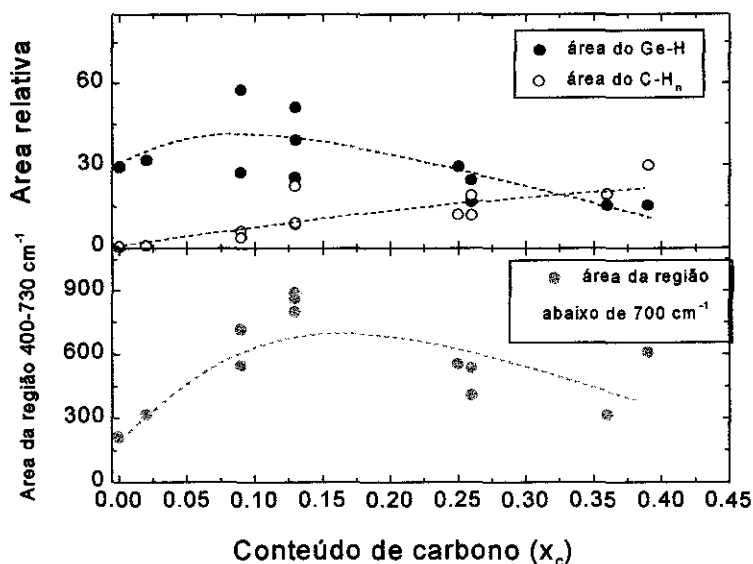


Figura 4.15 Gráfico das áreas integradas como função do conteúdo de carbono nas amostras de germânio-carbono, a) área do modo relativo as ligações Ge-H e C-H_n stretching e b) área da região entre 400 e 700 cm⁻¹.

Se olharmos a figura 4.15 (b), observamos que para conteúdo de carbono menores que 20 at.%, a área da banda abaixo de 730 cm⁻¹ cresce abruptamente. Depois, para conteúdos de carbono maiores que 20 at.%, a área desta banda permanece constante ou diminui. Esta banda tem basicamente a contribuição dos modos Ge-H *wagging* e Ge-C *stretching*. Por outro lado, a área da banda Ge-H *stretching* é basicamente constante na região de conteúdos de carbono menores que 20 at.%. Isto nos indica que as ligações do Ge-C aumentam para conteúdos de carbono menores que 20 at.%. Para conteúdos de carbono (x) maiores que 20 at.% as ligações do Ge-C estariam permanecendo constantes.

Medidas de evolução do hidrogênio

O hidrogênio, como observamos até agora, está ligado ao germânio e ao carbono, com o último em diferentes configurações. Também existe a possibilidade de ter-se hidrogênio molecular (não ligado). Considerando a diferença do hidrogênio total (determinado por ERDA) com a quantidade de hidrogênio ligado ao germânio e ao carbono (estimado pelas áreas integradas dos modos Ge-H e C-H_n *stretching*), estimamos que o hidrogênio molecular esta em torno de 3 at.% em todas as amostras. Este valor é pequeno e próximo do erro, pois depende muito dos valores usados para determinar o

conteúdo de hidrogênio ligado, que na literatura é muito variável, podendo ter até em ordem de grandeza de diferença.

As técnicas espectroscópicas envolvidas não podem nos fornecer uma estimativa da quantidade de hidrogênio molecular presente. Uma técnica normalmente utilizada para determinar o hidrogênio não ligado é o *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR). Contudo, esta técnica é de difícil acesso, além de precisar de condições especiais de medida. Assim, a determinação da quantidade de hidrogênio molecular presente é um tema difícil. No entanto, outra técnica mais simples e que pode nos proporcionar uma idéia quantitativa da quantidade de hidrogênio molecular presente é conhecida como exodifusão térmica. A figura 4.16 apresenta um espectro característico desta técnica, onde é mostrada a razão de efusão do hidrogênio como uma função da temperatura de recozimento.

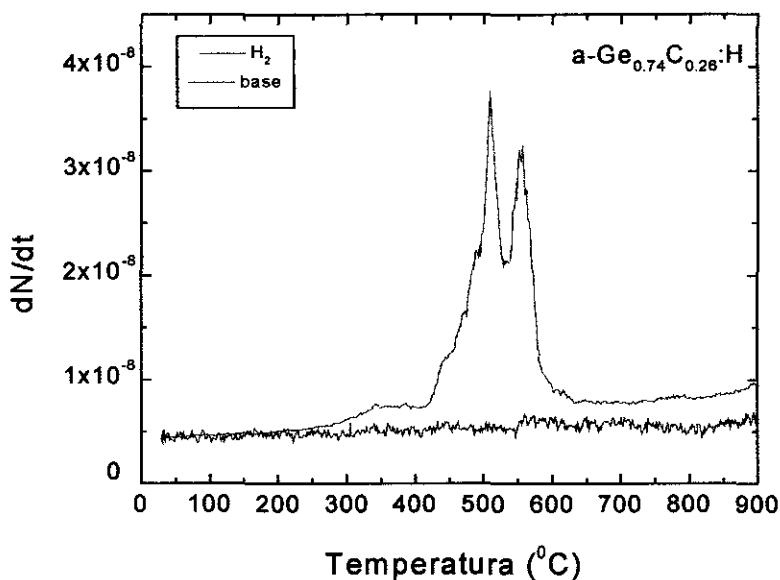


Figura 4.16 Espectro de exodifusão do hidrogênio para uma amostra de germânio carbono com conteúdo de carbono de 26 at.%. O espectro representa a razão de efusão do hidrogênio como uma função da temperatura de recozimento (taxa de 20 °C/min).

Nesta parte, mostramos somente a evolução do hidrogênio para uma amostra de conteúdo de carbono 26 at.%, como exemplo. Na figura 4.16, pode-se observar que temos, basicamente, bandas acima de 300 °C. Na literatura [199,200] tem-se atribuído a presença de bandas abaixo de 300 °C ao hidrogênio molecular em mistura com o hidrogênio fracamente ligado presentes na amostra. A presença quase nula desta banda é um indicativo de que o hidrogênio molecular presente nas nossas ligas é muito pequeno. Por outro lado, a banda observada em 500 °C no espectro torna-se mais estreita e a sua

posição diminui até 450 °C à medida que diminuimos o conteúdo de carbono nas ligas até germânio puro.

Medidas de espalhamento Raman

Até o momento, temos observado o comportamento tanto do hidrogênio como do carbono ligado ao germânio e/ou hidrogênio, mas não temos informações do comportamento do carbono ligado ao carbono. Para isto, existem diferentes técnicas que proporcionam informações a respeito, tais como *Electron Energy-Loss spectroscopy* (EELS) ou *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR). Estas técnicas proporcionam a razão entre as hibridizações sp^3 e sp^2 do carbono. No entanto, o acesso a estas técnicas não é muito fácil, além das condições de medida precisarem certas condições especiais, como material em pó, entre outras. Neste sentido, uma técnica menos sofisticada, mas que nos permite ter uma idéia de como é este comportamento, é a espectroscopia de espalhamento Raman. Na figura 4.17, mostramos a intensidade Raman como uma função do Raman *shift* de amostras de germânio-carbono, com diferentes conteúdos de carbono.

Como pode ser observado na figura 4.17, existem diferentes bandas no espectro de micro-Raman das amostras de germânio-carbono. Os espectros foram obtidos em configuração *backscattering* utilizando a linha 514.5 do laser de Ar. A lente do microscópio foi de 50x com uma potência sobre a amostra de 1.6 mW. Os espectros foram obtidos nas mesmas condições e representam uma média de 5 scan de 5 min por região de varredura.

As bandas abaixo de 300 cm^{-1} estão associadas com os modos fonônicos do germânio, isto é, tipo acústico transversal (TA) em 280 cm^{-1} , e tipo acústico longitudinal (LA) em 80 cm^{-1} . Estas bandas aparecem em conteúdos de carbono entre 0 at.% até 70 at.%. No germânio cristalino aparece uma banda estreita em torno de 300 cm^{-1} . A ausência desta nas nossas amostras indica que não existe estados policristalinos associados ao germânio como observado nos espectros de difração de raios-X.

Também é observado nesta figura, bandas de absorção na região entre 1000 e 1800 cm^{-1} que estão associados aos modos fonônicos do carbono. Estas bandas podem ser observadas nas amostras com conteúdos de carbono entre 40 at.% até 100 at.%. A presença de uma banda em 1580 cm^{-1} está associada ao modo G do carbono do tipo grafite e outra em 1330 cm^{-1} chamada de banda D do grafite, esta associada a desordem. No caso do carbono tipo diamante aparece uma banda estreita em 1380 cm^{-1} . Assim, a ausência desta banda e a presença volumosa das bandas associadas ao carbono em estado tipo grafite, indicam que o carbono ligado ao carbono tem uma presença majoritária de

hibridizações sp^2 (tipo grafite) na região de conteúdos de carbono entre 40 at.% até 100 at.%.

Observando novamente a figura 4.17, temos que existe quase nenhuma presença de bandas na região entre 400 e 800 cm^{-1} . No entanto, como observamos no espectro de infravermelho existe a presença de ligações Ge-C e Ge-H nesta região, o que estaria indicando que os modos fonônicos relativos a estas bandas possuem uma seção de espalhamento Raman pequena.

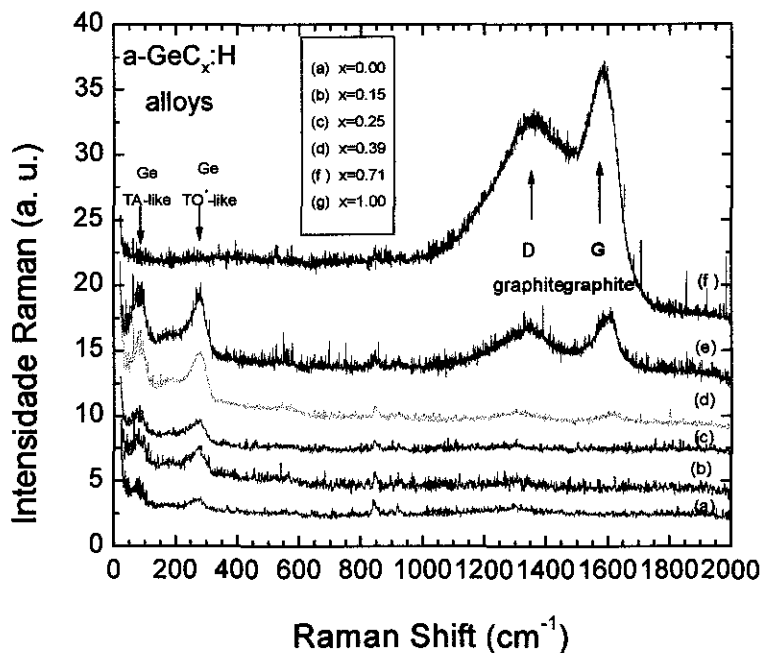


Figura 4.17 Intensidade Raman como função do deslocamento Raman de amostras de germânio-carbono com conteúdos de carbono variando desde 0 at.% até 100 at.%.

Medidas de espectroscopia de fóto-elétrons (XPS)

Uma forma de conhecer como é o comportamento das ligações presentes nas amostras é analisando os espectros ESCA dos níveis de caroço 1s do C e 3d do Ge. A análise destes espectros como função do conteúdo de carbono pode nos dar informação que podemos associar aos resultados já mostrados. O gráfico 4.18 mostra um espectro típico de XPS *survey* de uma amostra de germânio-carbono antes e depois de ser limpa usando um feixe de ions de Ar^+ por um minuto.

A figura 4.18 mostra como as bandas relacionadas a contaminação superficial diminuem ou desaparecem depois do *etching* com Ar^+ , tais como oxigênio e carbono.

Desta forma, as bandas devidas aos elementos presentes nas amostras de germânio-carbono tornam-se mais evidentes. No entanto, a fim de observar melhor o que acontece com as ligações presentes nesta amostra foram realizadas medidas XPS *multiplex* de alta resolução sobre os níveis de caroço 1s do C e 3d do Ge. Estes espectros foram obtidos depois do *etching* com Ar^+ , os quais mostramos como uma função do conteúdo de carbono nas figuras 4.20 e 4.21. Antes de analisar os espectros XPS *multiplex*, vamos verificar se o *etching* de Ar produz alguma alteração na estequiometria das ligas de germânio-carbono. Para isto, comparamos o conteúdo de carbono determinado por XPS com os obtidos por medidas de RBS, como é mostrado na figura 4.19.

