

**Estudo da produção e evolução de *pinholes* em filmes
finos de a-Ge_{0.9}Si_{0.1}:H e a-Ge_{0.9}Si_{0.1}**

Ana Melva Champi Farfán

Orientador: Prof. Dr. David Comedi

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

Maio do 2001.

Dedico está tese a minha filha Paola.

Agradecimentos:

Ao meu orientador Prof. David Comedi pelas lições importantes que durante todo o mestrado ele me tem passado, pela orientação, pela amizade que foi desenvolvida, pela paciência, dedicação e estímulo à criatividade.

Aos meus colegas e companheiros da sala 50.1, Fabio Dondeo Origo, Mauricio M. de Lima Jr., Rodrigo Gribel Lacerda e Roosevelt Droppa Jr. pela ajuda e amizade que foi desenvolvida. Como também a meu colega e esposo Michel Mendoza La Torre pelas variadas discussões e paciência que ele teve comigo para a realização desta tese.

Aos professores Francisco das Chagas Marques e Mario Bica Moraes pela ajuda com os equipamentos para a realização das medidas de *stress* e do profilômetro, assim como também pelas discussões e amizade.

À Totô por deixar-me ficar o tempo todo com o microscópio.

À IFGW-UNICAMP por me dar esta oportunidade para poder complementar minha formação cientista, como também á CNPq pelo auxílio financeiro.

À meus pais Pascuala e Luis, que com seu carinho, estímulo e dedicação sempre acreditaram em mim. Aos meus irmãos David e Jorge que desde longe sempre estão torcendo por mim, como eu por eles.

À minha querida filha Paola Susana, por todo o amor que ela representa tanto para mim como para Michel.

À todos vocês muito obrigada!!!

Resumo:

Neste trabalho, apresentamos resultados experimentais de um estudo de *pinholes* em filmes finos de $a\text{-Ge}_{0,9}\text{Si}_{0,1}\text{:H}$ e $a\text{-Ge}_{0,9}\text{Si}_{0,1}$. As amostras foram depositadas pela técnica de *Ion Beam Sputtering Deposition*, usando kriptônio e argônio como gás de *sputtering*.

Os *pinholes* foram observados por microscopia óptica em amostras crescidas sobre vidro usando diferentes pressões parciais de hidrogênio, em 6 e 12 regiões de 1mm^2 escolhidos aleatoriamente perto do centro das amostras. A concentração de hidrogênio nas amostras foi determinada por medidas de transmitância no infravermelho. Foi observado um aumento imediato do número médio de *pinholes* em função do tempo de armazenamento das amostras a temperatura ambiente, atingindo-se uma saturação após 20 dias aproximadamente. O número médio de *pinholes* a qualquer tempo depois da deposição é maior conforme a concentração de hidrogênio na amostra aumenta. Foi também medido o *stress* nos filmes em função do tempo o qual manteve-se constante dentro da margem de erro.

Para explicar estes resultados, propõe-se um modelo teórico, baseado em observações prévias reportadas na literatura, o qual considera as bolhas como precursores dos *pinholes* nos filmes.

Para determinar os parâmetros do modelo fez-se um estudo da altura das bolhas usando um perfilômetro e do diâmetro das mesmas por microscopia óptica.

O ajuste do modelo teórico aos dados experimentais é bom, e os parâmetros obtidos a partir do mesmo não estão em contradição com os dados disponíveis na literatura.

Abstract

In this work, experimental results of a study of pinholes in a-Ge_{0.9}Si_{0.1}:H and a-Ge_{0.9}Si_{0.1} thin films are presented. These films were prepared using the ion beam sputtering deposition technique, with krypton and argon as working gases and using different hydrogen partial pressures.

The pinholes were observed by optical microscopy in films deposited on corning glass substrates, in 6 and 12 regions of 1 mm² random selected near to sample's center. The concentrations of hydrogen in the samples were determined by infrared transmission spectroscopy. We have observed immediate increase of the average number of pinholes with sample storage time at room temperature, attaining saturation after 20 days approximately. The average number of pinholes at any time after the deposition is higher as the sample hydrogen concentration increases. We have also measured the stress in the films as a function of time, which was constant within the experimental error.

In light of the results, we have suggested a theoretical model based on prior observations reported in the literature, which consider the bubbles as the precursors of pinholes in the films.

To determine the parameters of the model, we performed a study of the bubbles height using a perfilometer and of their diameter by optical microscopy.

The agreement of the model with the experimental dataset is good, and the parameters obtained are not in contradiction with the data available in the literature.

ÍNDICE

1.- INTRODUÇÃO	1
referências	4
2.- TEORIA	
2.1.- Propriedades Mecânicas em filmes finos	5
2.1.1 <i>Stress</i> Intrínseco	5
2.1.2 <i>Strain</i>	6
2.1.3 Cálculo de <i>Strain</i> de uma Bolha	8
2.2 Cálculo de <i>Stress</i> em Filmes Finos	9
2.3 <i>Creep</i>	11
Referências	12
3.- PARTE EXPERIMENTAL	
3.1.- Processo de Deposição das Amostras	13
3.1.1A Câmara de Deposição	14
3.1.2 Séries de Amostras Estudadas	17
3.2.- Caracterização das Amostras	19
3.2.1 Espectroscopia de Infravermelho	19
3.2.2 Espectroscopia do Visível	23
3.2.3 Microscopia Óptica	27
3.2.4 Medidas de <i>Stress</i>	28
3.2.5 Medidas com o Perfilômetro	30
3.3.- Cálculo de Erros	31
referências	32
4.-RESULTADOS	
4.1 Estudo Preliminar	33
4.2 Influência da Hidrogenação em Filmes de a-Ge _{0,9} Si _{0,1} :H	36
4.3 Influência do Tempo no Estudo dos <i>Pinholes</i>	38
4.4 Caracterização das Bolhas: Resultados da Observação Visual e do Perfilômetro	42
4.5 Resultados das Medidas de Stress	45
referências.	46
5.- DISCUSSÃO	47
referências	56
6.- CONCLUSÕES	57
referências	58

Study of pinhole production and evolution in a-Ge_{0.9}Si_{0.1}:H and a-Ge_{0.9}Si_{0.1}
thin films.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Os materiais semicondutores e os dispositivos constituídos destes são tópicos que recebem grande atenção na área da física do estado sólido. As propriedades destes materiais são de importância tecnológica e acadêmica. Dentro deste contexto temos os semicondutores amorfos, os quais possuem a vantagem de poderem ser facilmente depositados em forma de filmes finos sobre substratos baratos e sobre grandes áreas, reduzindo o custo econômico.

Um dos materiais mais pesquisados e utilizados nesta família é o a-Si:H, o qual tem uma banda proibida ou *gap*, de 1.6eV que permite a absorção de fótons no visível e no ultravioleta.

O a-Si:H é um material de alta qualidade optoeletrônica devido à relativamente baixa densidade de defeitos que apresenta ($5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$); por isto, é usado freqüentemente na fabricação de dispositivos como células solares, no endereçamento de telas planas de cristal líquido, na fabricação de transistores de efeito de campo e diodos luminescentes [1].

Desde 1985, o Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas da Unicamp vem estudando sistematicamente o germânio amorfo hidrogenado (a-Ge:H), vide por exemplo[2-6].

O interesse no estudo deste material se deve principalmente ao fato de que ele possui um *gap* menor (aprox. 1eV), que o do a-Si:H, o qual o faz sensível na região do infravermelho. Por este motivo o a-Ge:H tem sido proposto para a fabricação de detectores de infravermelho e outros dispositivos optoeletrônicos. Devido a seu número atômico grande, poderia também ser utilizado para detectores de raios x. Uma outra aplicação que já vem sendo realizada é a produção de filmes com *gap* variável através da liga a-Ge_{1-x}Si_x:H o qual é interessante para a fabricação de células solares *tandem* multicamadas, as quais possuem eficiência maior que a célula baseada somente no a-Si:H [7]. Mas o a-Ge:H apresenta vários problemas, um deles é que este material possui uma densidade de defeitos que está tipicamente na ordem de 10^{17}cm^{-3} , o qual é alto comparado com o a-Si:H.

No caso do Ge ou Si amorfos, os quais possuem ligação tetraédrica, a desordem aparece devido a pequenos desvios tanto nos ângulos de ligação como nos comprimentos de ligação entre os átomos em relação à ligação ideal dos cristais.

Desta maneira tanto o a-Ge como o a-Si podem apresentar ligações bastante distorcidas, as quais são ligações enfraquecidas. Temos também ligações pendentes que são ligações não satisfeitas, denominadas *dangling-bonds*, que agem como centros de recombinação e geram estados no meio do *gap*.

Neste sentido o papel fundamental do hidrogênio dentro da rede amorfa é passivar as ligações pendentes (*dangling-bonds*) e substituir as ligações Ge-Ge mais fracas, diminuindo assim a densidade de defeitos no material. Mas mesmo assim não se consegue diminuir a densidade de defeitos profundos no a-Ge:H, para muito menos que 10^{17} cm^{-3} .

No a-Ge:H, temos também microcavidades ou *voids* que são conjuntos (*clusters*) de vacâncias da ordem de 5-50 Å de diâmetro e que podem agir como centros espalhadores de carga.

Entretanto, um dos sérios problemas que apresentam os filmes de a-Ge:H é a presença de *pinholes*. Estes defeitos macroscópicos são buracos com diâmetros da ordem de 1µm até 100µm, que vão desde a superfície do filme até a interface filme-substrato. Os *pinholes* produzem curto-circuito no momento de realizar os contatos em estruturas tipo *sandwich*, prejudicando a aplicabilidade do a-Ge:H e suas ligas. Na literatura há poucos trabalhos documentando as propriedades ou estudando a formação destes defeitos.

Estudos feitos em outros materiais mostram que os *pinholes* estão relacionados às condições de deposição das amostras. Por exemplo, o aquecimento dos substratos antes da deposição dos filmes ajuda a diminuir a quantidade de *pinholes* [8]. Também a rugosidade dos substratos [9], poeira [10] e altos valores de *stress* intrínseco que possuem os filmes [11] influem na quantidade de *pinholes* que pode ter o material.

Especificamente no caso do a-Ge:H não temos trabalhos que expliquem o mecanismo de geração dos *pinholes* além de uma tese de mestrado realizada no nosso grupo de pesquisa [4], nele se encontrou uma relação direta entre a área ocupada por *pinholes* e bolhas com a pressão parcial do hidrogênio utilizada durante a deposição da amostra.

No caso do a-Si:H temos dois trabalhos importantes sobre a geração de *pinholes* neste material [12,13]. Os estudos feitos com *annealing* mostram a presença de bolhas a partir de

350°C na superfície dos filmes de a-Si:H, e na medida que a temperatura aumenta, as bolhas estouram dando origem aos *pinholes*. Estes trabalhos indicam o hidrogênio como o responsável pelas bolhas, propondo que os átomos de H que não conseguem se ligar ao material se difundem até se encontrarem formando H₂. Este gás exerce uma pressão sobre as paredes do filme em determinadas regiões, produzindo nelas uma deformação, dando origem às bolhas. A temperaturas maiores de 400°C, as bolhas estouram liberando H₂ do material, formando os *pinholes*.

Por outro lado, a introdução do H na rede do a-Ge ou a-Si é importante porque passiva as ligações pendentes e, portanto, a densidade de estados profundos no *gap* do material amorfo.