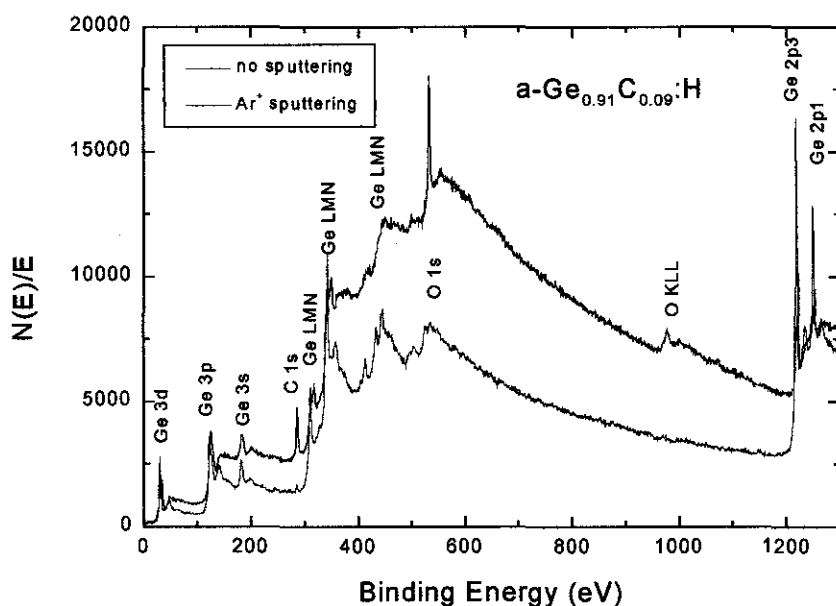


Figura 4.18 Espectro XPS survey mostrando o $N(E)/E$ como função da energia de ligação de uma amostra de germânio-carbono com conteúdo de carbono de 20 at.%. a) é um espectro como depositado, b) depois de *etching* com Ar^+ .

A figura 4.19 mostra o conteúdo de carbono determinado por XPS antes (a) e depois (b) do *etching* de Ar como função do conteúdo de carbono determinado por RBS. Como pode-se observar, antes do *etching* de Ar o conteúdo de carbono determinado por XPS é maior devido a contribuição do carbono contaminante. Este, normalmente, aparece nas superfícies das amostras. Depois do *etching* de Ar, observamos que o conteúdo de carbono determinado por XPS é igual ou ligeiramente menor que o determinado por RBS. No entanto, para amostras com conteúdo de carbono menores a 10 at.%, os valores são maiores. Este fato deve-se ao fato de não ter sido removida toda a contribuição do

carbono superficial, observado pelo espectro de XPS *survey*. Para remover todo este carbono contaminante precisamos de maior tempo, por exemplo, 2 minutos de *etching* de Ar. Por outro lado, nas outras amostras, este carbono contaminante foi bem eliminado. Desta forma, o conteúdo de carbono determinado por XPS é bem razoável.

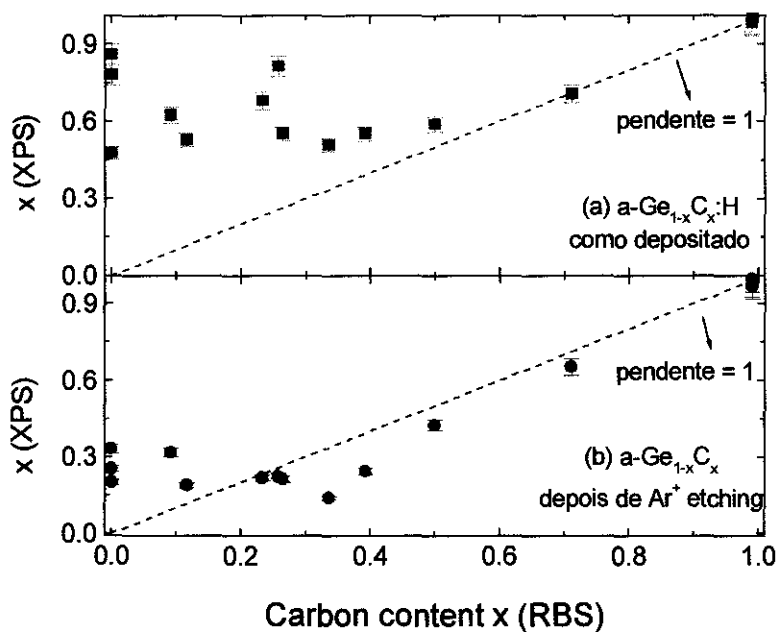


Figura 4.19 Gráfico da concentração de carbono (x) óptica por XPS a) como depositado e b) depois de Ar *etching*, como uma função do conteúdo de carbono (x) obtida por RBS.

Na literatura tem sido reportado que o *etching* de Ar altera a estequiometria das ligas devido a um *sputtering* preferencial. Este efeito tem sido estudado nas ligas de a-SiN:H [214], entre outras. Se nas nossas amostras tivéssemos um *sputtering* preferencial, este seria sobre o germânio, pelo fato do *sputtering yield* do germânio ser uma ordem de grandeza maior que do carbono [209]. Assim, o conteúdo de carbono seria sempre superestimado por medidas de XPS. Observando a figura 4.11, o conteúdo de carbono determinado por XPS depois do *etching* com Ar, mostra que este valor é muito próximo do determinado por RBS. Desta forma, este fato sugere que o *etching* de Ar utilizado nas nossas amostras não modificou a estequiometria da liga sensivelmente.

Uma vez que o *etching* de Ar não tem afetado significativamente a estequiometria de nossas amostras, podemos analisar os espectros XPS *multiplex* de alta resolução dos níveis de caroço do germânio e carbono das nossas amostras. Na figura 4.20, estamos mostrando o nível de caroço Ge 3d após a limpeza com íons de Ar como uma função do conteúdo de carbono nas ligas de germânio-carbono. Como pode ser observado na figura,

existe uma banda centrada em 29.4 eV associada à ligação Ge-Ge. Esta banda sofre um deslocamento para maiores energias e mantém a sua largura de meia altura na medida que o conteúdo de carbono aumenta até 40 at.%, aproximadamente. A partir daí, observamos um maior deslocamento desta banda e um alargamento para conteúdos de carbono maiores que 40 at.%. Este efeito claramente está mostrando a influência do carbono sobre o nível de caroço 3d do Ge, ou seja, estaria surgindo uma nova banda em torno de 30.3 eV associada à ligação Ge-C, especialmente para altos teores de carbono.

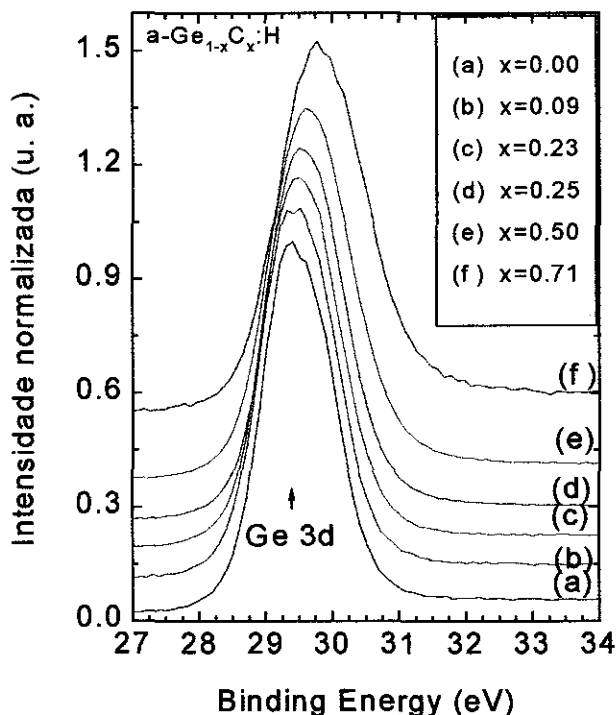


Figura 4.20 Gráfico do espectro XPS multiplex do nível de caroço 3d do Ge como uma função do conteúdo de carbono nas ligas de germânio-carbono

A figura 4.21 mostra o nível de caroço 1s do C depois do *etching* com Ar de 1 minuto, como função do conteúdo de carbono nas ligas de germânio-carbono. Na figura, pode-se observar que o C 1s apresenta um formato assimétrico tendendo para altas energias de ligação e um duplete em conteúdos de carbono em torno de $x = 0.25$. Esta banda energética pode ser bem reproduzida utilizando três bandas de forma gaussiana como componentes, onde podemos considerar que : a) a primeira componente é atribuída às ligações C-Ge na forma de carbetos em torno de 283.4 eV; b) a segunda componente corresponderia às ligações C-C em forma tetrahédrica e/ou grafitica em torno de 284.5 eV; e c) a última, aparece considerando a parte assimétrica em altas energias desta banda, e que podemos relacioná-la com as ligações C-H_n do carbono. Estas associações foram

obtidas de acordo com os espectros de infravermelho e Raman. Por outro lado, foi considerada a ligação C-C tetrahédrica e gráfitica como uma só, devido ao fato da diferença nas suas posições ser de 0.2 eV menor que a resolução do equipamento. Para ver melhor como é o comportamento das ligações presentes no nível de caroço 1s do C fizemos o seguinte: a área das três bandas que associamos formam parte deste nível de caroço, normalizamos e graficamos como uma função do conteúdo de carbono das ligas, como observado na figura 4.22.

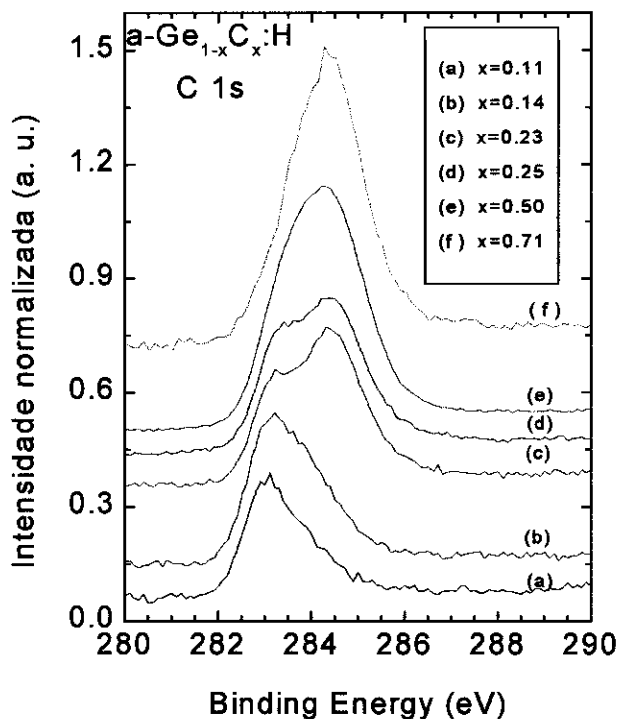


Figura 4.21 Gráfico do espectro XPS multiplex do nível de caroço 1s do C como uma função do conteúdo de carbono nas ligas de germânio-carbono.

A figura 4.22 mostra o comportamento da área das três bandas que associamos que formam parte do nível de caroço 1s do C na liga de germânio-carbono. Como pode ser observado, existem três regiões de comportamento se consideramos o conteúdo de carbono nas amostras. Esta característica foi observada anteriormente, considerando as outras propriedades destas ligas, reforçando desta forma esta afirmação. A primeira região de conteúdo de carbono considera, $x < 0.2$, onde a ligação associada a C-Ge é a mais predominante. A região intermediária de conteúdo de carbono na faixa entre $0.2 < x < 0.6$ mostra que as áreas relativas a C-Ge e C-C possuem a mesma intensidade e por último a região onde o conteúdo de carbono $x > 0.6$ é a área relativa à ligação C-C que é a mais predominante.

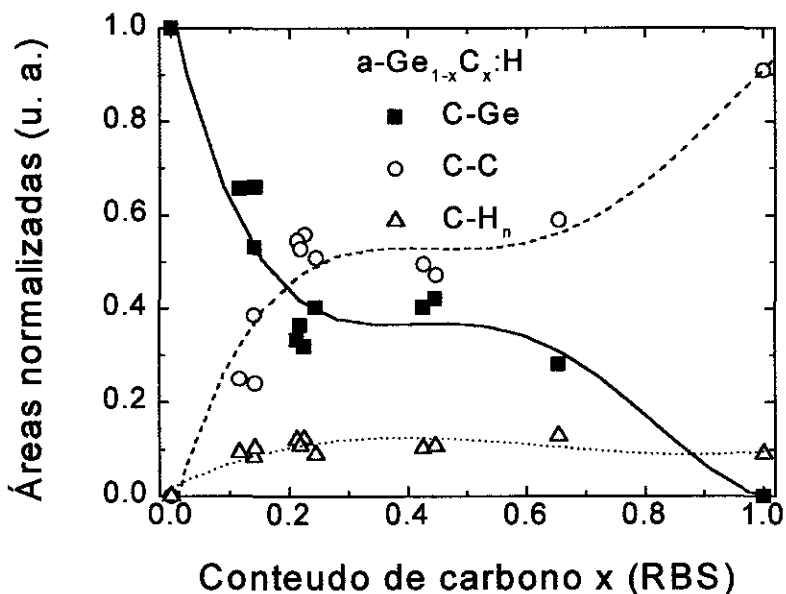


Figura 4.22 Gráfico das áreas normalizadas obtidas simulando-se três gaussianas associadas às ligações do carbono com germânio, carbono e hidrogênio no nível de caroço 1s do C como uma função do conteúdo de carbono nas ligas de germânio carbono.

DISCUSSÕES

Modos vibracionais no infravermelho

A interpretação sobre algumas das bandas de absorção que encontram-se na faixa entre 450 e 1000 cm^{-1} não está ainda bem definida. No caso da liga $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$, uma liga amorfa que tem recebido muita atenção, a interpretação dos modos presentes ainda é um tema em aberto. Nesta tese, para assinalar os modos presentes nesta região temos nos baseado em medidas de transmissão no infravermelho em amostras deuteras e não hidrogenadas (ver espectro mostrado na figura 4.14), usando resultados prévios publicados sobre as ligas de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ e $a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ [105,110]. O pico mais intenso de absorção (em 560 cm^{-1}) observado na figura 4.13 está relacionado ao modo Ge-H *wagging* como mencionado anteriormente, inferido observando o espectro da amostra $a\text{-Ge:H}$ na curva (a) desta figura. À medida que o conteúdo de carbono aumenta, esta banda torna-se mais assimétrica devido ao aparecimento de uma nova banda de absorção posicionada ao redor de 620 cm^{-1} , que associamos à vibração Ge-C e que torna-se muito evidente observando o espectro da amostra não hidrogenada, curva (c) da figura 4.14. O pico da banda bem definida em 755 cm^{-1} é atribuído na literatura ao modo Ge-CH_3

wagging [105,110]. Entretanto, o mesmo modo de vibração obtido para a amostra deuturada foi deslocado para 580 cm^{-1} , sendo que o valor esperado para a posição do modo vibracional Ge-CD₃ deveria estar em torno de 710 cm^{-1} . Além disto, em alguns espectros de a-SiC:H foi observada uma banda na mesma posição [215]. Assim, concluímos que o pico em 755 cm^{-1} não está relacionado ao modo Ge-CH₃ *wagging*, mas sim com o modo vibracional C-H_n *bending*. Alguns picos observados na região entre 900 e 1600 cm^{-1} (muito pequenos para uma análise mais apurada) estão relacionados aos modos C-H_n *wagging*, *scissors* e *rocking* nas ligas de a-C:H [194].

As bandas de absorção na faixa entre 1800 e 2100 cm^{-1} , como podem ser observadas nas curvas (b) até (e) da figura 4.13, tem sido atribuídos aos modos Ge-H *stretching* [216]. De fato, esta banda é composta de duas bandas de absorção, uma localizada em torno de 1870 cm^{-1} e outra em 1970 cm^{-1} . O pico posicionado em 1870 cm^{-1} está associado ao modo *stretching* do Ge ligado ao H em regiões densas dos filmes de a-Ge:H. O pico em torno de 1970 cm^{-1} tem sido associado aos modos vibracionais Ge-H_n e/ou Ge-H *stretching* do hidrogênio ligado na superfície de micro-voids internos. Devido a pouca presença da banda Ge-H_n *bending* (que deveria aparecer em 755 cm^{-1} e 820 cm^{-1} [216]) como observados nas curvas (b) até (e) na figura 4.13, estaria indicando que o modo em 1970 cm^{-1} estaria com maior presença da vibração do hidrogênio ligado nas superfícies internas de voids. Por outro lado, a razão entre a área do pico em 1970 cm^{-1} sobre a do pico em 1870 cm^{-1} tem sido usada como uma medida qualitativa da estrutura em filmes de a-Ge:H. Usualmente, filmes bons de a-Ge:H tem razões menores que 1 [217]. Na figura 4.13, podemos observar, que à medida que o conteúdo de carbono aumenta, o pico em 1970 cm^{-1} torna-se mais intenso, o que indicaria que a estrutura dos filmes estaria se deteriorando.

As bandas de absorção na faixa entre 2600 e 3300 cm^{-1} tem sido atribuídas aos modos vibracionais de C-H_n ($n=1,2,3$) *stretching* em filmes de a-C:H [194]. Na literatura tem sido observado que nas amostras de a-C:H as bandas de absorção abaixo de 3000 cm^{-1} são majoritariamente ligações do carbono com hidrogênio em hibridização sp³. No entanto, as bandas acima de 3000 cm^{-1} são preferencialmente associadas ao carbono ligado ao hidrogênio com hibridização sp². Estas bandas também tem sido observadas nas ligas de a-Si_{1-x}C_x:H [218]. Como pode ser observado nas curvas (b) até (e) da figura 4.13, a maioria das bandas de absorção do C-H_n *stretching* encontram-se localizadas abaixo de 3000 cm^{-1} . Desta forma, o que estaríamos tendo é que as ligações do C-H estão principalmente com hibridização sp³. No entanto, estados com hibridização sp² do carbono ligado ao hidrogênio estão presentes, mas em pequenas quantidades. Isto pode ser

responsável pelo valor relativamente pequeno da banda proibida óptica para os filmes com quantidades de carbono da ordem de 20 at.%.

As ligações presentes e suas propriedades

Os dois picos largos localizados na faixa entre 1200 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} no espectro de Raman (figura 4.16) são similares às bandas D e G do grafite [219]. Estes picos aparecem somente em amostras com conteúdos de carbono maiores que 40 at.%. Em baixos conteúdos de carbono, estas bandas são muito pequenas ou ausentes. Também é interessante notar, a ausência ou pouca sensibilidade Raman dos modos vibracionais Ge-C e Ge-H. Como pode ser observado, esta vibração é muito clara e evidente no infravermelho, como mencionado anteriormente.

O incremento da energia de ligação do nível de caroço 3d do Ge à medida que o conteúdo de carbono aumenta, figura 4.20, pode ser atribuído ao maior valor da eletronegatividade do carbono comparado ao germânio. Este efeito tem sido observado nas ligas de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ [220]. O aumento progressivo da energia de ligação do nível de caroço 3d do Ge à medida que o conteúdo de carbono aumenta, mantendo a largura de meia altura (FWHM) sugere que os átomos de germânio estão homogeneamente dispersos no filme. O espectro do nível de caroço 1s do C (figura 4.21) mostra três componentes: a) a primeira componente ao redor de 284.5 eV foi atribuída à ligação carbono-carbono tanto tetrahédrica como grafitica; b) o segundo componente ao redor de 283 eV pode ser relacionado a ligação Ge-C; e c) a última, relacionada aos modos C-H_n do carbono, que vão de acordo com as medidas de infravermelho (figura 4.13) e Raman. Resultados similares foram publicados para as ligas de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ [220]. A pouca intensidade da componente em 284.5 eV, para baixos conteúdos de carbono, sugere que a concentração do carbono ligado ao carbono é também pequena nestes filmes, isto é, boa quantidade de carbono entra na rede do germânio ligado com germânio nos filmes com baixo conteúdo de carbono.

Os resultados da espectroscopia de infravermelho, XPS e Raman indicam que o carbono entra na rede de germânio com hibridização sp^3 e sp^2 . No entanto, para filmes com baixos conteúdos de carbono, podemos dizer que o carbono está principalmente ligado ao germânio e hidrogênio com configuração sp^3 . Isto pode explicar porque a banda proibida óptica dos filmes de germânio-carbono aumenta à medida que o conteúdo de carbono aumenta de 0 at.% até 20 at.%. Por outro lado, não há aumento da banda proibida óptica para conteúdos de carbono maiores que 20 at.%. Isto devido ao

incremento da incorporação de carbono com hibridização sp^2 , como pode ser observado pelas medidas de Raman. Na literatura é bem conhecido que as ligações- π reduzem a banda proibida óptica nas ligas de a-C:H e a-SiC:H. Este mesmo fenômeno pode estar acontecendo nos filmes de a- $Ge_{1-x}C_x$:H com altos teores de conteúdo de carbono.

PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS

O estudo das propriedades termomecânicas envolvem conhecimento de *stress*, módulo de Young, coeficiente de dilatação térmica, dureza, entre outros. Todos estes parâmetros permitem conhecer melhor os filmes a fim de potencializar as suas aplicações em dispositivos. Isto porque a estabilidade e confiabilidade dos dispositivos eletrônicos depende em parte de uma escolha apropriada entre as propriedades termomecânicas dos materiais envolvidos na fabricação de um determinado dispositivo.

Medidas de Stress Intrínseco

O *stress* pode ser devido aos efeitos térmicos (*stress* térmico) ou ao processo de crescimento dos filmes finos (*stress* intrínseco). O *stress* devido a processos térmicos é devido às diferenças entre o coeficiente de dilatação térmica, o filme e o substrato. Mas a origem do *stress* intrínseco dos filmes finos fora do equilíbrio não é bem conhecida. Vários modelos têm sido propostos para explicar o desenvolvimento do *stress* intrínseco, mas maiores informações estruturais são necessárias sobre o crescimento dos filmes, a fim de que alguns destes modelos possam ser utilizados [221].

As medidas de *stress* intrínseco foram determinadas usando a curvatura do sistema filme-substrato de acordo com o procedimento descrito no capítulo 3. A figura 4.23 apresenta o *stress* intrínseco dos filmes como uma função do conteúdo de carbono presente nas ligas de germânio-carbono. Como pode se observar na figura 4.23, existem 3 regiões de comportamento com o conteúdo de carbono nas amostras. Este comportamento de *stress* mantém o comportamento já observado em resultados mostrados anteriormente. Da figura 4.23, observamos que para conteúdos de carbono $x < 0.2$ e $x > 0.6$, o *stress* intrínseco é do tipo compressivo. No entanto, na região intermediária o *stress* é muito baixo ou do tipo tensivo.

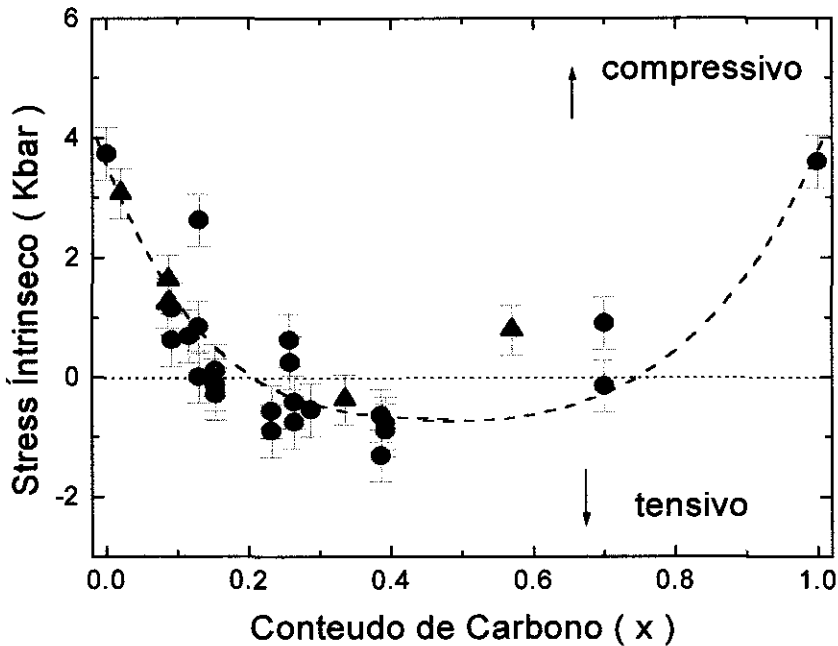


Figura 4.23 Stress intrínseco como função do conteúdo de carbono presente nas ligas de $\alpha\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$. A curva tracejada é uma guia para os olhos.

Medidas de Nano-dureza

A dureza de um determinado material pode nos dar informação de sua estrutura. Por exemplo, materiais de $\alpha\text{-C:H}$ altamente tetrahédricos, normalmente apresentam valores de dureza altos (> 40 GPa). No entanto, materiais tipo grafite ou do tipo polimérico, os valores de *stress* são muito menores. Por outro lado, a determinação da dureza em filmes finos não é bem definida, pois precisa-se de materiais com uma espessura maior que 10 microns para utilizar técnicas convencionais de medida da dureza, como a micro-dureza *Vickers*. Desta forma, na obtenção de valores de dureza em filmes com espessuras menores a 1 microm, precisa-se utilizar equipamentos conhecidos como nanodurômetros. Isto é, para conseguir que a penetração da ponta do indentador não seja maior que cerca de 30 % da espessura do filme, as cargas necessárias devem ser muito pequenas, menores a 50 mN. Isto é conseguido com os nanodurômetros.

A figura 4.24 apresenta medidas de nano-dureza e $E/(1-\nu^2)$ como função do conteúdo de carbono. Estes valores não foram obtidos para toda a faixa de conteúdo de carbono, devido a problemas de espessura que impossibilitam obter valores confiáveis da medida. Desta forma, os dados mostrados representam amostras com espessuras maiores

que 0.5 micron. Os valores mostrados representam uma média de 5 medidas com cargas de 5, 10 e 15 g. A determinação do $E/(1-\nu^2)$ foi realizado usando o método de *Oliver and Parh* [208]. Observamos na figura 4.24 que a dureza diminui à medida que aumentamos o conteúdo de carbono de 0 at.% até 40 at.%. Por outro lado, na literatura temos que a incorporação de germânio na rede do carbono, também diminui os valores de dureza da matriz de carbono. Então, no conjunto temos que a dureza nas ligas de germânio-carbono segue o mesmo comportamento do *stress* intrínseco.