Em nosso trabalho fazemos um estudo estatístico da densidade de *pinholes* em filmes finos de a-Ge_{0,9}Si_{0,1} e a-Ge_{0,9}Si_{0,1}:H, crescidos pela técnica de *Ion Beam Sputtering Deposition*. Esta composição da liga foi escolhida em virtude de publicações que indicam a existência de um ótimo nas propriedades optoeletrônicas para $x \sim 0.1$ em a-Ge_{1-x}Si_x:H de *gap* pequeno [14]. Observou-se na superfície dos filmes (após de serem retirados da câmara de deposição) *pinholes* em variados tamanhos e números. Numa primeira fase se procurou uma correlação da densidade e tamanhos dos *pinholes* com alguns parâmetros de deposição. Devido ao pouco sucesso dessa procura, passou-se a estudar amostras de grandes áreas. Descobriu-se então que a distribuição espacial dos *pinholes* era bastante não homogênea, sendo que o número total de *pinholes* por amostra aumentava com o tempo. A amostra hidrogenada possui uma densidade média de *pinholes* significativamente maior que a amostra não hidrogenada, embora o crescimento relativo nos dois tipos de amostras é similar. Estes fatos experimentais nos levaram a propor um modelo fenomenológico para explicar os dados obtidos, o qual introduz o *creep* em associação à cinética de evolução dos *pinholes* nas amostras estudadas.

Bolhas se formam no processo de deposição e a partir daí elas se deformam até atingirem uma deformação crítica acima da qual estouram, formando os *pinholes*.

Referências:

- 1.- R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press (1991).
- 2.- F.C. Marques, tese de Doutorado, IFGW (1989).
- 3.- A.R. Zanatta, tese de Mestrado (1991) e de Doutorado(1995), IFGW.
- 4.- J. Vilcarromero, Tese de Mestrado, IFGW (1994).
- 5.- M. Moraes de Lima Jr., tese de mestrado , IFGW(1998).
- 6.- F. Dondeo Origo, tese de Mestrado , IFGW (1998).
- 7.- T. Drüsedau and schröder *Appl.Phys.Lett.* **61**(5),566 (1992).
- 8.- H. Nagata, T. Fujimo, N. Mitsugi, Mtamai, *Thin Solid Films* **335** , 117 (1988).
- 9.- H Nagata and T. Fujimo *Thin Solid Films* **335**, 117 (1989).
- 10.- Y sakai, S. Yae M. Matsumura , Y. Nakato and H. Tsubomura , *Solar Energy Materials* **17**, 89 (1988).
- 11.- P. Danesh and BG Pantchev , *Solar Energy Materials* **17**, 95 (1988).
- 12.- H.R. Shanks and L. Ley *J. Appl. Phys.*, **52** (2) 811 (1981).
- 13.- Y. Mishima and T. Yagishita, *J. Appl. Phys.*, **64**(8) 3972 (1988).
- 14.- C.F.O. Graeff and I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.*, **76** (4) 2473 (1994)

Capítulo 2

TEORIA:

2.1.- PROPRIEDADES MECÂNICAS EM FILMES FINOS

Neste capítulo, trataremos sobre algumas das propriedades mecânicas em filmes finos, como o *stress* intrínseco, *strain* e *creep*. Este estudo está dirigido no sentido que, temos na literatura [1,2] evidências de que o *stress* intrínseco que possuem os filmes finos está relacionado com a presença de bolhas e *pinholes* nos filmes. O seguinte estudo nós servirá de ponto de partida para o capítulo 5, no qual fazemos uma discussão sobre a produção e evolução dos *pinholes* a partir dos dados obtidos.

2.1.1.- STRESS INTRÍNSECO:

Estudos mostram que as propriedades mecânicas em filmes finos possuem uma influência direta sobre suas propriedades eletrônicas; por exemplo, Stutzmann [3] observou que, no caso do a-Si:H, o número de defeitos metaestáveis produzidos sob iluminação (efeito Stabler-Wronski) aumenta com o aumento do *stress* total que possuem os filmes.

Alem do *stress* mecânico intrínseco existe o *stress* térmico, o qual é devido à diferença dos coeficientes de dilatação térmica do filme e do substrato.

É importante também considerar que a contribuição do *stress* térmico é maior quanto maior a diferença entre a temperatura de deposição e a temperatura utilizada no momento de realizar a medida do *stress* do filme.

O *stress* intrínseco é desenvolvido durante o crescimento do filme e decorre da forma de ligação do filme com o substrato, este último impede mudanças nas dimensões volumétricas no filme, resultando na geração de *stress*. Desta forma o próprio substrato pode ser utilizado como uma ferramenta para medidas de *stress* e propriedades mecânicas dos filmes finos.

O valor do *stress* intrínseco pode ser determinado a partir da curvatura do sistema filme-substrato. A curvatura pode ser obtida depositando o filme sobre um substrato em forma de

uma fita fina. A condição de mínima energia, levando-se em conta o vínculo de que o filme deve permanecer sobre o substrato, faz com que o sistema filme-substrato se apresente curvado. Várias técnicas são utilizadas para medir esta curvatura, entre técnicas ópticas ou mecânicas, as quais serão tratadas mais adiante.

2.1.2.- *Strain*:

O *Strain* vem a ser simplesmente aquela deformação unitária, produzida no material devido à presença de forças que agem sobre o corpo. Como temos observado, os filmes finos possuem um *stress* intrínseco. Desse modo, devido à curvatura produzida, o filme se encontra deformado em comparação com a forma inicial da superfície do substrato (quase plana).

Como sabemos, as propriedades físicas do material amorfo são isotrópicas, e por isso a magnitude tanto do *stress* como do *strain* se distribui uniformemente em todo o material, o que facilita bastante os cálculos, diferentemente do caso de um material cristalino, devido a sua anisotropia.

Lembrando a lei de *Hooke* no limite elástico para um corpo em uma dimensão, o *strain* definido como $\varepsilon = (l_f - l_i)/l_i$ (razão entre a variação do comprimento provocado pela deformação e o comprimento original) é proporcional ao *stress* σ , sendo a constante de proporcionalidade denominada de módulo de Young (E).

Do ponto de vista didático, um material amorfo em três dimensões pode ser considerado como um cilindro, o qual sofre uma deformação axial e conseqüentemente também uma deformação radial, como se observa na **figura 2.1**. Então temos que a razão entre a deformação radial ε_r e axial ε_a é chamada de razão de Poisson ν .

Da lei de Hooke temos que:

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \varepsilon \quad (2.1)$$

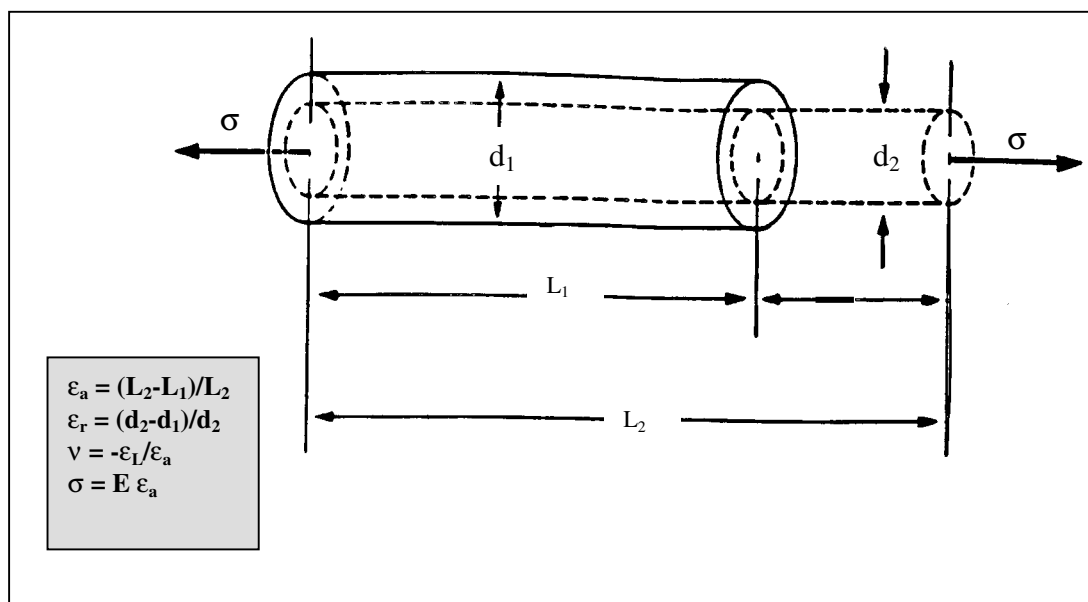


Figura 2.1 – Esquema ilustrativo das deformações provocadas pela aplicação de um *stress* em um cilindro isotrópico.

2.1.3 Cálculo de strain de uma bolha

Podemos modelar uma bolha num filme fino considerando um balão de espessura bem fina, segundo Jaccodine and Schlegel [4], vide na **figura 2.2**. O *strain* que esta sofre pode ser achado em função do raio de curvatura (R), do ângulo de curvatura (θ) e do raio da projeção da bolha ($r = L/2$), como podemos ver nas **equações 2.2 e 2.3**.

$$\varepsilon = \frac{R\theta - r}{r} \quad (2.2)$$

ou

$$\varepsilon = \frac{\theta - \text{sen}\theta}{\text{sen}\theta} \quad (2.3)$$

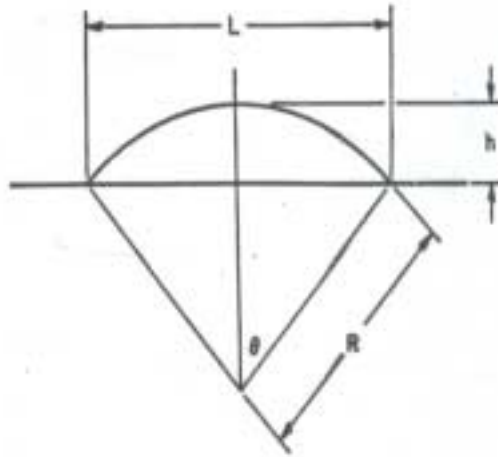


Figura 2.2 mostrando a geometria do balão utilizado para obter as equações 2.2 e 2.3. Onde, h é a altura da bolha, R é o raio de curvatura e θ o ângulo de curvatura.

2.2.-Calculo de stress em filmes finos

A partir da curvatura do filme-substrato ($1/R$), o stress é determinado utilizando a equação de Stoney [5], temos:

$$\sigma_f = \frac{E_s}{1 - \nu_s} \frac{d_s^2}{6d_f} \frac{1}{R} \quad (2.4)$$

Onde:

E_s : módulo de Young do substrato;

ν_s : razão de Poisson do substrato, valor menor que 0.5;

a razão $[E_s/(1-\nu_s)]$ é chamada de módulo biaxial;

d_s e d_f : espessuras do substrato e do filme, respectivamente.

Dependendo da forma da curvatura os filmes podem evidenciar dois tipos de *stress*:

a) *stress* tensivo : o sistema filme-substrato se encontra curvado em forma côncava, em função do filme estar sob uma tensão provocada pela tendência de se contrair. No caso de um filme de a-Ge:H com este tipo de *stress* (ver **figura 2.3a**), o filme se apresenta com grande quantidade de defeitos, *voids*, estruturas colunares e poros. Tais filmes não possuem boas propriedades optoeletrônicas [6].

Convencionalmente o valor do *stress* tensivo possui um sinal (+).

b) *stress* compressivo: neste caso a curvatura do sistema filme-substrato tem uma forma convexa; o filme está sob uma força compressiva proveniente do substrato, devido à tendência de se expandir paralelamente à superfície. Os filmes de a-Ge:H que apresentam *stress* compressivo (ver **figura 2.3b**) possuem boas propriedades optoeletrônicas, pelo fato de serem bem mais compactos e com pouca quantidade de defeitos estruturais. São estes os filmes estudados em nosso trabalho.

A magnitude do *stress* compressivo possui um sinal (-).



Figura 2.3a as amostras são extremamente defeituosas apresentam *stress* tensivo.

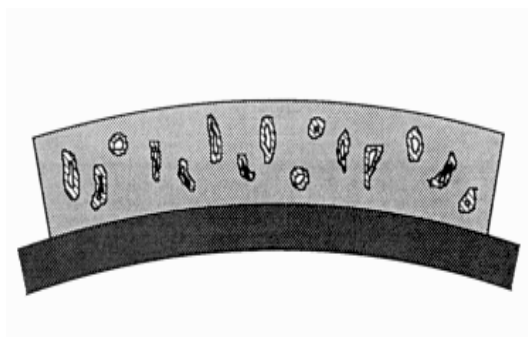


Figura 2.3b as amostras possuem poucos defeitos normalmente são compressivas.

2.3.- Creep

A mudança do *strain* (ϵ) num longo tempo (t), quando se mantém constante tanto o valor do *stress* (σ) como a temperatura (T) do material é denominada de *creep*.

O *creep* para o caso de um material não cristalino obedece normalmente à relação empírica [7]:

$$\boxed{\frac{d\epsilon}{dt} = A t^{-n}} \quad (2.5)$$

Onde A é a constante que depende das características do material, como também do σ , T e energia de ativação; sendo portanto um valor único para cada material; t é o tempo e n tem valores entre 0 e 1, dependendo do material.

Para muitos materiais amorfos e metais a baixas temperaturas (bem menores que a temperatura de fusão) e a baixos valores de *stress*, $n = 1$ [7]. Então a **equação 2.5** toma a seguinte forma:

$$\epsilon_f = \epsilon_i + A \ln \left(\frac{t_f}{t_i} \right) \quad (2.6)$$

Temos, então, o *strain* final (ϵ_f), depois de um intervalo de tempo ($t_f - t_i$), em função do valor de *strain* inicial (ϵ_i). Desta maneira observa-se o comportamento logarítmico característico do *creep*.

No caso do germânio cristalino (c-Ge), há vários trabalhos feitos sobre o *creep* neste material; por exemplo, Feltham [8] estudou a deformação em função do tempo e do *stress* compressivo o qual é aplicado externamente ao c-Ge nas direções [110], [111] e [112], observando o *creep* para diferentes temperaturas entre 495°C e 650°C. As medidas da deformação foram feitas por microscopia óptica.

Referências:

- 1.- Y. Mishima and T. Yagishita, *J. Appl. Phys.* **64**(8), 3972 (1988).
- 2.- M. Morais de Lima Jr., tese de mestrado , IFGW(1998).
- 3.- Martin Stutzmann , *Appl. Phys. Lett.* **47** (1), 21 (1985)
- 4.- R.J. Jaccodine and W.A. Schlegel , *J. Appl.Phys* **37** (6), 2429 (1966).
- 5.- Paul A. Flinn, Donald S. Gardner and William D. Nix , *IEEE Transsactions on Electron Devices* Vol. **34** (3), 869 (1987).
- 6.- P. Wickboldt, S. J. Jones, F. C. Marques, D. Pang, W. A. Turner, A. E. Wetsel, W. Paul and J. H. Chen, *Philosophical MagazineB*, **64**(6), 655 (1991)
- 7.- J. Thewlis, Atomic Energy Research Establishment Harwell, England. *Encyclopaedic Dictionary of Physics*. (1962).
- 8.- G. Chaudhri and P Feltham , *Journal of Materials Science* **7**, 1161 (1972).

Capítulo 3

Parte Experimental

3.1.- Processo de deposição das amostras

Nossas amostras foram depositadas utilizando a técnica de *Ion Beam Sputtering Deposition*, que em comparação com outras técnicas (como por exemplo o *rf sputtering*, *magnetron sputtering*) nos permite ter um controle independente das variáveis fundamentais envolvidas no processo de deposição; como corrente e energia dos íons e a temperatura dos substratos.

O processo físico do *sputtering* acontece da seguinte maneira: os átomos de um alvo são removidos por íons altamente energéticos, que por transferência de momentum, arrancam os átomos do alvo. Logo, estes átomos são depositados em um substrato, desta maneira obtemos os filmes. Mas, durante a colisão não só átomos são arrancados, mas também outros processos ocorrem como, reflexão de íons no alvo, emissão de gases, emissão de fótons, etc.

O numero de átomos ejetados por partícula incidente é conhecido como *sputtering yield*- S_y . Essa grandeza determina a taxa de erosão do alvo. O valor do S_y varia de acordo com os detalhes de transferência de *momentum* entre os átomos (íons) energéticos e o alvo. O S_y aumenta com o aumento de energia e massa da partícula incidente. A energia utilizada em todas nossas amostras foi de 1000eV. Para processos de *sputtering* em geral a energia, normalmente utilizada está entre 10-5000 eV. O ângulo de incidência dos átomos (medido em relação à normal) também é importante. Quanto maior o ângulo, mais superficial será o processo de transferência de *momentum*, e desta forma, maior a probabilidade dos átomos (do alvo) conseguirem escapar. Por outro lado, se o ângulo de incidência for muito alto, teremos uma grande probabilidade de a partícula ser refletida pela superfície do alvo. Por isto o ângulo utilizado em geral vai de 45 até 75 graus, faixa na qual se observa um máximo na taxa de *sputtering*.

3.1.1 A câmara de deposição

Dentro da câmara de deposição temos dois canhões de íons, um deles serve para fazer *sputtering* e outro canhão serve para bombardear a amostra durante o crescimento, este canhão é denominado de canhão de *assisting*, como podemos observar na **figura 3.1**.

Todas nossas amostras foram crescidas utilizando apenas o canhão de *sputtering*, pelo qual a técnica de crescimento utilizada em nosso caso é chamada de *íon beam sputtering deposition*.

Dentro do canhão de *sputtering*, um fluxo contínuo de gás (ou mistura de gases) passa pelo interior do mesmo, onde é parcialmente ionizado e os íons são acelerados por um campo elétrico, gerado pela diferença de potencial entre o plasma e uma grade aceleradora. O fluxo de gases que entra no canhão é controlado por fluxômetros. Em nosso caso foi utilizada uma mistura de gases de argônio e H_2 em algumas amostras e em outras kriptônio e H_2 .

O processo de ionização do gás é provocado por elétrons que são liberados de um filamento de tungstênio (que é o catodo) e que está no centro do canhão, através do qual passa uma corrente elétrica. Por efeito termiônico o filamento emite elétrons, os quais são atraídos pelo potencial positivo do anodo. Os elétrons enquanto viajam para o anodo colidem com as moléculas de gás ionizando as mesmas, para aumentar o caminho percorrido existe um campo magnético solenoidal no interior do canhão, fazendo com que os elétrons percorram trajetórias helicoidais. Os elétrons adicionais liberados pelo processo de colisão geram ionização de outros átomos, desta maneira temos todo um efeito em cadeia o qual mantém o plasma do canhão. A energia do feixe vai depender da diferença de potencial entre o plasma e a grade aceleradora (no nosso caso é de 1000V), enquanto que a corrente de íons gerada é proporcional à corrente elétrica que passa pelo filamento. Por isto, quanto maior a corrente do filamento mais elétrons ele emite permitindo uma maior ionização dos gases. Estes dois parâmetros são independentes entre si.

Na saída do canhão temos um filamento de tungstênio o qual serve de neutralizador para os íons que saem do canhão, já que devido à repulsão colombiana o feixe tende a se alargar e esta divergência é minimizada pelos elétrons que são emitidos do filamento (por efeito

termiônico). Ocorre assim a formação de uma região de carga espacial em que os elétrons se redistribuem rapidamente para tentar anular a carga resultante do feixe de íons.

Dentro da câmara temos também, além dos canhões, um sistema de porta-amostras de aço que possui uma resistência aquecedora para fazer o aquecimento dos substratos durante a deposição dos filmes. A temperatura é mantida constante, através de um controlador de corrente que é monitorado por um termopar instalado no porta-amostras; o controlador de corrente aumenta ou diminui a corrente que passa pela resistência para estabilizar a temperatura. A área do porta-amostras tem apenas 4 cm² de área para deposição, na qual pode-se realizar uma deposição uniforme.

O substrato utilizado na maioria das amostras foi de vidro “*Corning Glass 7059*” e em alguns casos foi o silício cristalino polido nas duas faces.

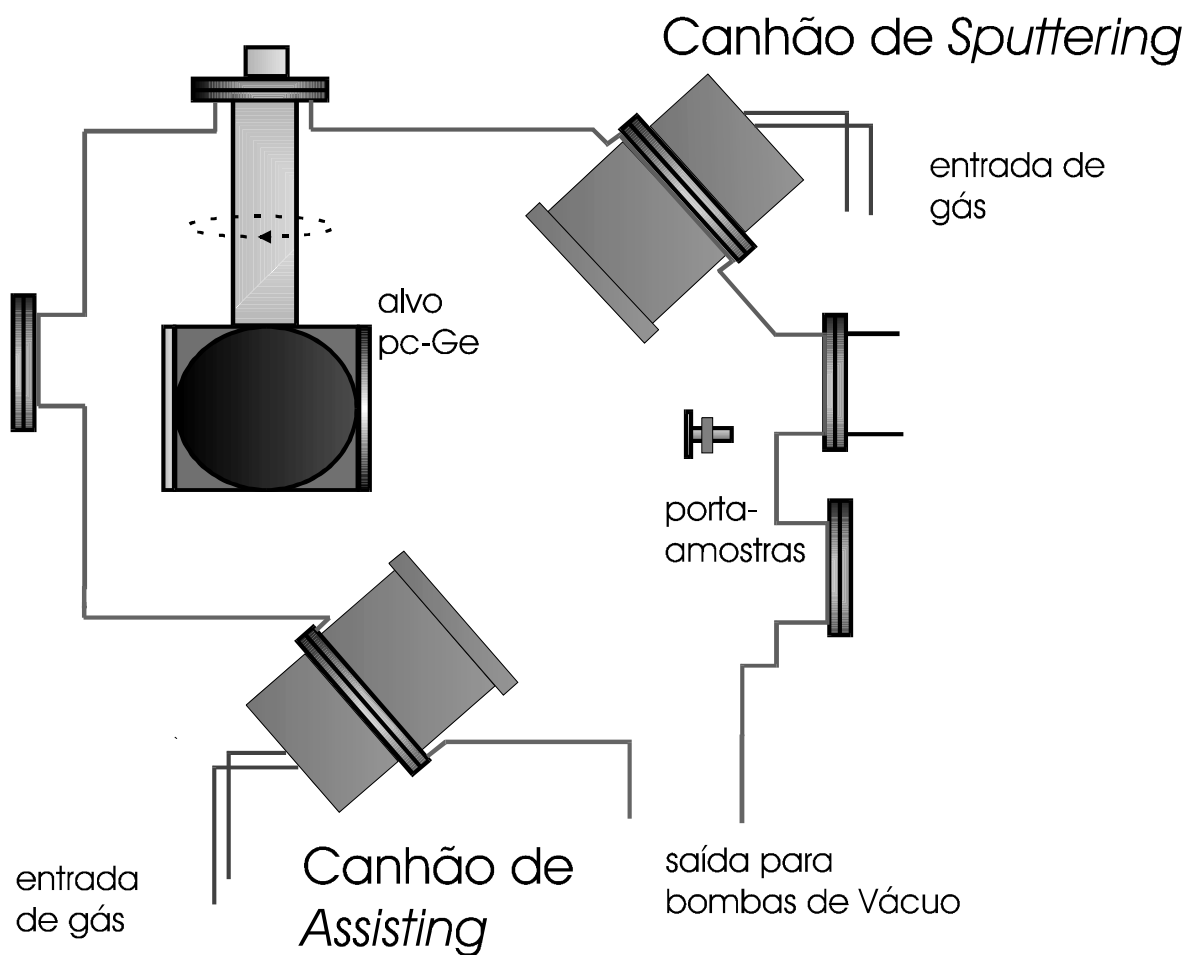


Figura 3.1 Sistema de Deposição de *Ion Beam Assisted Deposition*

3.1.2 Séries de amostras estudadas

As amostras estudadas foram agrupadas da seguinte maneira:

Estudamos primeiramente amostras com áreas de $2 \times 1 \text{ cm}^2$. Para este estudo foi aproveitado uma série de amostras que foram feitas no grupo, pelo doutorando Fábio Dondeo Origo. Estas amostras de a-Ge:H e a-Ge_{0,9}Si_{0,1}:H foram feitas com diferentes parâmetros de deposição. Utilizamos as amostras que tinham a menor variação possível de parâmetros de deposição e tentamos fazer um estudo comparativo dos *pinholes* com respeito à influência do gás de *sputtering* usado na deposição (argônio ou kriptônio). Mas, o resultado principal do estudo com este primeiro grupo foi a observação de que os *pinholes* estão distribuídos não uniformemente no filme e a detecção, pela primeira vez, da existência de um aumento do número de *pinholes* nas amostras com o transcorrer do tempo (após sua preparação e armazenamento no meio à temperatura ambiente).