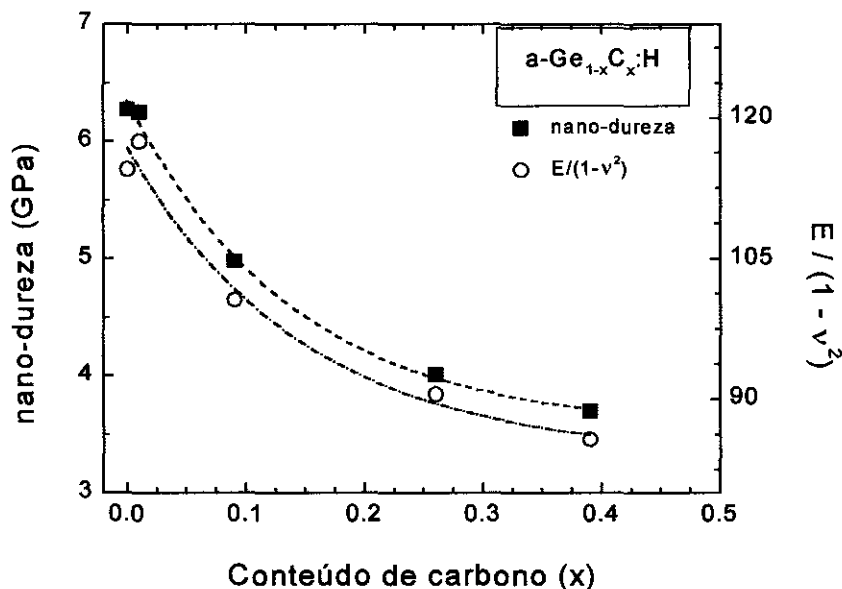


Figura 4.24 Medidas de nano-dureza e $E/(1-\nu^2)$ como função do conteúdo de carbono.

Medidas de constantes termomecânicas

A determinação do coeficiente de dilatação térmica e *biaxial modulus* foram da forma descrita no capítulo 3. A tabela 4.2 mostra estes dados obtidos em algumas amostras de germânio-carbono. Na tabela pode-se observar que não existe uma relação clara entre estas constantes, assim maiores medidas são necessárias a fim de conseguir relacioná-las com as outras propriedades da liga de germânio-carbono.

Tabela 4.2 Conteúdo de carbono x , coeficiente de dilatação térmica (α) e $E/(1-\nu)$ nas amostras de germânio-carbono:

amostra	X (RBS)	α ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	$E/(1-\nu)$ (GPa)
gec03	0.02	4.1×10^{-6}	86
gec29	0.15	4.07×10^{-6}	127
gec30	0.26	5.54×10^{-6}	262

DISCUSSÕES

A origem do *stress* intrínseco em semicondutores amorfos é um tema não muito claro ainda. No entanto, pode-se associar usualmente o *stress* compressivo a filmes com boas propriedades estruturais, isto é, estáveis e compactos. Por exemplo, silício e germânio amorfo de alta qualidade possuem *stress* compressivo [13,222]. Por outro lado, filmes com *stress* tensivo são normalmente porosos, possuem estrutura colunar e são geralmente contaminados quando expostos à atmosfera [202]. Os filmes com baixo conteúdo de carbono são compressivos (ver figura 4.23). Isto nos indica que as propriedades estruturais dos filmes são boas. A redução inicial do *stress* compressivo à medida que o conteúdo de carbono aumenta pode ser relacionado ao seguinte: a) a incorporação de ligações C-C e C-Ge, pois estas têm comprimento de ligação menor que as ligações Ge-Ge; b) o incremento no número de defeitos, como sugerido pelo aumento na energia de Urbach, ver figura 4.9

O *stress* compressivo relativamente baixo nos filmes com alto conteúdo de carbono sugere que nossos filmes possuem, na sua estrutura, contribuições do tipo polimérica e/ou do tipo grafite. Na literatura tem sido reportado que a-C:H tipo diamante são altamente compressivos (maiores que 20 kbar), e a-C:H com baixo *stress* são do tipo polimérico e/ou do tipo grafite [223]. Como mencionado nas propriedades estruturais, nesta região de conteúdo de carbono temos uma boa quantidade de carbono com hibridização sp^2 e pelos conteúdos de hidrogênio, como mencionado no começo deste capítulo, não temos contribuição de carbono do tipo polimérico. Desta forma, nossos filmes são do tipo grafiticos em concordância com as propriedades estruturais.

CAPÍTULO 5

Ligas amorfas de germânio-nitrogênio hidrogenadas ($a\text{-Ge}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$)

Na preparação das ligas de germânio-nitrogênio ($a\text{-Ge}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$) foi utilizada a técnica de *rf-sputtering*. Estudos prévios foram realizados na tese de doutorado do prof. Francisco Marques e na minha tese de mestrado [65,68]. Nestes estudos foram variados os diferentes parâmetros de deposição um a um, a fim de conhecer o seu efeito sobre as propriedades opto-eletrônicas, estruturais e termomecânicas destas ligas. Na literatura, normalmente é utilizada a variação da pressão parcial da fonte de nitrogênio, isto é, amônia ou nitrogênio, para produzir uma ampla variação na banda proibida óptica, como acontece nas ligas de $a\text{-SiN:H}$ [159]. No entanto, a variação obtida não é muito grande, da ordem de 1 eV porque o nitrogênio no germânio não produz o mesmo efeito que no silício e ainda é um tema em aberto. Desta forma, maiores estudos são necessários a fim de esclarecer este e outros temas nas ligas de germânio-nitrogênio. A seguir, mostraremos alguns resultados nesta direção e alguns estudos estruturais realizados.

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As ligas de germânio-nitrogênio foram preparadas utilizando a técnica de *rf-reactive sputtering*. Como alvo foi utilizado o germânio (de 3" e 2") numa atmosfera variável de hidrogênio mais nitrogênio ou amônia. Os parâmetros de deposição utilizados foram descritos no capítulo 3. Resultados prévios já foram reportados na minha tese de mestrado e nos trabalhos do grupo de conversão fotovoltaica [65,67-69,125-134].

As propriedades opto-eletrônicas, estruturais e termomecânicas dependem muito dos diferentes parâmetros de deposição. Os parâmetros utilizados que nos permitirão

obter a maior abertura da banda proibida óptica, utilizando como único parâmetro de deposição a ser variado foram: a) pressão total na câmara 14.7×10^{-3} mbar; b) temperatura do substrato 150°C ; c) pressão de amônia 6.9×10^{-3} mbar e d) a voltagem de autopolarização (bias) variando de 250 V até 1250 V.

A seguir, será mostrado alguns resultados obtidos sobre as ligas de germânio-nitrogênio.

RESULTADOS

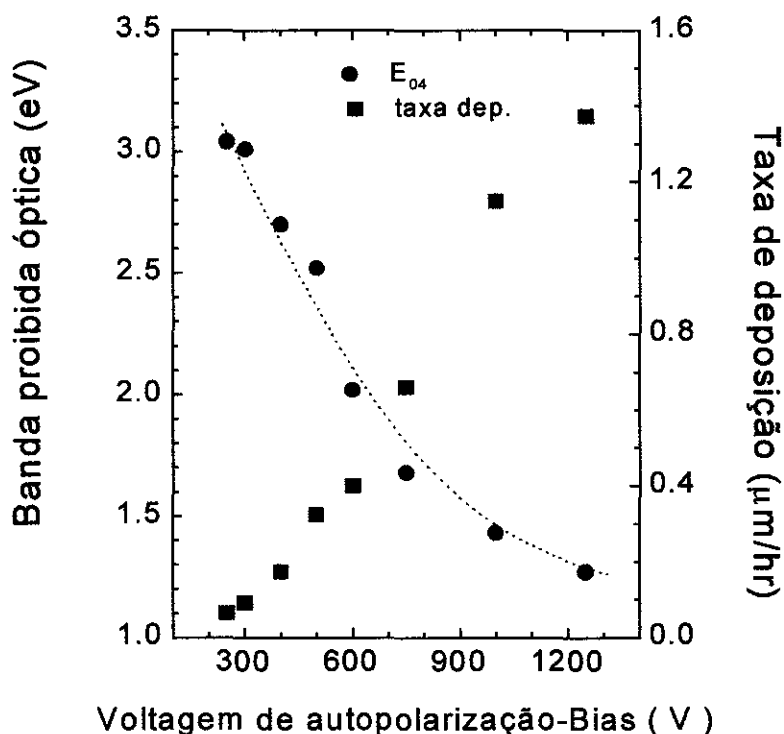


Figura 5.1 Banda proibida óptica- E_{04} e a taxa de deposição como uma função da voltagem de autopolarização das ligas de germânio-nitrogênio, preparadas em temperatura de substrato de 150°C , pressão total de 14.7×10^{-3} mbar e pressão de amônia de 6.9×10^{-3} mbar.

As constantes ópticas foram determinadas utilizando-se o procedimento amplamente conhecido de Swanepel [179], que usa os espectros de transmissão no visível. Os parâmetros de deposição produzem mudanças nestas constantes com maior ou menor intensidade, por exemplo, a variação da pressão do argônio produz pouca variação na banda proibida óptica. No entanto, a pressão parcial de nitrogênio ou amônia, a temperatura do substrato e a voltagem de autopolarização (bias) são os parâmetros de

deposição que produzem grande variação destas constantes. Destes, a voltagem de autopolarização é o parâmetro que provoca a maior variação na banda proibida óptica obtida pela técnica de *rf-sputtering*. O gráfico 5.1 mostra a banda proibida óptica e a taxa de deposição como uma função da voltagem de autopolarização (bias).

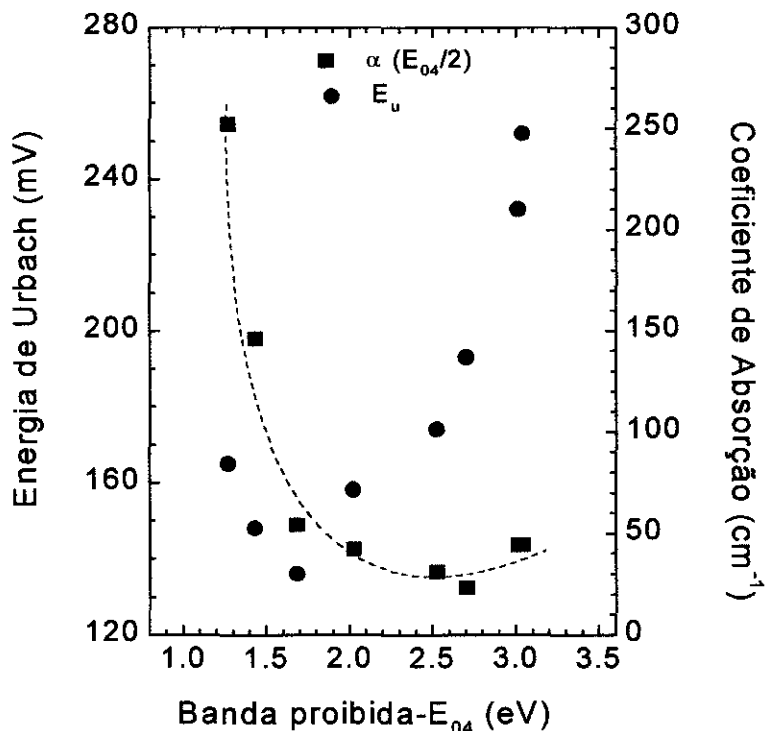


Figura 5.2 Energia de Urbach e coeficiente de absorção com valores de energia equivalentes a metade da banda proibida óptica como função da banda proibida óptica- E_{04} . A linha pontilhada serve de guia.

O incremento na banda proibida é devido principalmente a um aumento na quantidade de nitrogênio presente nas amostras. No entanto, o aumento do nitrogênio na medida que aumentamos a voltagem de autopolarização também produz outros efeitos. Na figura 5.2, mostramos a energia de Urbach e o coeficiente de absorção como uma função da banda proibida óptica- E_{04} . Os valores da energia de Urbach foram obtidos por medidas de PDS, da parte linear da curva de coeficiente de absorção versus energia (ver capítulo 3). Desta curva também foi obtido o valor do coeficiente equivalente à metade da banda proibida óptica. Uma forma de conhecer a densidade dos defeitos no silício amorfo é utilizar ressonância de spin-eletrônica ou determinar a área abaixo da curva de absorção. No entanto, em ligas este procedimento torna-se complicado pela presença de dois elementos, os quais podem possuir ligações pendentes, tornando a medida da densidade de spins mais complexa. Uma forma de ter uma idéia de como varia a densidade dos estados nesta liga é, justamente, comparar o valor do coeficiente de absorção nas amostras obtido

para energias iguais à metade da banda proibida óptica [224], como mostrado na figura 5.2. Esta quantidade está relacionada a densidade dos defeitos, e pode permitir uma comparação da evolução da liga como uma função do conteúdo de nitrogênio.

Os espectros de infravermelho permite-nos conhecer as ligações presentes nas ligas e alguns efeitos que podem acontecer. Este é o caso da vibração Ge-H *stretching* e seu entorno, esta banda sofre uma mudança na sua posição (para altas energias) na medida que aumentamos o conteúdo de nitrogênio (relacionado com a banda proibida óptica). Este efeito pode ser observado na figura 5.3, que mostra como a banda sofre um deslocamento para energias maiores à medida que aumentamos a banda proibida óptica- E_{04} . Este efeito é conhecido na literatura como efeito indutivo [225] do nitrogênio no entorno desta vibração devido a diferença de eletronegatividade do nitrogênio e hidrogênio.

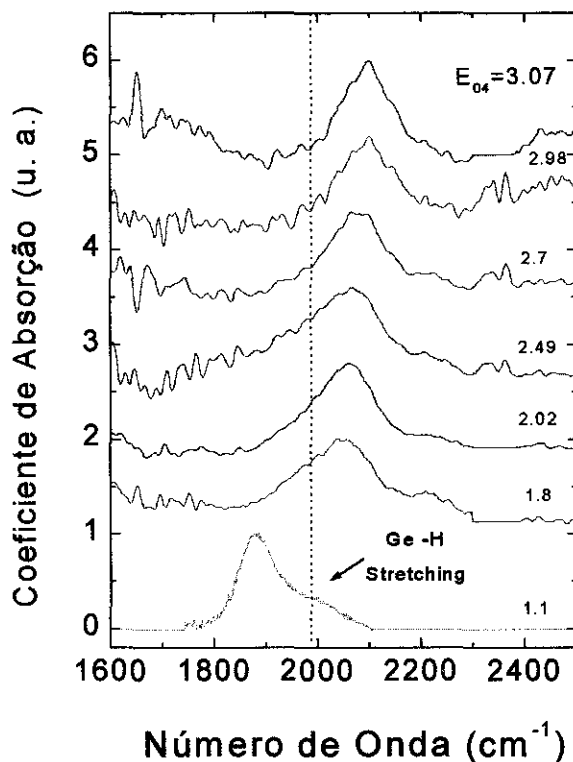


Figura 5.3 Coeficiente de absorção como função do número de onda na região da banda Ge-H *stretching*, para diferentes bandas proibidas ópticas (estas estão relacionadas ao conteúdo do nitrogênio).

Uma forma prática de conhecer o conteúdo de um elemento presente numa determinada liga é utilizar a área integrada da banda de absorção associada a ela. Este procedimento foi descrito no capítulo 3 e é, por exemplo, normalmente utilizado para calcular a quantidade de hidrogênio presente na liga de a-Ge:H, usando a banda Ge-H *wagging* no espectro de transmissão no infravermelho [191]. Neste sentido, pode-se

utilizar este procedimento na liga de germânio-nitrogênio a fim de determinar o conteúdo de nitrogênio presente nestas ligas utilizando a banda de absorção Ge-N *stretching* (modo muito intenso que também aparece no espectro de transmissão no infravermelho), como observado na figura 5.4.

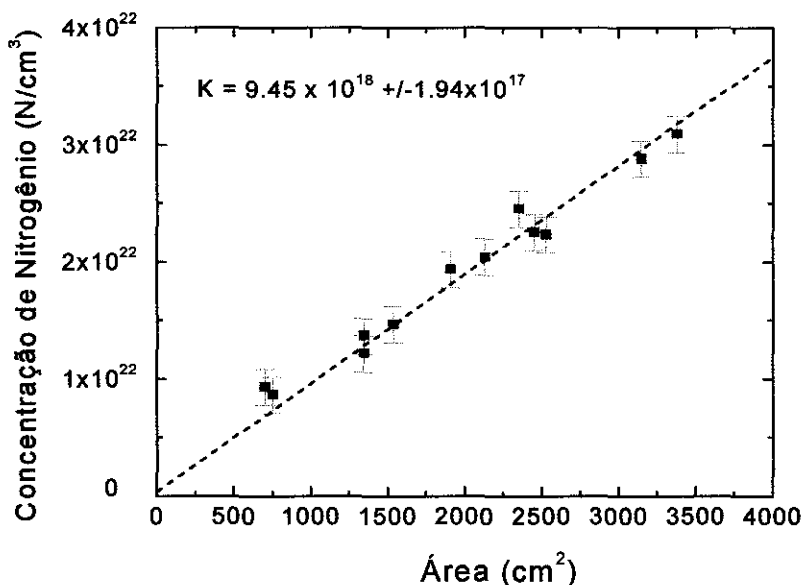


Figura 5.4 Concentração de nitrogênio determinada pela reação nuclear induzida de dêuterons [$^{14}\text{N}(d,p)^{15}\text{N}$] como função da área integrada do modo de vibração Ge-N *stretching* (em 720 cm^{-1}), nas ligas amorfizadas de germânio-nitrogênio hidrogenadas.

A figura 5.4 mostra a concentração de nitrogênio que foi determinada por reação nuclear (ver capítulo 3) como função da área integrada da banda de absorção Ge-N *stretching*. A constante de proporcionalidade é determinada pela inclinação da reta que atravessa os pontos na figura 5.4, e o valor obtido é de $9.5 \times 10^{18}\text{ cm}^{-2}$. Este valor é aproximado, e que permite ter uma idéia da quantidade de nitrogênio presente, que pode ser alterado pela presença de hidrogênio ou não dentro das amostras. Este valor também pode mudar dependendo das condições em que foram preparadas as amostras. Por exemplo, no gráfico 5.5 mostramos o comportamento das amostras hidrogenadas (nossas, em círculos cheios) e não hidrogenadas (do grupo de conversão fotovoltaica [67], quadrados abertos).

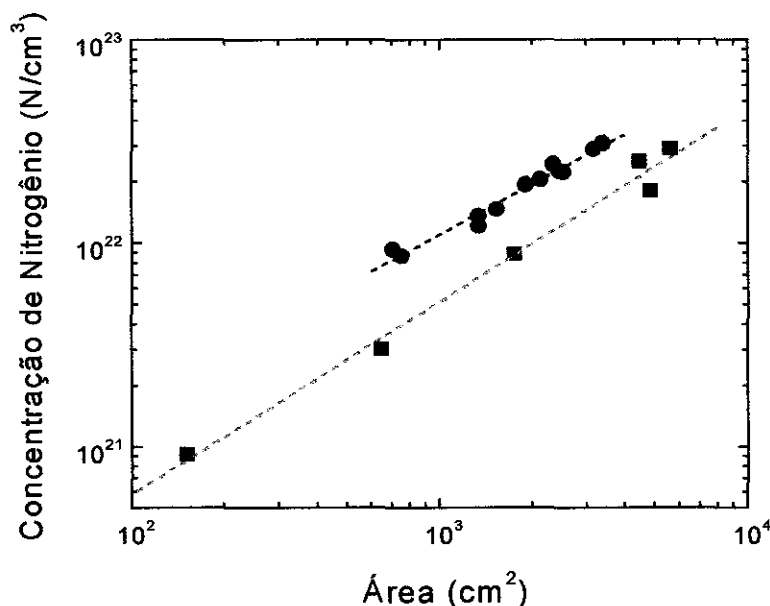


Figura 5.5 Gráfico da concentração de nitrogênio obtida por reação nuclear como função da área integrada do modo Ge-N stretching em 720 cm^{-1} nas ligas de germânio-nitrogênio a) hidrogenadas, círculos cheios, nossas preparadas em diferentes condições e b) não hidrogenada, do grupo de conversão fotovoltaica, quadrados abertos.

A figura 5.5 mostra o efeito do hidrogênio na determinação da constante de proporcionalidade entre a concentração de nitrogênio e a área integrada da banda de absorção Ge-N stretching. Como pode-se observar, o hidrogênio permite maior incorporação de nitrogênio mesmo que a área integrada seja a mesma para as amostras hidrogenadas ou não. Este efeito também foi observado em amostras de germânio amorfo dopadas com nitrogênio utilizando diferentes fontes, amônia ou nitrogênio. Desta forma, o hidrogênio apresenta um comportamento especial que precisa ser estudado mais profundamente.

O gráfico 5.6 mostra o comportamento da condutividade no escuro em 400 K como função da banda proibida óptica- E_{04} (relacionada com a concentração de nitrogênio) nas ligas de germânio-nitrogênio. A escolha de 400 K foi para comparar condutividades com comportamento ativado (boa região linear da condutividade vs $1/T$). Como pode-se observar na figura, à medida que aumentamos o conteúdo do nitrogênio a condutividade varia 8 ordens de grandeza até valores de $10^{-12}\text{ }(\Omega\text{ cm}^{-1})$, indicando o carácter isolante das amostras com alto conteúdo de nitrogênio.

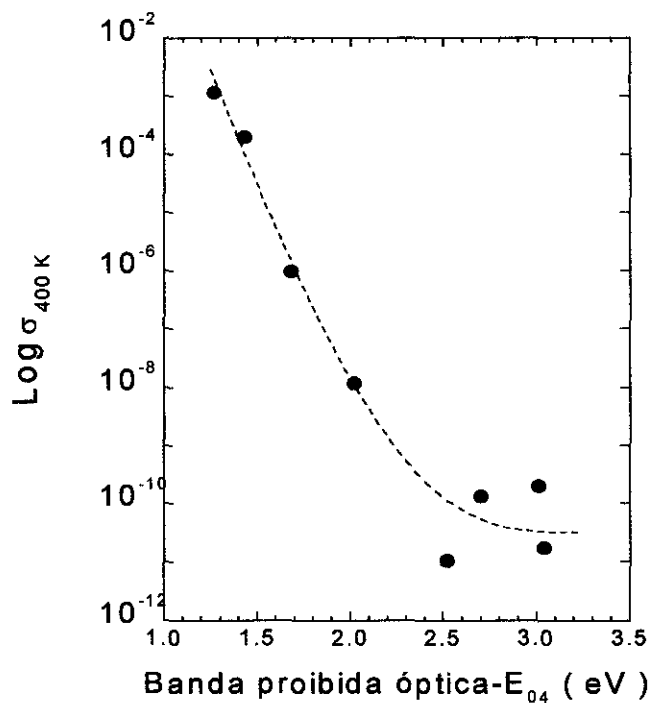


Figura 5.6 Gráfico do valor da condutividade no escuro em 400 K como função da banda proibida óptica- E_{04} nas ligas de germânio-nitrogênio.

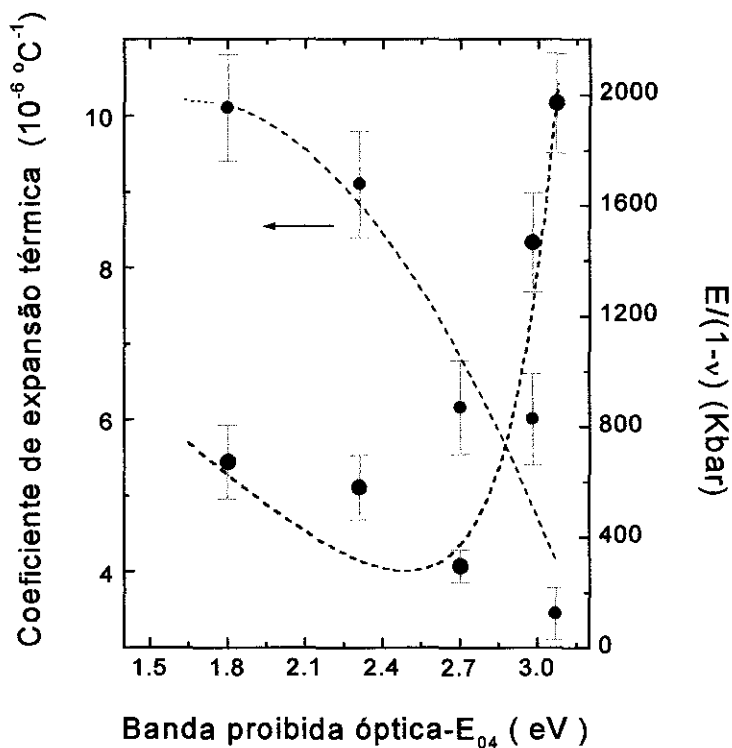


Figura 5.7 Gráfico do coeficiente de expansão térmica e $E/(1-\nu)$ como função da banda proibida óptica- E_{04} nas ligas de germânio-nitrogênio.

A variação de algumas constantes termomecânicas como função do aumento do conteúdo de nitrogênio é apresentado na figura 5.7. Esta figura mostra o comportamento do coeficiente de dilatação térmica e o *biaxial modulus* $E/(1-\nu)$ como função da banda óptica- E_{04} . Na figura 5.7, pode-se observar um decréscimo do coeficiente de dilatação térmica na medida que aumentamos o conteúdo de nitrogênio. O *biaxial modulus* apresenta um mínimo em regiões intermediárias de conteúdo de nitrogênio.

DISCUSSÕES

A determinação das constantes de proporcionalidade entre medidas de transmissão no infravermelho e outras medidas, tais como reação nuclear, é um tema difícil devido ao fato de que os elementos presentes tem um papel diferente na liga, dependendo da forma como foram preparados. Neste sentido, o valor obtido na figura 5.4 da constante de proporcionalidade é um valor referencial, que indica que o hidrogênio interfere no cálculo da concentração de nitrogênio presentes nas ligas. Desta forma, a possibilidade de um valor só como constante de proporcionalidade torna-se duvidosa. Um exemplo disto é a variação na constante de proporcionalidade para o hidrogênio ligado ao carbono utilizando o modo C-H *stretching*. Na literatura, existe uma variação de até uma ordem de grandeza nesta constante [194], isto porque o carbono possui diferentes tipos de hibridização que, de alguma forma, interferem na determinação do conteúdo de hidrogênio. Por outro lado, as medidas nucleares determinam a concentração total de um determinado elemento, sendo este ligado ou não, dificultando ainda mais a interpretação dos resultados.