Devido a este último fato foi decidido preparar duas amostras com áreas maiores ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) depositadas sobre vidro e com idênticas características de deposição, onde a única diferença entre elas foi a falta do gás H₂ na câmara de deposição numa delas. Assim, se conseguiu estudar detalhadamente a evolução temporal dos *pinholes* e a influência do H na densidade de *pinholes* nos filmes.

Uma terceira série de amostras foi feita com as mesmas condições de deposição que o grupo anterior, a diferença foi utilizar como substrato o vidro fino “Corning Glass 7059” o qual foi cortado em forma de fita fina (5X20mm), para poder fazer medidas de curvatura do filme, para determinação do *stress*.

Um grupo de amostras de a-Ge:H foi feita com fins de estudo de microcavidades (voids) por aniquilamento de *pósitrons*, para a tese de fabio. Estes filmes foram crescidos sobre substratos de Si com espessuras diferentes (1 μm , 1,5 μm , 2,5 μm , 3,5 μm) e aproveitamos para observar simultaneamente os *pinholes* e bolhas nestas amostras, conseguindo-se observar claramente a ruptura das bolhas com o transcorrer do tempo.

Assim, podemos representar as amostras mencionadas acima na **tabela 3.1**.

Amostras	T _s (°C)	I _{sp} (mA)	V _{sp} (V)	sputtering
a-GeSi:H02	175	45	1000	Ar(2)H ₂ (8)
a-GeSi:H04	225	45	1000	Ar(2)H ₂ (8)
a-GeSi:H03	200	45	1000	Ar(2)H ₂ (8)
a-GeSi:H30	200	45	1000	Ar(4)H ₂ (1)
a-GeSi:H12	200	45	1000	Kr(9)H ₂ (1)
a-GeSi:H13	200	45	1000	Kr(8,5)H ₂ (1,5)
a-GeSi:H15	200	45	1000	Kr(9)H ₂ (1)
a-Ge _{0,9} Si _{0,1}	200	45	1000	Kr(9)H ₂ (0)
a-Ge _{0,9} Si _{0,1} :H	200	45	1000	Kr(9)H ₂ (1)
a-Ge:H 45	220	45	1000	Ar(2)H ₂ (8)

Tabela 3.1.- serie de amostras estudadas, T_s é a temperatura do substrato durante o crescimento, I_{sp} é a corrente de *sputtering*, V_{sp} é a voltagem do *sputtering* e na ultima coluna estão os gases que foram utilizados no momento de fazer o *sputtering* com os respectivos fluxos indicados entre parênteses.

3.2.- Caracterização das amostras

Para caracterizar as amostras podemos utilizar varias técnicas, dependendo do que se precise saber do filme. Em nosso caso as técnicas utilizadas foram:

Espectroscopia de infravermelho com a qual se consegue medir a concentração de H que possuem os filmes.

Espectroscopia de “Visível” com a qual se consegue medir a borda de absorção, o gap óptico, o índice de refração, a espessura e o coeficiente de absorção dos filmes.

Microscopia Óptica, foi utilizada para fazer o estudo estatístico dos *pinholes* e bolhas nos filmes.

Com o profilômetro se obteve a medida das alturas das bolhas com as quais conseguiu estimar-se o valor do *strain* das mesmas.

Por último se fez a medida dos raios de curvatura de nossas amostras, para obter o valor do *stress* destas.

3.2.1.-Espectroscopia de infravermelho

Esta técnica é utilizada para medir a concentração de hidrogênio que possuem as amostras. A medida é feita em um Espectrofotômetro de infravermelho de Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infra Red*) da marca Nicolet 850, vide a **figura 3.2**.

Na medida um feixe policromático passa por um interferômetro de *Michelson*, depois atravessa a amostra e chega a um detector. Um substrato transparente de silício cristalino polido em ambas faces é utilizado. Durante a medida um dos espelhos do interferômetro é movimentado.

Um espectro de infravermelho apresenta bandas características que correspondem a vários tipos de vibração. No caso típico do a-Ge:H a banda mais intensa e de menor energia esta perto de 565cm^{-1} que corresponde a vibrações do tipo *wagging*, onde há variação no ângulo de ligação. Com energias maiores temos as bandas *stretching* as quais relacionam oscilações que envolvem variação no comprimento de ligação e formam geralmente um dubleto. Dentro destas bandas de forma *stretching* temos as vibrações de monohidretos

(GeH) e de polihidretos (GeH₂ e GeH₃), e também modos de vibração devido a átomos de H ligados em superfícies internas de microcavidades.

No caso das amostras crescidas pela técnica de IBSD, os filmes não apresentam a banda *bending* Ge-H₂ em 820 cm⁻¹ e nem o dubleto da absorção *stretching*, como é visualizado na **figura 3.3a**. Mas, no caso do a-Ge_{0.9}Si_{0.1}:H uma banda é observada na região entre os 800-900 cm⁻¹, vide a **figura 3.3b**, esta deve-se provavelmente aos modos de dihidretos Si-H₂.

Também aparece em 2000cm⁻¹ um pico possivelmente devido ao modo *stretching* Si-H.

Para fazer a análise dos dados, partimos da curva de transmitância no infravermelho, e calculamos o coeficiente de absorção Ge-H.

Primeiramente fazemos uma “simulação” do espectro de transmitância S utilizando-nos da equação:

$$S = \frac{1}{P_1 - P_2 \sin(P_3 \omega - P_4)} + p_5 \omega + p_6 \quad (3.1).$$

O primeiro termo da **equação 3.1** é a formula de *Swanepoel* [1], deduzida para a transmitância de filmes que, por hipótese, são homogêneos para o caso em que o filme é transparente. Os filmes amorfos podem apresentar inomogeneidades de forma que a equação de reta, envolvendo P₅ e P₆, é adicional para levar isto em conta.

Com uma boa aproximação o valor de α para uma dada banda pode ser obtido pela expressão:

$$r(\omega) \propto e^{-\alpha(\omega)d} \quad (d \text{ é a espessura do filme}) \quad \text{e} \quad r(\omega) = T(\omega)/S(\omega).$$

A quantidade de hidrogênio ligado nos filmes é calculada a partir da integração da banda *wagging* em 565 cm⁻¹:

$$N_H = A_w \int_{\sigma_w} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (3.2).$$

Neste trabalho aproximou-se $A_w = 1.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ [2], correspondente ao a-Ge:H.

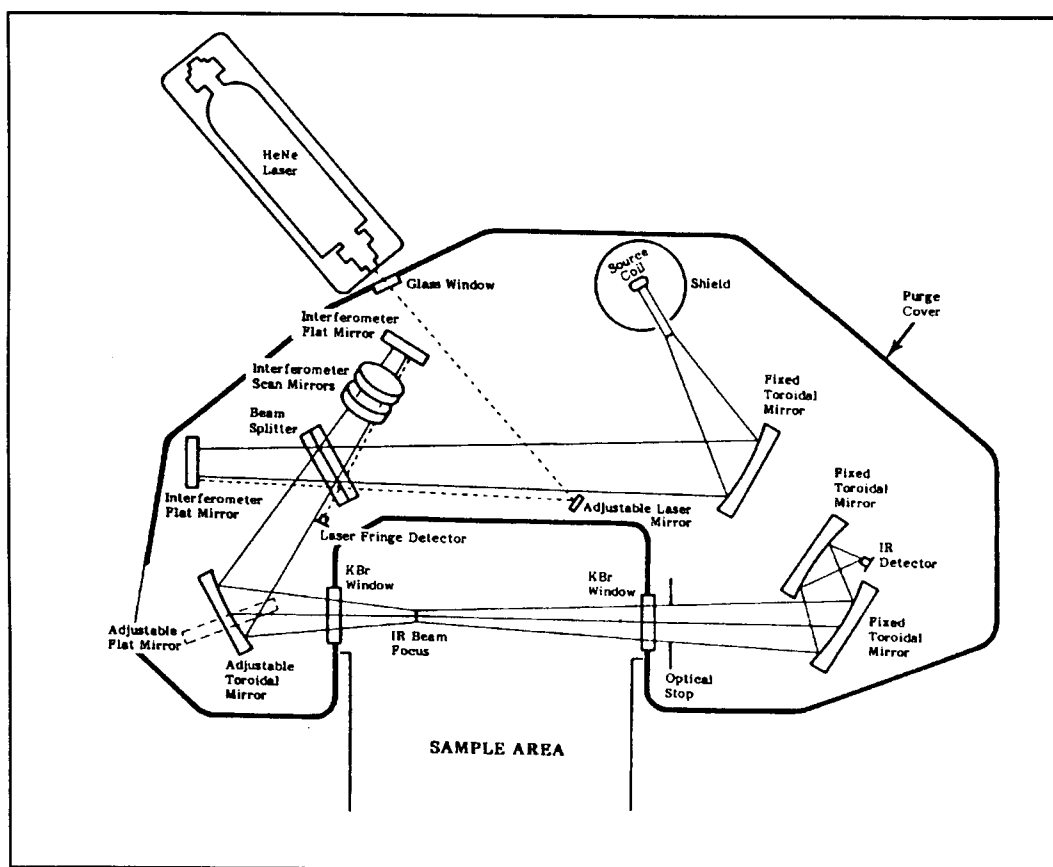


Figura 3.2 – Esquema de um espectrofotômetro FTIR típico.

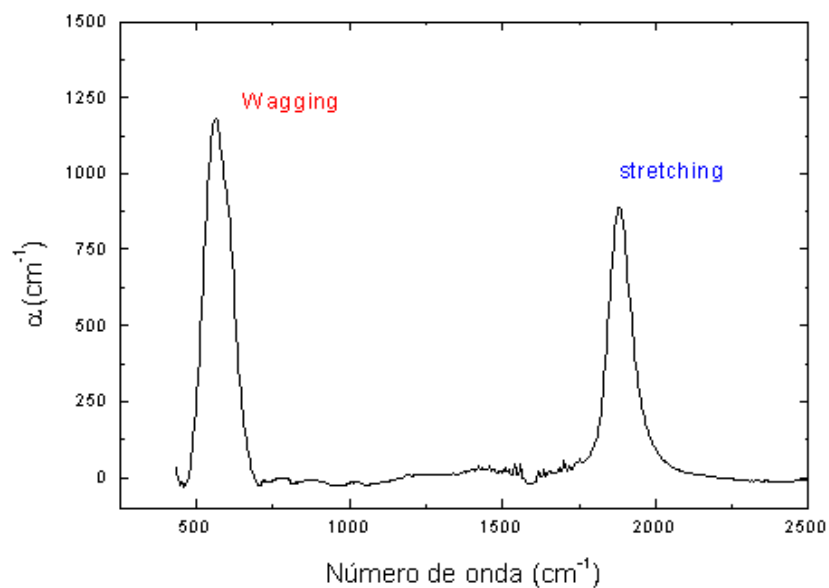


Figura 3.3 a) Curvas de absorção de infravermelho de um filme de a-Ge:H.