O valor mínimo observado no *biaxial modulus* pode estar associado a uma degradação da estrutura das ligas de germânio-nitrogênio, devido a variação na sua composição desde germânio puro até materiais de nitreto de germânio estequiométrico. O germânio possui uma estrutura tipo diamante, enquanto que o nitreto de germânio é do tipo hexagonal. Então a transição entre estas duas fases é provavelmente acompanhada por uma criação de defeitos, como mostrado pela energia de Urbach (figura 5.2), tais como *voids* que afeta o módulo de Young do material. No entanto, o coeficiente de dilatação térmica não é afetado pela densidade de *voids*.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho de tese, em termos gerais, foram preparadas e estudadas as propriedades opto-eletrônicas, estruturais e termomecânicas das ligas amorfas de germânio-carbono e germânio nitrogênio hidrogenadas preparadas pela técnica de *rf-sputtering*.

A seguir, apresentaremos as conclusões obtidas nos diferentes estudos realizados e mostrados nos capítulos 4 e 5. Alguns resultados são inéditos os quais foram ou estão sendo apresentados em conferências e publicados artigos internacionais com arbitro (ver anexo na parte final da tese). Para uma melhor apresentação será dividido por liga estudada.

Ligas amorfas de germânio-carbono

Ligas amorfas de germânio carbono $a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, com conteúdos de carbono variando entre 0 at.% e 100 at.% foram preparadas pela técnica de *rf-co-sputtering* usando as mesmas condições que são normalmente utilizadas para preparar filmes de $a\text{-Ge:H}$ de boa qualidade opto-eletrônica.

Do estudo sobre as propriedades ópticas, estruturais, eletrônicas e termomecânicas da liga amorfa de germânio-carbono, encontramos que a liga pode ser dividida considerando três regiões de comportamento como função do conteúdo de carbono presente nas amostras, isto é:

Região $x < 0,2$

A região onde o conteúdo de carbono na liga de germânio-carbono varia de 0 at.% até 20 at.%, as suas propriedades estão sendo dominadas pela matriz de germânio. Estes

filmes possuem boas propriedades opto-eletrônicas e estruturais com potenciais aplicações em dispositivos comparadas as já reportadas.

A banda proibida óptica incrementa de 1.1 eV até 1.3 eV., e os valores da energia de ativação estão próximos do meio do gap indicando uma boa qualidade eletrônica da liga. Estes valores são os melhores já reportados. A espectroscopia no infravermelho, XPS e micro-Raman foram usadas a fim de investigar as propriedades das ligações do carbono, germânio e hidrogênio nos filmes finos de a-Ge_{1-x}C_x:H. Foi observado que as propriedades das ligações dependem da concentração de carbono presente nos filmes. Para baixos conteúdos de carbono ($x < 0.2$), o aumento da banda proibida óptica dos filmes pode ser explicado pelo incremento do carbono com hibridização sp^3 ligado ao germânio e hidrogênio. As medidas de XPS indicam que os elementos presentes na liga tendem a estar numa distribuição aleatória.

Região 0.2 < x < 0.6

Na segunda região das ligas de germânio-carbono, o carbono varia de 20 at.% até 60 at.%. A tendência das propriedades ópticas, eletrônicas e mecânicas como uma função do conteúdo de carbono estão associadas ao incremento da incorporação de carbono com hibridização sp^2 , impedindo o incremento da banda proibida óptica. Por outro lado, a energia de ativação afasta-se de valores próximos ao meio da banda proibida óptica- E_{tauc} , indicando que a qualidade da liga está se deteriorando. Nesta região as medidas de XPS sugerem a presença de uma distribuição em separação de fase.

Região x > 0.6

Na última região nas ligas de germânio carbono, o conteúdo do carbono varia de 60 at.% até 100 at.%. Nesta região, observamos a dependência das propriedades ao efeito da matriz de carbono. Basicamente, o carbono nesta região está em estado de hibridização sp^2 . Nesta região as medidas de XPS sugerem também uma presença de distribuição aleatória dos elementos presentes na liga.

Como outro ponto importante podemos mencionar que as ligas de germânio-carbono com conteúdos de carbono menores que 20 at.% apresentaram as melhores propriedades já reportadas e com potenciais aplicações em dispositivos opto-eletrônicos. Por outro lado, algumas bandas de absorção foram determinadas neste trabalho, mostradas na tabela 6.1. Na determinação destas bandas foi necessário preparar amostras sem hidrogênio e deuteradas, esta última a fim de usar o efeito isotópico. Também, podemos mencionar que o comportamento das bandas do germânio e carbono nos espectros de

Raman são as mais abrangentes já reportados, e que mostram como é o comportamento destes elementos na liga de germânio-carbono. Por outro lado, as medidas de evolução de hidrogênio e das constantes termomecânicas são originais. Entretanto, maiores estudos são necessários a fim de obter boas relações com as outras propriedades da liga. Alguns resultados não apresentados estão ainda sendo estudados e futuramente serão reportados em revistas internacionais.

freqüência (cm^{-1})	Modo de vibração
620	Ge-C <i>Stretching</i>
755	C-H _n <i>bending</i>

Como continuação do estudo nestas ligas podemos mencionar o aumento da taxa de deposição para altos teores de carbono. Isto, por exemplo, poderia ser melhorado introduzindo etano na câmara de deposição, ou utilizar a variação do bias ou outros parâmetros de deposição.

Ligas amorfas de germânio-nitrogênio

As ligas de germânio-nitrogênio ($a\text{-Ge}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$) foram sintetizadas com uma boa faixa de conteúdo de nitrogênio, possibilitando a obtenção de uma variação da banda proibida óptica na faixa de 1.1 eV até 3.5 eV. Algumas conclusões podem ser mencionadas sobre esta liga.

a) O parâmetro que produz a maior variação sobre a banda proibida óptica é a voltagem de autopolarização (Bias) no *rf-sputtering* utilizado, com uma variação de 2 eV.

b) A constante de proporcionalidade para a determinação do conteúdo de nitrogênio presente nas ligas hidrogenadas de germânio-nitrogênio, utilizando a área integrada da banda de absorção Ge-N *stretching* (em 720 cm^{-1}), foi de $9.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Este valor é diferente do obtido para as amostras não hidrogenadas, indicando que o hidrogênio influencia na incorporação de nitrogênio.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pox exemplo, R.A. Soref, Proc. IEEE 81, 1687 (1993); I. Ross, Physics Today, 50 (12), 34 (1997); M. Riordan and L. Hoddeson, Physics Today, 50 (12), 42 (1997).
2. T.P. Pearsall, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 15 551 (1989).
3. S.C. Jain, Germanium-Silicon Stained Layers and Heterostructures, Academic Press, Boston, MA, 1994.
4. Por exemplo: H. Rucker, M. Methfessel, E. Bugiel, and H.J. Osten, Phys. Rev. Lett. 72, 3578 (1994), H. Morkoç, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, J. Appl. Phys., 76 (3), 1363 (1994).
5. J.C. Angus, C. Hayman, Science 241, 913 (1988).
6. H.K. Krato, Science 242, 1139 (1988).
7. C.M. Yang and H.A. Atwater, Appl. Phys. Lett. 68, 3392 (1996).
8. R.A. Street, Hydrogenated Amorphous Silicon (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1991).
9. M Stutzmann, Amorphous Semiconductors, não publicado.
10. Por exemplo, D.R. McKenzie, Rep. Prog. Phys. 59, 1611 (1996).
11. F. C. Marques and I. Chambouleyron, Proceedings of the 9th European Conference on Photovoltaic Solar Energy, edited by W. Palz, G.T. Wrixon, and P. Helm (Kluwer Academic, Dordrecht, 1989), p. 1042-1045.
12. A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, Phys. Rev. B 46, 2119, (1992).
13. W. A. Turner, S. J. Jones, D. Pang, B. F. Bateman, J.H.Chen, Y.-Mi. Li, F. C.

- Marques, A. E. Wetsel, P. Wickbold, W. Paul, J. Bodart, R. E. Norberg, I. El Zawawi and M. L. Theye, *J. Appl. Phys.* 67(12), 7430 (1990).
14. I. Chambouleyron and A.R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1), 58 (1993).
 15. A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* 48 (7), 4560, (1993).
 16. I. Chambouleyron and R. Campomanes, *Phys. Rev. B* 53 (20), (1996).
 17. F. Fajardo, D. Comedi and I. Chambouleyron, *Appl. Phys. Lett.* (1994).
 18. F. Fajardo and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* 52 (7), 4965 (1995).
 19. D. Comedi, F. Fajardo and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* 52 (7) 4974 (1995).
 20. E. Z. Liu, D. Pang, W. Paul, and J. H. Chen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* , V. 258, p. 529-534 (1992)
 21. I. Chambouleyron and F. C. Marques, *J. Appl. Phys.* 65 (4), p. 1591-1597 (1989).
 22. S. Pascarelli, F. Boscherini, S. Mobilio, A. R. Zanatta, F. C. Marques, and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B*, 46 (11), 6718 (1992).
 23. J. Vilcarromero and F. C. Marques, *J. of Appl. Phys.* 76 (1) 615 (1994).
 24. F.Y. Huang and K.L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 69 (6), 2330 (1996).
 25. W.G. Moffat, *Handbook of Binary Phase Diagrams*; General Electric: Schenectady, NY, 1977.
 26. M. Hansen, *Constitutions of Binary Alloys*; McGraw-Hill: New York, 1969.
 27. F.A. Shunk, *Constitutions of Binary Alloys, Second Supplement*; McGraw-Hill: New York, 1969.
 28. R.I. Scace and G.A. Slack, *J. Chem. Phys.* 30, 1551 (1959).
 29. P.T.B. Shaffer, *Acta Crystallogr.* B25, 477 (1969).
 30. J.W. Strane, H.J. Stein, S.R. Lee, S.T. Picraux, J.K. Watanabe, and J.W. Mayer, *J. Appl. Phys.* 76, 3656 (1994).
 31. K. Eberl, S.S. Iyer, J.C. Tsang, M.S. Goorsky and F.K. LeGoues, *J. Vac. Sci. Technol. B* 10, 934 (1992).
 32. T.L. Lin, A. Ksendzov, S.M. Dejewski, E.W. Jones, R.W. Fathauer, T.N. Krabach, and J. Maserjian, *IEEE Trans. Electron Devices* ED-38, 1141 (1991).
 33. O.Nur, M. Willander, H.H. Radamson, M.R. Sardela, Jr., G.V. Hannson, C.S.

- Petersson, and K. Maex, *Appl. Phys. Lett.* 64, 440 (1994).
34. E.J. Jaquez, A.E. Bair, and T.L. Alford, *Appl. Phys. Lett.* 70 (7), 874 (1997).
 35. S. Im, J.H. Song, D.Y.C. Lie, F. Eisen, H. Atwater, and M.A. Nicolet, *J. Appl. Phys.* 81 (4), 1700 (1997).
 36. H.J. Osten, M. Kim, G. Lippert, and P. Zaumseil, *Thin Solid Films*, 294, 93 (1997).
 37. P. Warren, M. Dutoit, P. Boucaud, J.M. Lourtioz, and F.H. Julien, *Thin Solid Films*, 294, 125 (1997).
 38. C. Guedj, X. Portier, A. Hairie, D. Bouchier, G. Calvarin, and B. Piriou, *Thin Solid Films*, 294, 129 (1997).
 39. F.Y. Huang and K.L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 69 (16), 2330 (1996).
 40. P. Boucaud, J.M. Lourtioz, J. Julien, P. Warren, and M. Dutoit, *Appl. Phys. Lett.* 69 (12), 1734 (1996).
 41. X. Lu and N.W. Cheung, *Appl. Phys. Lett.*, 69 (13), 1915 (1996).
 42. C.W. Liu, A.St. Amour, J.C. Sturm, Y.R.J. Lacroix, M.L.W. Thewalt, C.W. Magee, D. Eaglesham, *J. Appl. Phys.* 80 (5), 3043 (1996).
 43. A. Eyal, R. Brenner, R. Beserman, M. Eizenberg, Z. Atzmon, D.J. Smith, and J.W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1), 64 (1996).
 44. S. Sego, R.J. Culbertson, D. Smith, Z. Atzmon, and E. Bair, *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (2), 441 (1996).
 45. P.C. Kelires, *Appl. Surf. Sci.* 102, 12 (1996).
 46. P. Boucaud, C. Guedj, F.H. Julien, E. Finkman, S. Bodnar, and J.L. Regolini, *Thin Solid Films*, 278, 114 (1996).
 47. J. Boulmer, P. Boucaud, C. Guedj, D. Debarre, D. Bouchier, E. Finkman, S. Praver, K. Nugent, A. Desmur-Larré, C. Godet, P. Roca I Cabarrocas, *J. Crys. Growth* 157, 436 (1995).
 48. J. Kolodazey, P.R. Berger, B.A. Orner, D. Hits, F. Chen, A. Khan, X. Shao, M.M. Waite, S. Ismat Shah, C.P. Swann, and K.M. Unruh, *J. Crys. Growth*, 157, 386 (1995).
 49. A. Taylor and N.J. Doyle, *J. Scri. Met.* 1, 161 (1967).
 50. Ch.K. Seal, D. Samara, and S.K. Banerjee, *Appl. Phys. Lett.* 71 (24), 3564 (1997).

51. B.K. Yang, M. Krishnamurthy, W.H. Weber, *J. Appl. Phys.* 82 (7), 3287 (1997).
52. X. Shao, S.L. Rommel, B.A. Orner, P.R. Berger, J. Kolodzey, and K.M. Unruh, *IEEE, Electron Device Lett.* 18 (1), 7 (1997).
53. M. Shibata, S. Kimura, P. Fons, A. Yamada, Y. Makita, A. Obara, N. Kawayashi, H. Takahashi, H. Katsumata, J. Tanabe, and S. Uekusa, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 438, 393 (1997).
54. K. Brunner, K. Eberl, W. Winter, and E. Bugiel, *Appl. Surf. Sci.* 102, 17 (1997).
55. M. Todd, J. McMurrum, and J. Kouvetakis, *Chem. Mater.*, 8, 2491 (1996).
56. M. Todd, J. Kouvetakis, and D.J. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, 69 (17), 2407 (1996).
57. M. Krishnamurthy, B.K. Yang, and W.H. Weber, *Appl. Phys. Lett.* 69 (17), 2572 (1996).
58. J. Kolodzey, P.A. O'Neil, S. Zhang, B.A. Orner, K. Roe, K.M. Unruh, C.P. Swann, M.M. Waite, and S.I. Shah, *Appl. Phys. Lett.* 67 (13), 1865 (1995).
59. M. Krishnamurthy, J.S. Drucker, and A. Challa, *J. Appl. Phys.* 78 (12), 7070 (1995).
60. H.J. Osten and J. Klatt, *Appl. Phys. Lett.*, 65 (5), 630 (1994).
61. H.J. Osten, E. Bugiel, P. Zaumseil, *J. Crys. Growth*, 142, 322 (1994).
62. Por exemplo: F. Demichelis and C.F. Pirri, *Solid State Phenomena*, 44-46, 385 (1995).
63. J. Bullot and M.P. Schmith, *Phys. Status Solidi B*, 143, 345 (1987).
64. Por exemplo; D.E. Carlson, *Phil Mag. B* 63, 305 (1991).
65. F.C. Marques, Tese de Doutorado, IFGW, Unicamp, 1989.
66. C.F.O. Graeff, Tese de Mestrado, IFGW, Unicamp, 1991.
67. A.R. Zanatta, Tese de Mestrado, IFGW, Unicamp, 1991.
68. J. Vilcarromero, Tese de Mestrado, IFGW, Unicamp, 1994.
69. R. Campomanes, Tese de Mestrado, IFGW, Unicamp, 1994.
70. C.F.O. Graeff, Tese de Doutorado, IFGW, Unicamp, 1994.
71. A.R. Zanatta, Tese de Doutorado, IFGW, Unicamp, 1995.
72. F. Fajardo, Tese de Doutorado, IFGW, Unicamp, 1995.

73. F.T. Reis, Tese de Mestrado, IFGW, Unicamp, 1997.
74. M.M. Lima Jr., Tese de Mestrado, IFGW, Unicamp, 1998.
75. D.A. Anderson and W.E. Spear, *Phil. Mag.*, 35, 1, (1977).
76. P. Antoniotti, P. Benzi, M. Castiglioni, L. Operti, and P. Volpe, *Chem. Mater.* 4, 717 (1992).
77. P. Benzi, M Castiglioni, E. Truffa, and P. Volpe, *J. Mater. Chem.*, 6 (9), 1507 (1996).
78. D. Booth and K. Voss, *Journal de Physique*, 42, 10, C4-1033 (1981).
79. M.B. Amjoud, A. Reynes, R.Morancho, P. Mazerolles, and R. Carles, *J. Phys. IV, Colloque C2*, 1, C2-327, (1991).
80. K. Oguri and T. Arai, *Thin Solid Films*, 208, 158 (1992).
81. R.K. Shadir, H.E. Saunders, and W.A. Byers, *Polym. Eng. Sci.* 33 (10), 645 (1993).
82. P.R. Moffitt, H.A. Nasseem, S.S. Ang, and W.D. Brown, *MRS, Symp. Proc.* 377, 197, (1995).
83. S. Kumar, S. Kashyap, and K. Chopra, *J. Non-Crys. Solids* 101, 287, (1988).
84. S. Kumar and H. Trodahl, *Thin Solids Films*, 193/194, 72, (1990).
85. Y. Catherine and G. Turban, *Thin Solid Films*, 70, 101, (1980).
86. S. Nitta, M. Sakaida, I. Musare, M. Kawai and N. Matsumani, *J. Non-Crys. Solids* 77&78, 983, (1985).
87. S. White and D. McKenzie, *J. Appl. Phys.* 68, 3194 (1990).
88. M. Gazicki, K. Pirker, R Schallauer, W. Fallmann, F. Olcaytug, G. Urban, and F. Kohl, *Thin Solids Films*, 187, 51, (1990).
89. M. Gazicki, A. Jachimowich, R Schallauer, K. Pirker, W. Fallmann, F. Kohl, F. Olcaytug, and G. Urban, *J. Appl. Poly. Sci: Appl. Poly. Sym.* 46, 137 (1990).
90. J. Tyczkowski, E. Odrobina, M. Gazicki, and F. Olcaytug, *J. Non-Crys. Solids*, 137&138, 875 (1991).
91. J. Tyczkowski, P. Kazimierski, and H. Szymanowski, *Thin Solid Films*, 241, 291 (1993).
92. M. Gazicki, H. Szymanowski, J. Schalko, and L. Malinovsky, *Thin Solid Films*,

- 230, 81, (1993).
93. J. Tyczkowski, and P. Kazimierski, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 27, 179 (1994).
94. M. Gazicki, H. Szymanowski, J. Tyczkowski, L. Malinovsky, J. Schalko, and W. Fallmann, *Thin Solid Films*, 256, 31 (1995).
95. M. Gazicki, M.J. Potrzebowski, J. Tyczkowski, *Thin Solids Films*, 258, 10 (1995).
96. M. Gazicki, H. Szymanowski, J. Tyczkowski, Schalko, and F. Olcaytug, *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (5), 2835 (1996).
97. J. Tyczkowski, B. Pietrzyk, R. Mazurczyk, K. Polanski, J. Balcerski, and M. Delamar, *App. Phys. Lett.* 71 (20), 2943 (1997).
98. T. Shimizu, M. Kumeda and Y. Kiriyama, *Solid State Com.*, 37, 699, (1981)
99. T. Shimizu, M. Kumeda and Y. Kiriyama, *AIP Conf. Proc.* 73, 171, (1981).
100. A. Morimoto, T. Kataoka, M. Kumeda and T. Shimizu, *Phil. Mag. B*, 50, 517, (1984).
101. J. Shinar, H. Wu, R. Shinar, L. Seaverson, and H. Shanks, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5, 1318, (1987).
102. J. Shinar, H. Wu, R. Shinar, and H. Shanks, *J. Appl. Phys.* 62, 808, (1987).
103. H. Wu, J. Shinar, M. Kumru, R. Shinar, H. Shanks. *Bull Am. Phys. Soc.* 32, 679 (1987).
104. R. Shinar, J. Shinar, H. Wu, and H. Shanks, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5, 2804, (1987).
105. R. Shinar, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6, 2910, (1988).
106. R. Shinar, G. Entringer, J. Shinar, H. Wu, H. Shanks, *J. Vac. Sci. Technol. A* 7, 2998, (1989).
107. M Kumru, *Thin Solids Films*, 198, 75, (1991).
108. G. Yu, Z. Song, and G. Chen, *Phys. Stat. Sol. (B)* 172, K1, (1992).
109. T. Drusedau, A. Annen, and B. Schroder, *MRS Symp. Proc. Vol.* 297, 717 (1993).
110. T. Drusedau, A. Schroder, and H. Freistedt, *Phil. Mag. B*, 69, 1, (1994).
111. T. Drusedau and B. Schroder, *Solid State Phen.* 44-46 (2) 425 (1995).
112. N Saito, I. Nakaaki, T. Yamaguchi, S. Yoshioka, and S. Nakamura, *Thin Solids Films*, 269, 69, (1995).

113. N. Saito, T. Yamaguchi and I. Nakaaki, *J. Appl. Phys.*, 78, 3949, (1995).
114. T. Drusedau, T.M. John, R. Anton, and J. Blasing, *Phys. Stat. Sol. (B)* 196, K1 (1996).
115. T. Maruyama and H. Akagi, *J. Electrochem. Soc.* 143 (12), 4087 (1996).
116. T.M. John, J. Blasing, P. Veit, and T. Drusedau, *MRS, Symp. Proc.* 472, (1997).
117. L.G. Jacobsohn, F.L. Freire Jr., and G. Mariotto, *Diamond and Related Mat.* (1997).
118. T.M. John, P. Veit, R. Anton, and T. Drusedau, *Thin Solid Films*, 296, 69 (1997).
119. L.G. Jacobsohn, D.C. Reigada, F.L. Freire Jr., R. Prioli, S.I. Zanette, A.O. Caride, F.C. Nascimento, and C.M. Lepienski, *MRS Symp. Proc.* (1997).
120. H. Yuan and R.S. Williams, *MRS, Symp. Proc.* vol. 270, 91 (1992).
121. H. Yuan and R. Williams, *Chem. Mater.* 5, 479, (1993).
122. D. Girginoudi, A. Thanailakis, and A. Christou, *J. Appl. Phys.* 62, 3353, (1987).
123. N. Saito and T. Yamaguchi, *J. Appl. Phys.* 66, 3114, (1989).
124. F. Demichelis, C.F. Pirri, and E. Giamello, *Solid Stat. Comm.* 74 (2), 119 (1990).
125. I. Chambouleyron, *Appl. Phys. Lett.* 47 (2), 117 (1985).
126. I. Chambouleyron, F.C. Marques, J. Cisneros, F. Alvarez, S. Moehlecke, W. Losch, and I. Pereyra, *J. Non. Cryst. Solids* 77&78, 1309 (1985).
127. F.C. Marques, I. Chambouleyron, e F. Evangelisti, *J. Non-Cryst. Solids.*, 114, 561, (1989).
128. F. C. Marques, e I. Chambouleyron, *Proc. of 1990 MRS. Fall Meeting*, Ed. P. D. Bristowe, J. E. Epperson, J. E. Griffith, and Z. Lilienthal-Weber, Vol. 209, 555 (1991).
129. F. Boscherini, A. Filipponi, S. Pascarelli, F. Evangelisti, S. Mobilo, F.C. Marques and I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* 39 (12), 8364 (1989).
130. A.R. Zanatta, F.L. Freire Jr., and I. Chambouleyron, *J. Phys.: Condens. Matter.* 5, A313 (1993).
131. A.R. Zanatta, R. Landers, S.G.C. de Castro, G.G. Kleiman, I. Chambouleyron, and M.L. Grilli, *Appl. Phys. Lett.* 66 (10), 1258 (1995).
132. A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, *Phys. Stat. Sol. (B)* 193, 399 (1996).

133. A.R. Zanatta and I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.* 79 (1), 433 (1996).
134. D. Comedi, A.R. Zanatta, F. Alvarez, and I. Chambouleyron, *J. Non-Crys. Solids* 198&200, 136 (1996).
135. J. Xu, S. Miyazaki, and M. Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, 2043 (1996).
136. D.M. Hoffman, S.P. Rangarajan, S.D. Athavale, D.J. Economou, J.R. Liu, Z. Zheng, and W.K. Chu, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (3), 820 (1995).
137. J. Xu, K. Chen, D. Feng, S. Miyazaki, and M. Hirose, *J. Appl. Phys.* 80 (8), 4703 (1996).
138. Y. Takano, T. Sato, N. Kitaoka, and H. Ozaki, *J. Non-Crys. Solids*, 55, 325 (1983).
139. I. Honma, H. Kawai, H. Komiyama, e K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* 50 (5), 276 (1987).
140. I. Honma, H. Kawai, H. Komiyama, e K. Tanaka, *J. Appl. Phys.* 65, 1074 (1989).
141. Ch. Guangua, Z. Fangqing, W. Jia, and W. Chen, *Phys. Stat. Sol. (A)* 114, K171 (1989).
142. Ch. Guangua, e Z. Fangqing, *Thin Solid Films*, 185, 231 (1990).
143. Ch. Guangua, W. Jia, and Z. Fangqing, *Phys. Stat. Sol. (A)* 118, K115 (1990).
144. T. Drusedau, *J. Non-Crys. Solids* 137&138, 821 (1991).
145. T. Drusedau, B. Schroder, and H. Oechsner, *Sol. Stat. Com.* 79 (10), 799 (1991).
146. H. Yokomichi, T. Okina, M. Kondo, and Y. Toyoshima, *J. Non-Crys. Solids*, 198-200, 379 (1996).
147. H. Min, S. Ueda, N. Ishii, M. Kumeda, and T. Shimizu, *J. Non-Crys. Solids* 198-200, 375 (1996).
148. M. Hioki, S. Nitta, Y. Takeda, K. Yamamoto, M. Sasaki, T. Itoh, and S. Nonomura, *J. Non-Crys Solids* (1998) in print.
149. T. Hayashi, S. Nitta, T. Itoh, and S. Nonomura, *J. Non-Crys. Solids*, (1998) in print.
150. I. Honma, H. Komiyama, and K. Tanaka, *Phil. Mag. B* 60 (1), 3 (1989).
151. Q. Hua, J. Rosenberg, J. Ye, and E.S. Yang, *J. Appl. Phys.* 53 (12), 8969 (1982).
152. G.A. Johnson and V.J. Kapoor, *J. Appl. Phys.* 69 (6), 3616 (1991).
153. L. Soukup, V. Perina, L. Jastrabik, M. Sicha, P. Pokorny, R.J. Soukup, M. Novak,