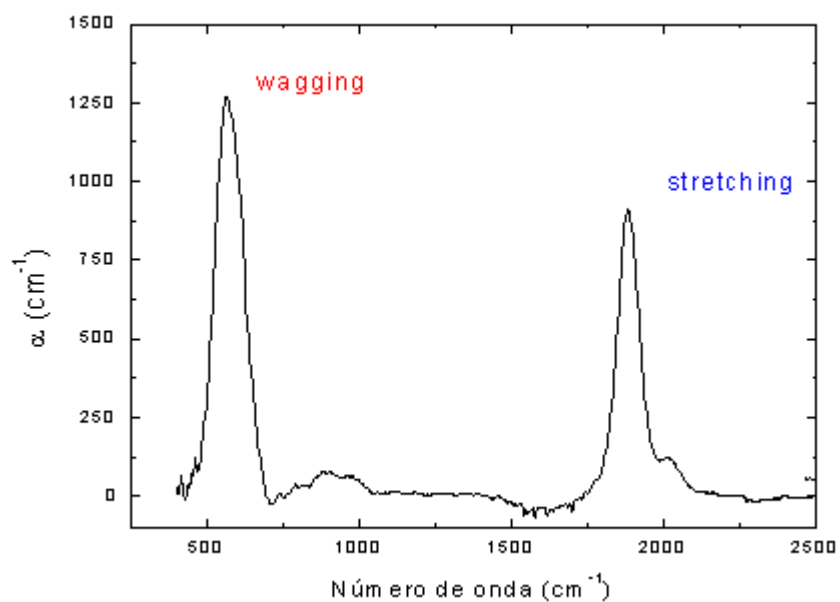


Figura 3.3.b) Curvas de absorção de infravermelho de um filme de a-Ge_{0.9}Si_{0.1}:H.

3.2.2.- Espectroscopia do visível

Esta técnica nos permite obter espectros mediante os quais podemos conhecer o *gap* óptico, índice de refração e espessura da amostra, utilizando a incidência de luz visível de 500-2500 nm. Esta medida da transmitância é realizada com um espectrofotômetro *Perkin Elmer-λ9* de duplo feixe, um esquema deste é apresentado na **figura 3.4**.

Para realizar esta medida os filmes foram depositados em substratos de vidro *Corning glass* (7059).

Nos semicondutores amorfos típicos os estados eletrônicos podem ser divididos em estados estendidos, estados de cauda e estados profundos [3]. Os estados de cauda são estados localizados que estão associados à desordem causada pela variação entre os ângulos e as distâncias entre às ligações dos átomos. Os estados profundos são estados localizados associados às ligações pendentes (*dangling bonds*) existentes na rede atômica. Os níveis de energia que separam os estados estendidos das bandas de valência e de condução dos estados localizados das respectivas caudas delimitam o que se define como “*gap* de mobilidade” do material (vide **figura 3.5**). No caso dos semicondutores amorfos, a determinação do *gap* de mobilidade não é óbvia e para isto utilizam-se outras definições de *gap* como o *gap* de *tauc* (E_{Tauc}) e o E_{04} . O E_{04} é um parâmetro que define a banda proibida do material como sendo o valor de energia quando o coeficiente de absorção ótica corresponde a 10^4 cm^{-1} . O modelo desenvolvido por Tauc, supõe que a densidade de estados é parabólica. Partindo desta hipótese, Tauc obteve a seguinte equação [4]:

$$\sqrt{\alpha E} = B^{0.5} (E - E_{Tauc}) \quad (3.3).$$

Onde B é uma constante, $E = h\nu$, α é o coeficiente de absorção e $E_{Tauc} = E_C - E_V$, é o *gap* do material. Assim, através da extrapolação da parte lineal do gráfico $\sqrt{\alpha E} \times E$ obtém-se o *gap* de *tauc* do material, como é mostrado na **figura 3.6**.

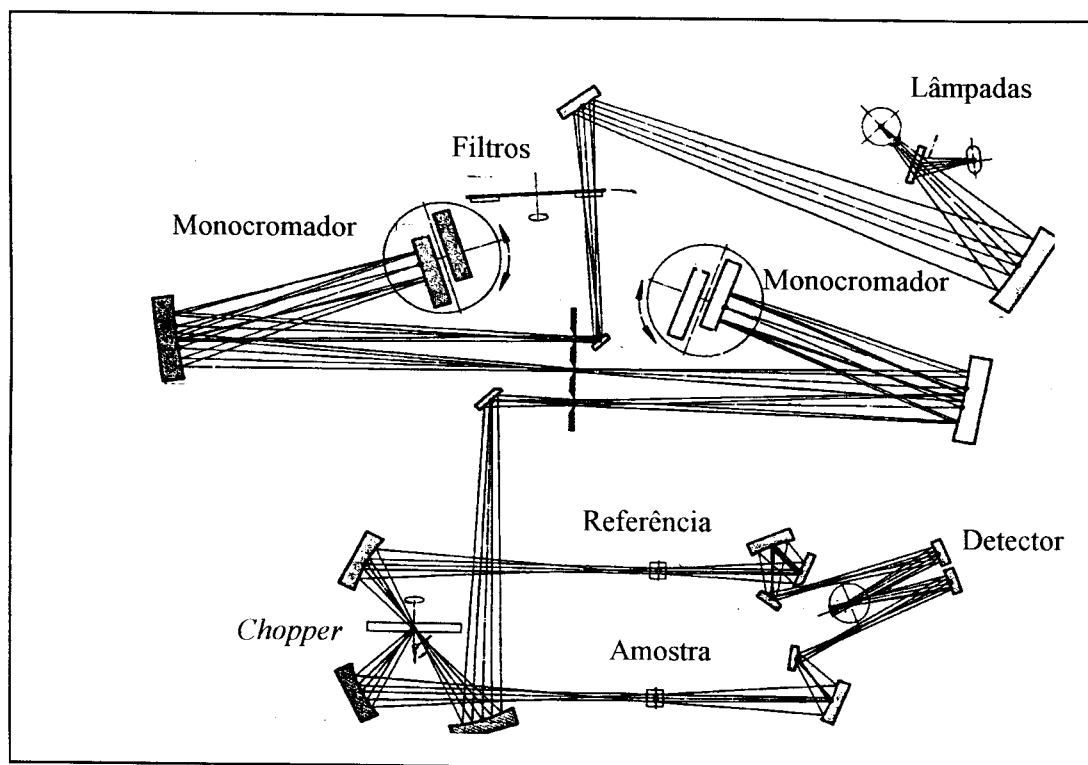


Figura 3.4 Esquema do espectrofotômetro de duplo feixe - $\lambda 9$.

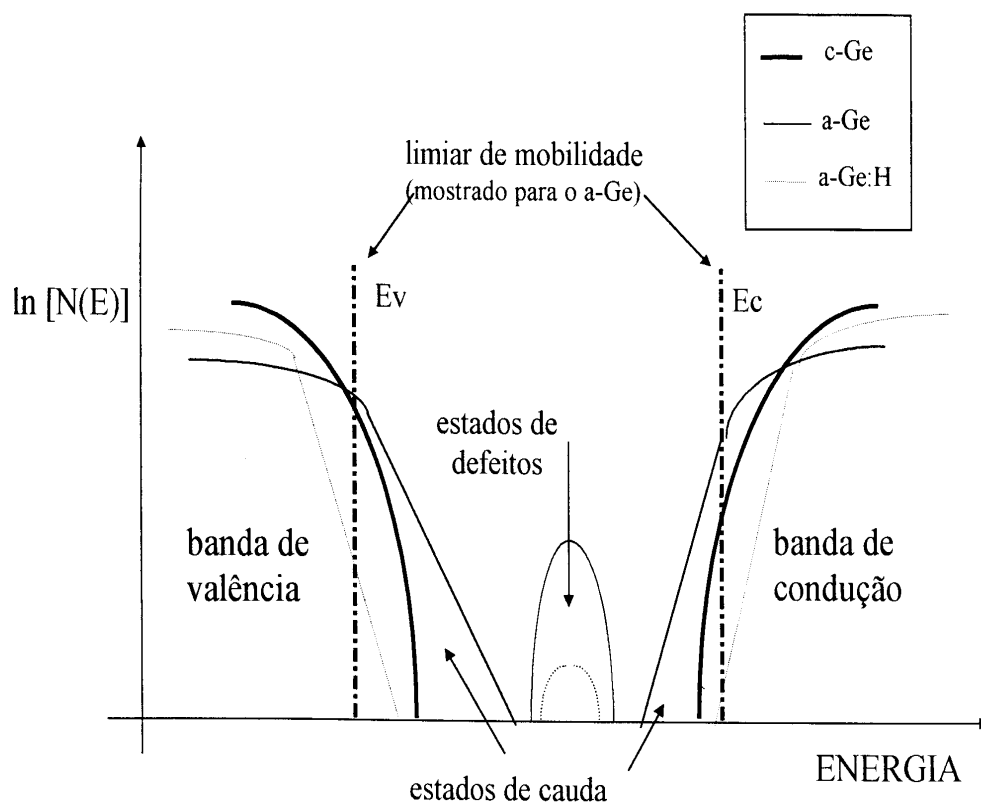


Figura 3.5 Densidade de estados eletrônicos $N(E)$ do germânio cristalino, do amorfo e do amorfo hidrogenado. Como podemos observar a hidrogenação tem como efeito a redução da densidade de estados de cauda e de defeitos.

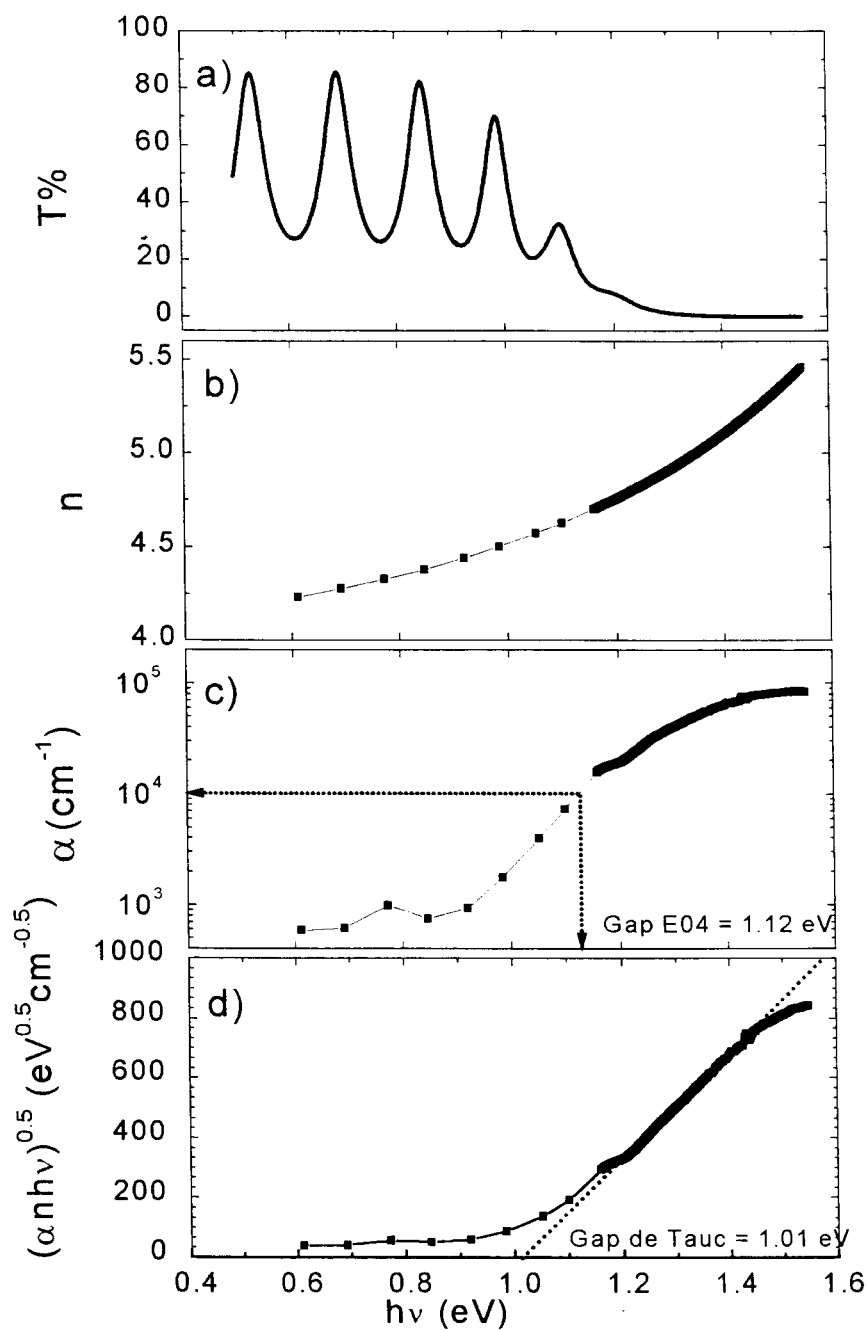


Figura 3.6 Curva de a) transmitância, b) índice de refração, c) coeficiente de absorção e d) obtenção do gap de Tauc.

3.2.3.- Microscopia Óptica.

Utilizamos esta técnica para observar os *pinholes* em nossas amostras, cujos diâmetros variam na faixa de 2-20 μ m.

Em todos os casos de estudo da densidade de *pinholes*, os filmes foram depositados sobre substratos de vidro. Devido ao uso de um substrato transparente á luz visível, as amostras foram iluminadas por baixo, conseguindo-se observar a luz que atravessava os furos. Desta maneira conseguimos observar a distribuição espacial, tamanho, forma e a área coberta pelos *pinholes* em nossas amostras.

Para o tratamento ou estudo estatístico várias regiões foram consideradas, para poder ter uma melhor estatística da densidade média dos *pinholes*. Cada área estudada é de aproximadamente 1mm² e a magnificação utilizada para estudos de densidade foi de X62,5. No entanto que, para obter a medida dos diâmetros dos *pinholes*, a magnificação foi incrementada, dependendo do tamanho dos defeitos, até X1000.

Primeiramente estudamos várias regiões das amostras com áreas (10X20mm) as quais já estavam à disposição e tinham sido preparadas usando diferentes parâmetros de deposição. Com estas se conseguiu determinar que os *pinholes* estão distribuídos não uniformemente nos filmes. Observou-se também que a densidade de *pinholes* aumenta com o transcorrer do tempo. Por isto foram depositadas duas amostras maiores (20X20mm) com a finalidade de fazermos um estudo mais detalhado sobre esta evolução temporal, desta maneira foi duplicado o número de regiões de estudo.

Cada amostra foi estudada durante um dia inteiro e no dia seguinte outra vez, para conferir as regiões escolhidas. Por isto particularmente foram selecionadas 12 zonas representativas das amostras, com o objetivo de novamente serem estudadas com o transcorrer dos dias. As bordas das amostras foram excluídas por ter grande quantidade de *pinholes*, talvez indicando uma influência devido ao corte feito no substrato. Por isto as regiões escolhidas foram perto do centro das amostras.

3.2.4.- Medidas de stress

Para se obter a informação de algumas propriedades mecânicas de nossas amostras existe em nosso laboratório um sistema desenvolvido no grupo sob supervisão do Prof. Francisco C. Marques [5], este sistema nos fornece a curvatura dos filmes.

Como é visto na **figura 3.7**, este sistema consiste basicamente de um laser, um conjunto de espelhos, um *beam splitter* (divisor de feixe), uma lente, um forno (em caso de medidas em função da temperatura), e a eletrônica para coleta dos dados.

O feixe proveniente do laser passa por uma lente que o focaliza nos detectores. Em seguida, por intermédio do divisor do feixe, este é dividido em dois e cada parte é direcionada para pontos diferentes da amostra. Como a amostra é curva, os feixes são ligeiramente desviados da direção de incidência. Ao atingirem os detectores de posição, as deflexões são medidas e através delas é feito o cálculo da curvatura da amostra. Para evitar a contribuição da curvatura dos espelhos, é necessário que eles sejam planos. Em nosso caso, a planicidade é de $\lambda/8$. Os detectores de posição da marca *UDT Sensors*, que foram utilizados possuem uma área de $3 \times 30 \text{ mm}^2$.

A ausência de movimentação mecânica do sistema acima é a principal diferença em relação aos sistemas normalmente utilizados em outros laboratórios, por exemplo [6], utiliza-se apenas um feixe de laser e a amostra (ou o feixe) varia de posição.

Então, a utilização de dois feixes permite que a medida seja realizada de maneira estática, reduzindo significativamente o tempo necessário para efetuá-la, o que possibilita obtenção de curvas contínuas em caracterizações realizadas em função do tempo.

Para a obtenção da curvatura utilizando esse sistema, é necessário o uso de uma amostra padrão, que serve como referência para a medida. Em nosso caso utilizamos um substrato de silício cuja curvatura foi previamente determinada através de um perfilômetro. Conhecendo a posição em que o feixe incide, em cada um dos detectores, para a referência, podemos determinar a curvatura de qualquer outra amostra através da expressão:

$$1/R = 1/R_0 + \{\Delta X_1 + \Delta X_2\}/2Ld \quad (3.4).$$

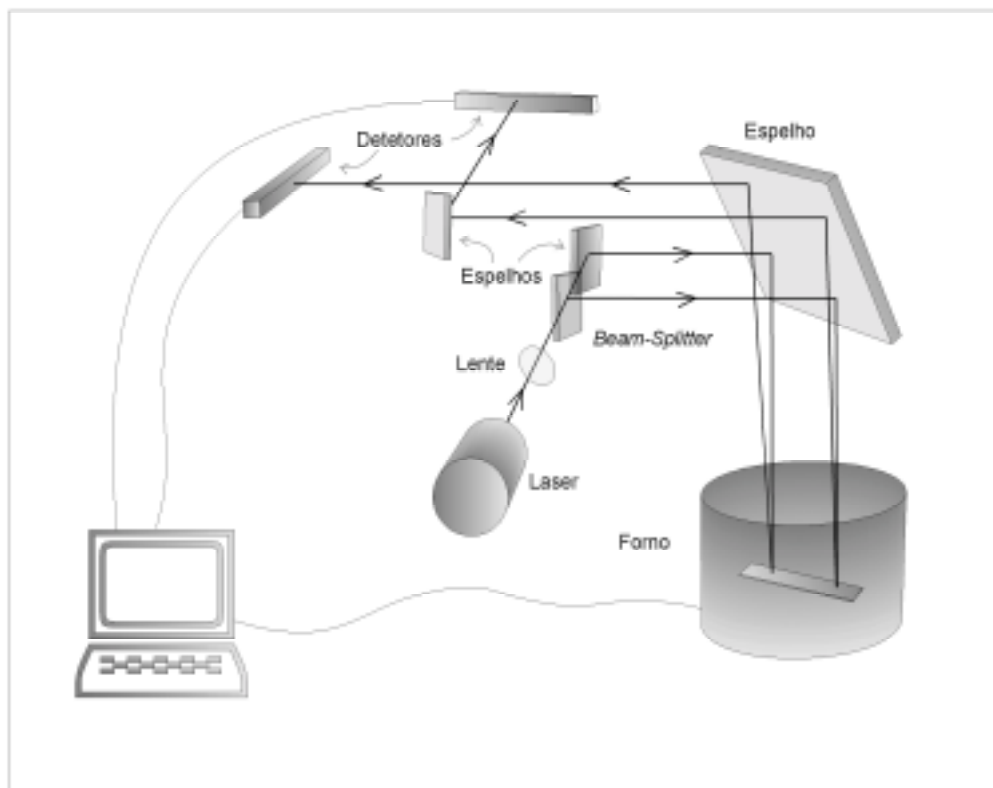


Figura 3.7 Esquema da montagem experimental para a obtenção da curvatura.

Onde R_0 é o raio de curvatura da referência; L é o caminho óptico entre a amostra e os detectores (55cm, no nosso caso); d é a distância entre os feixes (utilizado o valor 1cm); 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 detectores.

A **figura 3.8**, mostra uma medida típica da curvatura da amostra em função do tempo, t , para um filme de $a\text{-Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{:H}$ depositado sobre um substrato de vidro.

Neste caso, observamos que a curvatura não varia significativamente com o tempo, considerando que o erro na medida está na ordem de $\pm 0.01\text{m}^{-1}$. Este erro foi encontrado após várias medidas da curvatura do filme de referência. Este valor do erro se deve às pequenas oscilações na intensidade do feixe do laser como também às variações na temperatura que podem estar ocorrendo no transcorrer da medida. Após as medidas da

curvatura da amostra é só utilizar a equação de *Stoney* (equação 2.1) e obtemos o valor do stress, estes resultados serão apresentados no capítulo 4.

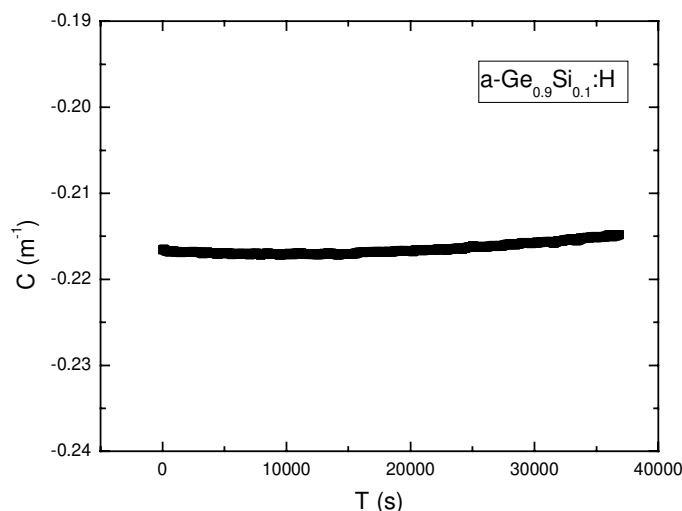


Figura 3.8 medida da curvatura em m^{-1} do $\text{a-Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{:H}$ em função do tempo em segundos. A pequena mudança observada para tempos longos pode ser explicada por pequenas variações do *stress* térmico devido a variações da temperatura ambiente.

3.2.5 Medidas com o Perfilômetro

Foram feitas medidas com um perfilômetro Dektak3, com este sistema se consegue medir a curvatura dos filmes, espessura dos mesmos e em nosso caso foi utilizado para medir a altura das bolhas na superfície dos filmes.

Este sistema mecânico consta de uma agulha de diamante que tem um raio de $12,5\mu\text{m}$ e que pode fazer uma varredura por toda a superfície dos filmes. Devido ao diâmetro da agulha ser maior que os diâmetros das bolhas (2 a $20\mu\text{m}$), todos os perfís das bolhas têm o mesmo diâmetro aparente o qual não é o diâmetro verdadeiro das bolhas. O diâmetro das bolhas foi medido a partir das fotos tiradas com o microscópio óptico, e logo foram levadas ao perfilômetro, em alguns casos as aparentes bolhas eram grãos de poeira, pois no momento de passar a agulha do perfilômetro por cima destas, a protuberância desaparecia daquela região da amostra. Por isso as medidas foram sempre repetidas para garantir que não se tratava de um grão de poeira e sim de uma bolha.

A resolução vertical nominal do aparelho é de $20 \text{ \AA}$, o qual é um valor bem menor que as alturas medidas. Podemos ver na **figura 3.9** um perfil obtido para medir a altura de uma bolha.