- and J. Zemek, *Surf. Coat. Technol.* 78, 280 (1996).
154. I.G. Nakhutsrishvili, D.A. Dzhishiasvili, M.R. Katsiasvili, and D.N. Mogilyanskii, *Inorg. Mater.* 30 (12), 1403 (1994).
 155. I.G. Nakhutsrishvili, D.N. Mogilyanskii, and D.A. Dzhishiasvili, *Inorg. Mater.* 30 (12), 1401 (1994).
 156. I.G. Nakhutsrishvili, D.N. Mogilyanskii, D.A. Dzhishiasvili, and V.E. Osipov, *Inorg. Mater.* 29 (3), 376 (1993).
 157. D.B. Alford and L.G. Meiners, *J. Electrochem. Soc. Solid State Sci. And Technol.* 134, 980 (1987).
 158. A.B. Young, J.J. Rosenberg, and I. Szendro, *J. Electrochem. Soc. Solid State Sci. And Technol.* 134 (11), 2867 (1987).
 159. Por exemplo: F. Demichelis, G. Crovini, F. Giorgis, C.F. Pirri, and E. Tresso, *J. Appl. Phys.* 79 (3), 1730, (1996).
 160. A. Madan, M.P. Shaw, *The Physics and Application of Amorphous Semiconductors*, (Academic Press Inc, London, 1988).
 161. B. Chapman, *Glow Discharge Processes, Sputtering and Plasma Etching*, (John Wiley & Sons, 1980).
 162. Thompson, M. J. no *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I*, ed. J.D. Joannopoulos and G. Lucosky (Springer, Berlin), p. 119 (1984)
 163. H.P. Klug and L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures, for polycrystalline and amorphous materials*, (New York, John Wiley & Sons, Inc., London, 1962).
 164. M Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, (Academic Press, Inc 1992).
 165. F.L. Freire Jr. D.F. Franceschini, and C.A. Achete, *Nuclear Inst. Meth. Phys. Res. B* 85, 268 (1994).
 166. W.K. Chu, M.A. Nicolet, and J.W. Mayer, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York, 1977.
 167. Gy. Zentai, F. Paszti, and A. Manuala, *J. Non-Crys. Solids* 90, 163 (1987).
 168. J.E.E. Baglin, A.J. Kellock, M.A. Crocket and A.H. Shih, *Nucl. Instr. and Meth. B* 64, 469, (1992).
 169. Eds. K.N. Tu and R. Rosenberg, *Analytical Techniques for thin films*, Academic

Press, 1991

170. Eds. D. Briggs and M.P. Seah, *Practical Surface Analysis*, John Wiley & Sons, 1990.
171. L.C. Feldman and J.W. Mayer, *Fundamental of surface and thin film analysis*, Elsevier Publishing, 1986.
172. Eds. D.J. O'Connor, B.A. Sexton and R.St.C. Smart, *Surface Analysis Methods in Materials Science*, (Springer Verlag, 1992).
173. Ed. M. Cardona and L. Ley, *Photoemission in Solids I, General Principles*, (Springer-Verlag, 1978).
174. Eds. Feuerbacher, B. Fitton and R.F. Willis, *Photoemission and the electronic properties of surfaces*, (John Wiley & Sons, 1978).
175. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, and K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer Corp. 1992.
176. R.E. Lapp and H.L. Andrews, *Nuclear Radiation Physics*.
177. M. Berti and A.V. Drigo, *Instrum. Methods* 201, 473 (1982).
178. J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, *Phys. Status Solidi* 15, 627 (1966).
179. R. Swanepoel, *J. Phys. E.* 16, 1214 (1983).
180. F. Urbach, *Phys. Rev.* 92, 1324 (1953).
181. W.B. Jackson and N.M. Amer. *Phys. Rev. B* 25, 5559 (1982).
182. H. Curtins and M. Favre, *Amorphous Silicon and Related Materials*, Ed. H. Fritzsche, vol A, (Word Scientific Pub. Comp., 1988), p. 329.
183. Herbtez, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Company, 1945.
184. N.L. Alpert, W.E. Keiser, and H.A. Szymanky, *IR, Theory and practice of Infrared Spectrometry*, (Plenum Press, 1964).
185. J.R. Ferraro and K. Krishnan, *Practical FT infrared Spectroscopy*, (Academic Press, 1990).
186. P.J. Zanzucchi, *The vibrational spectra of a-Si:H, semiconductors and Semimetals*, vol. 21, part. B, (Academic Press Inc., 1984), chap. 4.
187. M. Bueno *Manual de Espectroscopia* (1991).

-
188. D. Bermejo, M. Cardona, *J. Non-Cryst. Solids* 32, 421 (1979).
 189. G. Lucovsky, J. Yang, S.S. Chao, J. E. Tyler, W. Czubytyj, *Phys. Rev. B* 29, 2302 (1984).
 190. Fang, C.J., Grunz, K.J., Ley, L., Cardona, M., Demond, F.J., Muller, G., Kalbitzer, S., *J. Non-Cryst. Solids* 35 & 36, 255 (1980).
 191. M. H. Brodsky, Manuel Cardona, J.J. Cuomo, *Phys. Rev. B* (16) 8, 3556 (1977).
 192. Por exemplo: L.C. Feldman and J.W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film analysis*, (North Holland Physics Pub., 1986).
 193. H. Shanks, C.J. Fang, L. Ley, M. Cardona, F.G. Demond, and S. Kalbitzer, *Phys. Stat. Sol. (B)* 100, 43 (1980).
 194. Por exemplo: Y. Bounouh, M.L. Thèye, A. Dehbi-Alaoui, A. Matthews, and J.P. Stoquert, *Phys. Rev. B* 51(15), 9597, (1995).
 195. M.H. Brodsky, *Light Scattering in Solids I*, topics in applied physics, vol. 8, Ed. M. Cardona, (Springer-Verlag, 1983), chap. 5.
 196. N.B. Colthup, L.H. Daly, and S.E. Wiberly, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, (Academic Press Inc., 1975).
 197. J.S. Lannin, *Raman scattering of amorphous Si, Ge, and their alloys, semiconductors and semimetals*, vol 21, part. B, (Academic Press Inc., 1984), chap. 6.
 198. Por exemplo: J. Scham, S. Ulrich, V. Batort, H. Ehrhardt, and S.R.P. Silva, *J. Appl. Physics*, 80 (1), 440, 1996 e suas referências.
 199. W. Beyer, *Physica B* 170, 105 (1991).
 200. W. Beyer, *Tetrahedrally-bonded amorphous semiconductors*, Ed. D.Adler and H. Fritzsche (Plenum, New York, 1985).
 201. W. Beyer, J. Herion, H. Wagner, and U. Zastrow, *Phil. Mag. B* 63, 269 (1991).
 202. M. Doerner and W. Nix, *CRC Critical Review in Solid State and Materials Science*, 14, 3, 225, (1988).
 203. G.C. Stoney, *Proc. Roy. Soc. London*, A32, 172 (1909).
 204. R.W. Hoffman, in *Physics on thin films*, edited by G. Hass and R.E. Thun (Academic, New York, 1966), vol 3.

205. R.W. Woffman, *Physics on non-metallic thin films*, vol b-14, (Plenum, New York, 1970).
206. B. Bhushan, *Tribology and Mechanics of Magnetic Storage devices*, (Springer Verlag, 1990).
207. J.B. Phetica, R. Hutchings, and W.C. Oliver, *Phil. Mag. A*, 48 (4), 593 (1983).
208. W.C. Olivier and G.M. Pharr, *J. Of Mat. Research*, 7, 1564 (1992).
209. H.H. Andersen and H.L. Bay, *Sputtering by Particle Bombardment I*, edited by R. Behrisch (Springer, Berlin, 1981), Chap. 4.
210. Por exemplo: H.Ch. Tsai and D.B. Bogy, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (6), 3287 (1987), ou, J. Robertson, *J. Non-Crys. Solids*, 137&138, 825 (1991).
211. K. Mui and F.W. Smith, *Phys. Rev. B* 35, 8089 (1987).
212. M. Chhowalla, J. Robertson, C. Chen, S.R.P. Silva, C. Davis, G.A. Amaratunga and W. Milne, *J. Appl. Phys.* 81, (1), 139, (1997).
213. A. Helmbold, P. Hammer, J.U. Thiele, K. Rohwer and D. Meissner, *Phil. Mag. B* 72(3), 335, (1995).
214. R. Karcher, L.Ley, and R.L. Johnson, *Phys. Rev. B* 30 (4), 1896 (1984).
215. Por exemplo: F. Demichelis, F. Giorgis, C.F. Pirri, and E. Treso, *Phil. Mag. A* 72 (4), 913 (1995).
216. M. Cardona, *Phys. Status Solidi (b)*, 118, 463, (1983).
217. G.A. Connell and J.R. Pawlik, *Phys. Rev. B* 13, 787, (1976).
218. J. Bulloot and M.P. Schmith, *Phys. Stat. Solidi (b)*, 143, 345 (1987).
219. F. Tuinstra and J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.* 53, 1126 (1970).
220. Y. Katayama, K. Usami, and T. Shimada, *Phil. Mag. B*, 43, 283 (1981).
221. M. Stutzmann, *Appl. Phys. Lett*, 47, (1985) 21.
222. P. Wickbolt, F.C. Marques, S. Jones, D. Pang, W. Turner, and W. Paul, *J. Non-Crys. Solids*, 137&138, 83 (1991).
223. X. Jiang, J.W. Zou, K. Reichelt, and P. Gruember, *J. Appl. Phys.* 66, 1729 (1989).
224. P.L. Rovira and F. Alvarez, *Phys. Rev. B* 55 (7), 4426 (1997).
225. G. Lucovsky, *Solid St. Com.* 29, 571 (1979).

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

1. Influence of the deposition conditions on the properties of Germanium-Nitrogen Alloys. J. Vilcarromero and F.C. Marques, *Physica Status Solidi (b)* 192, 543, (1995).
2. Stress and Elastic constants of Amorphous Germanium-Nitrogen Alloys. F.C. Marques, R.G. Lacerda, M.M. Lima Jr., and J. Vilcarromero, *Physica Status Solidi (b)* 192, 549, (1995).
3. Band-Gap Tailoring in Germanium-Nitrogen Alloys. J. Vilcarromero and F.C. Marques, *AIP Conference Proceeding 378, Surface, Vacuum, and their Applications*, Cancun, México, Setembro de 1994, Editors I. H. Calderón and R. Asomoza. Woodbury, New York. pp 300-304.
4. Thermomechanical Properties of Amorphous Hydrogenated Germanium-Nitrogen Alloys, F.C. Marques, R.G. Lacerda, M.M. Lima Jr. and J. Vilcarromero, *AIP Conference Proceeding 378, Surface, Vacuum, and their Applications*, Cancun, México, Setembro de 1994, Editors I. H. Calderón and R. Asomoza. Woodbury, New York. pp 315-318.
5. Structural Properties of a-GeC_x:H alloys prepared by the rf sputtering technique, F.C. Marques, J. Vilcarromero and F.L. Freire Jr., *Proc. of MRS Sprint Meeting on Amorphous Silicon Technology*. Eds. E.A. Schiff, H. Hack, S. Wagner, R. Shorpp, I. Shimizu, San Francisco, v. 467, pp. 537-542 (1997).
6. Bonding Properties of RF-co-Sputtering Amorphous Ge-C Films Studied by X-ray Photoelectron and Raman Spectroscopies, J. Vilcarromero, F.C. Marques and J. Andreu, *J. Non Crystalline Solids*, 227&230, 427 (1998).
7. Optoelectrical and Structural Properties of a-Ge_{1-x}C_x:H prepared by RF-Reactive co-Sputtering, J. Vilcarromero, F.C. Marques and F.L. Freire Jr., *J. of Applied Physics*, 84 (1), 174, (1998).
8. On the stress, thermal expansion coefficient and elastic modulus of amorphous thin films, M.M. Lima Jr., R.G. Lacerda, J. Vilcarromero and F.C. Marques, *J. of Applied Physics* (submetido).
9. An XPS study of the chemical bonding of hydrogenated amorphous germanium-carbon alloys, J. Vilcarromero and F.C. Marques, *J. Appl Physics* (submetido).
10. Vibrational properties of amorphous germanium carbon thin films prepared by rf sputtering, J. Vilcarromero and F.C. Marques, *J. of Applied Physics* (a ser submetido).

11. Hydrogen in Amorphous Semiconductors, J. Vilcarromero and F.C. Marques, Thin Solids Films (a ser submetido).