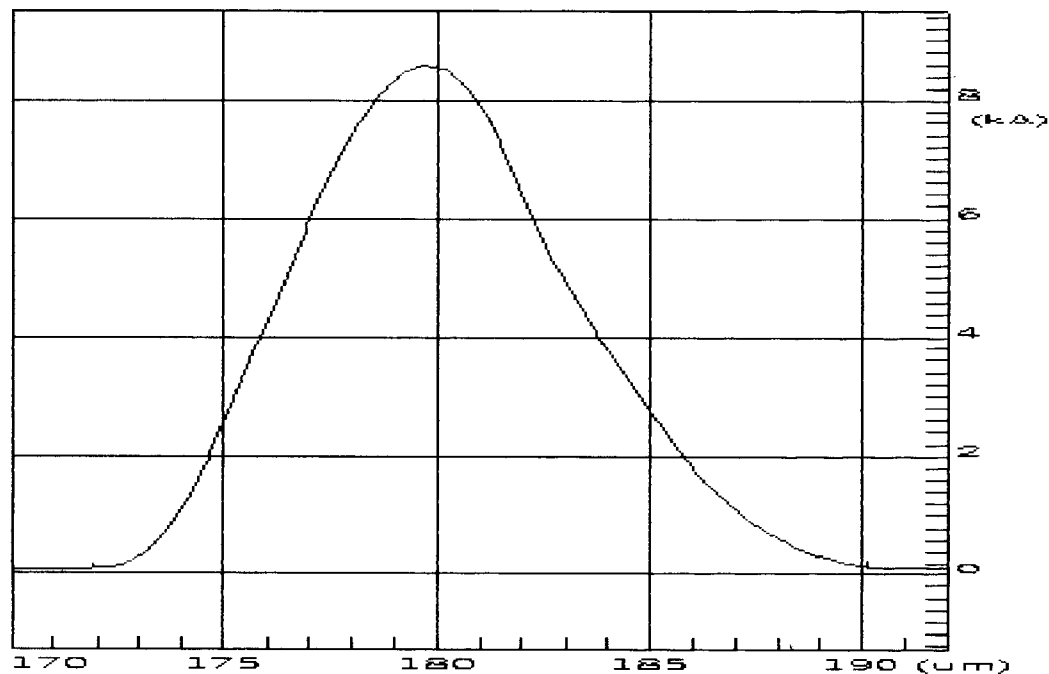


Figura 3.9 perfil obtido com o perfilômetro, para medir uma altura de uma bolha (h), $h = 0.86 \mu\text{m}$

3.3 Cálculo de erros

Como foi observado, basicamente nosso estudo da densidade dos *pinholes* precisou de um tratamento estatístico.

O processo de geração das bolhas as quais geram os *pinholes* é um processo até agora não conhecido. O estudo estatístico dos *pinholes* foi feito sobre várias regiões, as quais foram escolhidas aleatoriamente perto da região central das amostras. Logo, foi calculada a média, definida como o número médio de *pinholes* $\langle N \rangle$ em 1 mm^2 , com a qual trabalharemos. O erro nesta média, será um erro aleatório correspondente a uma distribuição normal de Boltzmann.

O estudo, como foi dito anteriormente, tem duas etapas. Primeiro foram observados a distribuição dos *pinholes* em amostras com área $2 \times 1 \text{ cm}^1$ (com 6 regiões estudadas) e em seguida em amostras com uma área $2 \times 2 \text{ cm}^2$ (com 12 regiões estudadas).

Então temos as medidas: $n_1, n_2, n_3, \dots, n_n$.

A **média** será:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} n_i \quad (3.5).$$

Onde n é a quantidade de regiões estudadas.

Para cada média é achada seu respectivo **desvio padrão** do conjunto de medidas:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{i=n} (n_i - \langle N \rangle)^2} \quad (3.6).$$

O desvio padrão é um valor que nos indica quanto, em média, as medidas feitas se afastam da média, este valor dependerá da forma como estejam distribuídos os *pinholes*; ou seja quanto menor for a uniformidade desta densidade de *pinholes* maior será o valor do desvio padrão.

O erro padrão das medidas é achado a partir do desvio padrão:

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (3.7).$$

Como observamos, o erro padrão diminuirá com o aumento da quantidade de regiões estudadas.

Referências:

- 1.- R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 1214 (1983).
- 2.- Fang, C.J., Gruntz, K. J., Ley, L., Cardona, M., Demond, F. J., Müller, G., and Kalbitzer, S., *J. Non Cryst.*, 35&36 255 (1980).
- 3.-R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, Cambridge, 1991).
- 4.- Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. *Phys. Stat. Solid.* **15**, 627 (1966).
- 5.- M. M. de Lima, Jr., R. G. Lacerda, J. Vilcarromero, and F. C. Marques. *J. Appl. Phys.* **86** (9), 4936 (1999).
- 6.- P. A Flinn, D.S. Gardner and W. D. Nix, *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED-**34** (3), 689 (1987).

Capítulo 4

Resultados

4.1- Estudo Preliminar

Aproveitando dois grupos de amostras de $a\text{-Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{H}$ feitas no grupo pelo aluno de doutorado Fábio Dondeo Origo, fizemos um estudo preliminar da densidade de *pinholes* e da fração de área coberta por estes.

Estes dois grupos de amostras têm como característica principal a variação do gás utilizado para realizar o *sputtering*. O hidrogênio foi introduzido no canhão de *sputtering*, no qual também se injetava num caso argônio e no outro kriptônio. A diferença entre o argônio e o kriptônio utilizados para fazer *sputtering* é que o kriptônio, sendo mais pesado que o argônio, reduz a quantidade de íons que são refletidos do alvo para o substrato, devido a geometria do sistema, desta maneira é possível, em princípio, diminuir a desordem no material. Este fato tem sido aproveitado para o crescimento epitaxial de filmes de Si por *ion – beam - sputtering* [1].

Por causa da variação do gás na deposição, temos também variações em algumas propriedades da deposição e dos filmes, como na taxa de deposição e concentração de hidrogênio, conforme é mostrado nas **tabelas 4.1 e 4.2**. A espessura dos filmes está em torno de $1\mu\text{m}$.

Nestas tabelas são também mostrados os resultados obtidos da densidade média de *pinholes* $\langle N_{\text{pinholes}} \rangle$ em 1mm^2 e o diâmetro médio $\langle D \rangle$ dos mesmos, medidas depois de períodos maiores que um mês após o crescimento das amostras.

Amostras Feitas com Kr	Razão de fluxos	%H	T (°C)	$\langle N_{\text{pinholes}} \rangle / \text{mm}^2$	$\langle D \rangle (\mu\text{m})$
a-GeSi:H 13	5.7	5,9	200	12 ± 2	16 ± 4
a-GeSi:H 15	9.0	3,6	200	3 ± 1	5 ± 2
a-GeSi:H 12	9.0	6,2	200	27 ± 6	10 ± 2
a-Ge _{0,9} Si _{0,1} :H	9	6,2	200	32 ± 4	14 ± 1
a-Ge _{0,9} Si _{0,1}	0	6,2	200	$6,7 \pm 0,9$	10 ± 1

Tabela 4.1.- Amostras feitas com o Kr.

Amostras feitas com Ar	Razão de fluxos	%H	T (°C)	$\langle N_{\text{pinholes}} \rangle / \text{mm}^2$	$\langle D \rangle (\mu\text{m})$
a-GeSi:H 04	4	8,3	225	16 ± 6	12 ± 2
a-GeSi:H 30	4	6,6	200	$2,0 \pm 0,6$	8 ± 3

Tabela 4.2.- Amostras feitas como o Ar.

Com este grupo de amostras, conseguiu-se observar também uma não uniformidade marcante na distribuição espacial dos *pinholes* nos filmes e uma maior quantidade de *pinholes* nas bordas das amostras (provavelmente uma influência do corte feito nos substratos).

Em alguns casos podemos observar a superfície de um filme com regiões de poucos *pinholes*, muitos *pinholes* e nenhum *pinhole*. Por exemplo, podemos observar nas **fotos 4.1 e 4.2** um filme de a-Ge:H, uma primeira região com um único *pinhole* e outra região com muitos *pinholes* em uma área de 1mm^2 . Por último, neste grupo de amostras observamos também regiões que com o tempo apresentavam um aumento do número inicial dos *pinholes*. Este último fato foi estudado com mais profundidade nesta tese e é tratado amplamente na seção 4.3.

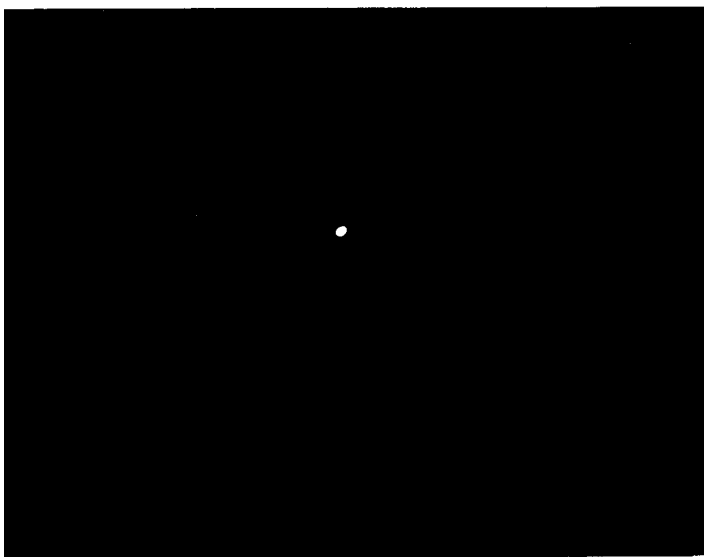


Foto 4.1 uma região de 1mm^2 numa amostra de a-Ge:H.

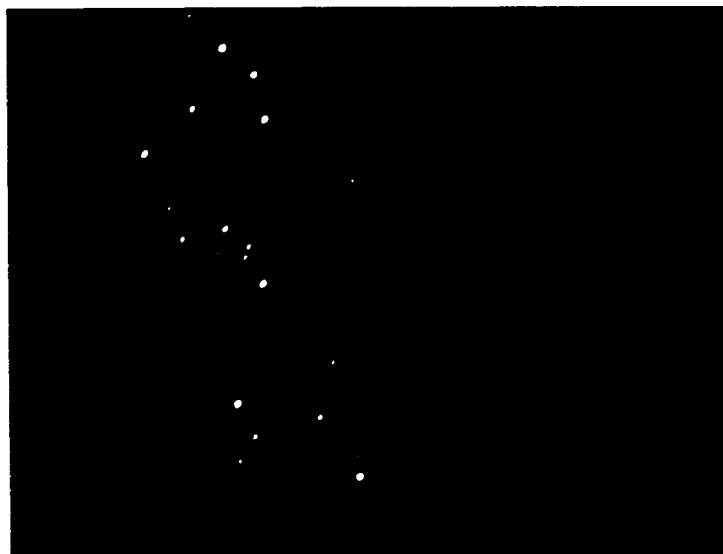


Foto 4.2 uma região do mesmo filme da foto anterior
Observamos uma grande diferença na densidade de pinholes/ mm^2 entre uma e outra região; esta não uniformidade é característica nas amostras estudadas.

4.2.- Influência da hidrogenação em filmes de $a\text{-Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{:H}$

Como sabemos, o hidrogênio dentro da rede amorfa do Ge, serve para passivar as ligações pendentes e substituir as ligações fracas. Porém, alguns estudos mostram a influência do hidrogênio na degradação estrutural dos filmes de $a\text{-Ge:H}$. Por exemplo temos um trabalho feito no nosso grupo [3], no qual se encontra que a área coberta por *pinholes* e bolhas aumenta com a pressão parcial de H_2 utilizado na câmara de deposição. O aparecimento destas bolhas é atribuído à presença de H_2 e ao *stress* compressivo que possuem as amostras.

Para estudar os efeitos da hidrogenação foram feitas duas deposições de amostras com parâmetros de deposição idênticos, sendo a única diferença entre elas a presença do gás do hidrogênio que uma contém na câmara e na outra não.

Como nas demais séries, estudaram-se várias zonas para fazer uma melhor estatística, porém duplicando-se seu número para tentar diminuir os efeitos causados por irregularidades no substrato sobre a quantidade de *pinholes* e sua distribuição, através do cálculo de uma média.

Amostras	(H_2/Kr)	%H	T (°C)	$\langle N_{\text{pinholes}} \rangle / \text{mm}^2$
$a\text{-Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{:H}$	9	6,2	200	32 ± 4
$a\text{-Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$	0	0	200	$6,7 \pm 0,9$

Tabela 4.3.- influencias do H nas amostras sobre a densidade de *pinholes* .

É notado na **tabela 4.3** uma grande diferença entre a densidade média de *pinholes* $\langle N \rangle / \text{mm}^2$, devido á introdução de H na rede $a\text{-Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$.

Este fato concorda com [3], pois na superfície de nossos filmes também foram observadas bolhas e em maior quantidade nas amostras que continham H. Por isto foi feito posteriormente um estudo de bolhas utilizando o profilômetro, fato que será apresentado e discutido mais adiante.

Na **figura 4.1**, mostramos a densidade média de *pinholes* $\langle N \rangle / \text{mm}^2$ em função da concentração de hidrogênio, reunindo todos os resultados apresentados nas **tabelas 4.1, 4.2 e 4.3**.

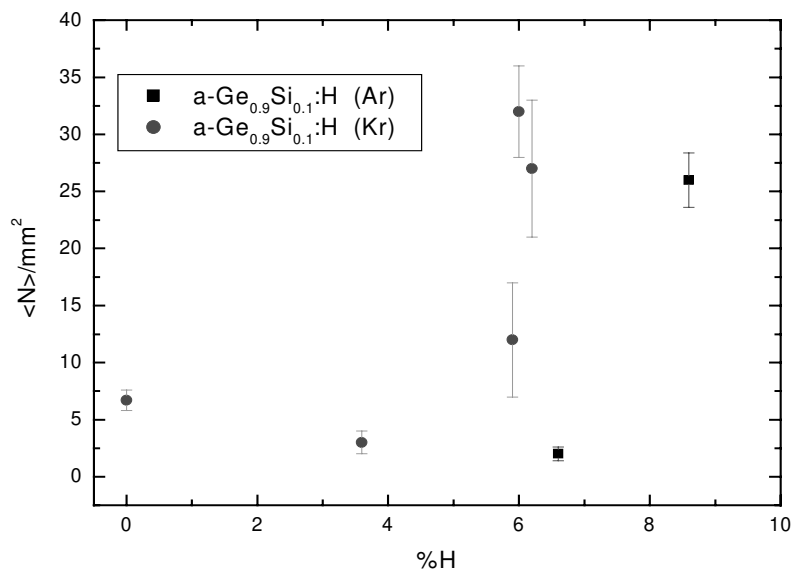


Figura 4.1. - Densidade média de *pinholes* $\langle N \rangle / \text{mm}^2$ em função da concentração de hidrogênio (H) que possuem as amostras de $\text{a-Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{:H}$. Os pontos pretos são as amostras feitas com o argônio (Ar) e os pontos vermelhos são as amostras feitas com o kriptônio (Kr). Os dados correspondem às amostras crescidas à temperatura de 200°C (vide tabelas 4.1, 4.2 e 4.3)

Neste gráfico se observa que na maioria das amostras temos um aumento do $\langle N \rangle / \text{mm}^2$ quando a concentração de hidrogênio atinge um valor próximo de 6% para as amostras crescidas com Kr. Os dois pontos disponíveis para as amostras com Ar indicariam que o aumento do $\langle N \rangle / \text{mm}^2$ ocorreria para $\%H \cong 8\%$ neste caso. No entanto, seriam necessários mais pontos experimentais para poder fazer tal afirmação de forma conclusiva. É interessante notar que o comportamento observado na **figura 4.1** para a série crescida com Kr é qualitativamente parecido com aquele reportado na figura 4.15 da referência [3].

4.3.- Influência do tempo na densidade dos pinholes

Logo após a verificação da influência da hidrogenação dos filmes de $a\text{-Ge}_{0,9}\text{Si}_{0,1}\text{:H}$, observou-se que com o transcorrer do tempo o número dos *pinholes* aumentava. Então cada zona passou a ser cuidadosamente observada. Muitas fotos foram tiradas para observar este fenômeno, por exemplo, temos as **fotos 4.3 e 4.4**. Na foto 4.3 temos uma região de 1mm^2 de uma amostra de $a\text{-Ge}_{0,9}\text{Si}_{0,1}$ na primeira semana depois de ter sido feita a amostra. Na foto 4.4 vemos que depois de um mês esta zona tem incrementado levemente o número de *pinholes*.

Na **foto 4.5** temos uma região de 1mm^2 de uma amostra de $a\text{-Ge}_{0,9}\text{Si}_{0,1}\text{:H}$ que depois do primeiro mês de ter sido feita apresenta uma maior quantidade de *pinholes* com respeito ao caso anterior (vide na **foto 4.6**).

Então o estudo sobre o aumento na densidade média de *pinholes* $\langle N \rangle / \text{mm}^2$ em 12 regiões das amostras de áreas $20 \times 20 \text{mm}$, deram os seguintes resultados:

Amostra	$t=1$ dia	$3 < t < 5$ dias	$19 < t < 22$ dias	$26 < t < 29$ dias	$65 < t < 68$ dias	$83 < t < 86$ dias
$a\text{-Ge}_{0,9}\text{Si}_{0,1}\text{:H}$	6 ± 1	10 ± 1	24 ± 3	29 ± 4	32 ± 4	32 ± 4
$a\text{-Ge}_{0,9}\text{Si}_{0,1}$	$1,1 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,4$	$3,8 \pm 0,6$	$5,3 \pm 0,7$	$6,7 \pm 0,9$	$6,7 \pm 0,9$

Tabela 4.4.- Número médio de *pinholes* / mm^2 com o transcorrer do tempo t .

Na **tabela 4.4** se mostra o número médio de *pinholes* em 1mm^2 , tanto para o caso do $a\text{-Ge}_{0,9}\text{Si}_{0,1}\text{:H}$ e $a\text{-Ge}_{0,9}\text{Si}_{0,1}$, com o transcorrer dos dias após serem retiradas as amostras da câmara de deposição.

Graficando estes valores, obtemos as **figuras 4.2 e 4.3** nas quais observamos um aumento abrupto nos primeiros dias e uma saturação para depois de um mês em ambos casos, tanto para a amostra que contém hidrogênio como para a que não possui H. A curva na figura corresponde a um ajuste exponencial do mesmo tipo para ambos casos, com uma diferença no tempo de retardação, o qual é levemente maior para o caso da amostra sem H. O número inicial é menor no caso da amostra não hidrogenada e o aumento absoluto nela também é menor, comparada com a amostra que contém o H. Mas em ambos casos o aumento

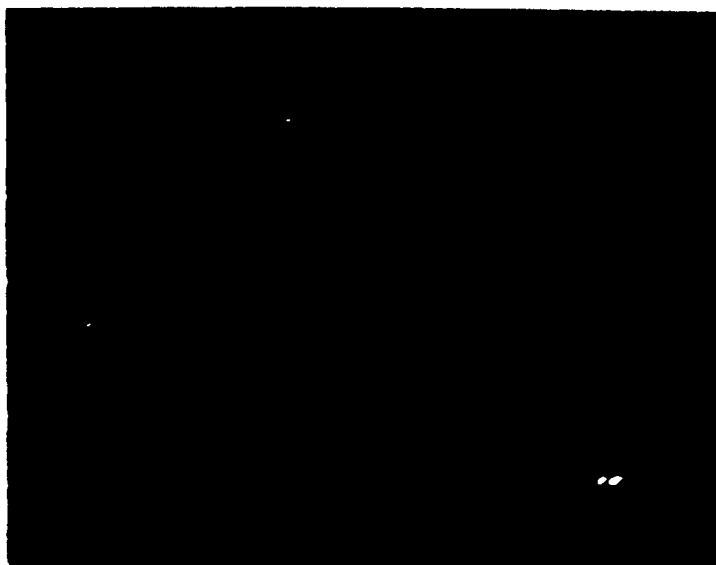


Foto 4.3 uma região de aprox. 1mm^2 da amostra de $\text{a-Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$, na primeira semana após de ser feita a amostra e estar exposta ao meio ambiente.

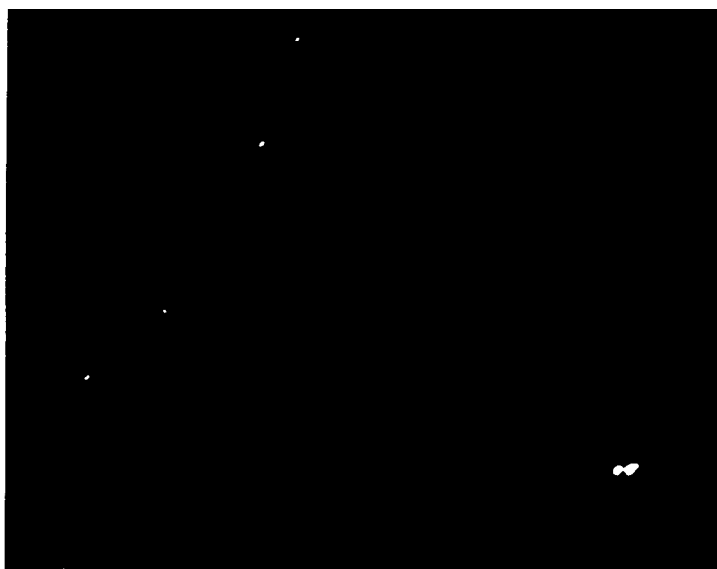


Foto 4.4 a mesma região de acima para a mesma amostra, logo após de um mês.

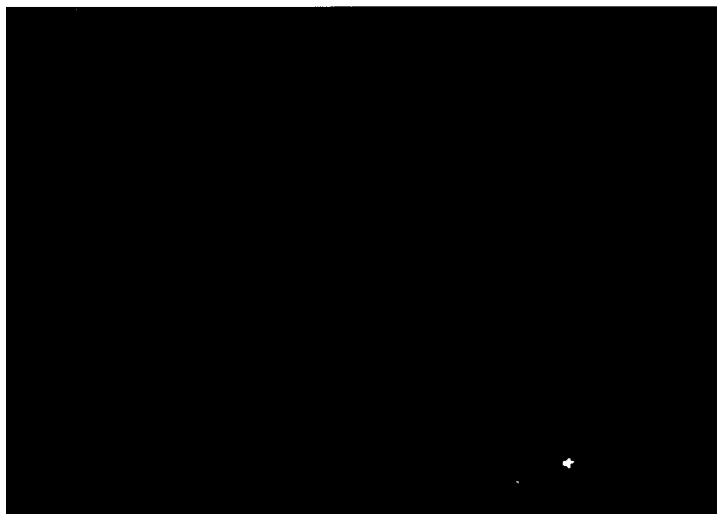


Foto 4.5 Uma região de aprox. 1mm² da amostra de a-Ge_{0.9}Si_{0.1}:H na primeira semana após de ser feita.



Foto 4.6 A mesma região da amostra de acima, após de um mês. Observamos um aumento maior na quantidade da densidade de *pinholes* com respeito a amostra não hidrogenada.

fracional é o mesmo, que está na ordem de 6. Este fato faz pensar em que o mecanismo que determina a cinética do fenômeno seja o mesmo para ambos casos. Na seção de discussão abordaremos este fato com mais detalhes, tentando explicar os dados experimentais a partir de um modelo fenomenológico proposto por nós.

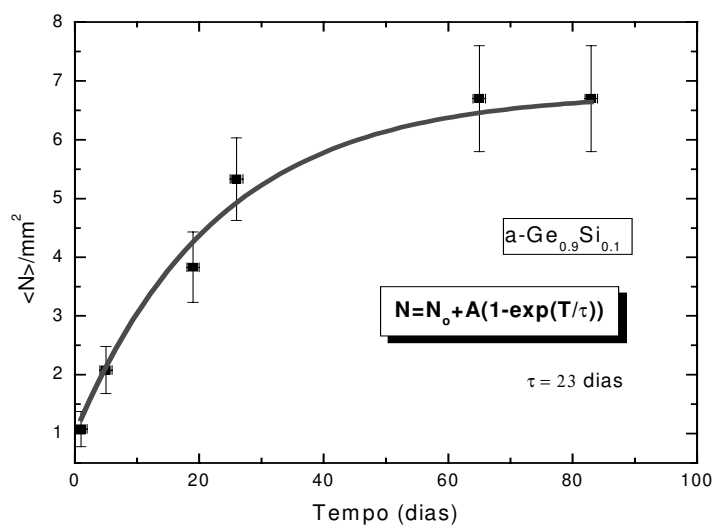


Figura 4.2.- Número médio de *pinholes* $\langle N \rangle / \text{mm}^2$ em função do tempo em dias em uma amostra de $a\text{-Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$, N_0 é o número inicial de *pinholes*, T é o tempo de armazenamento e τ é o tempo de retardação.

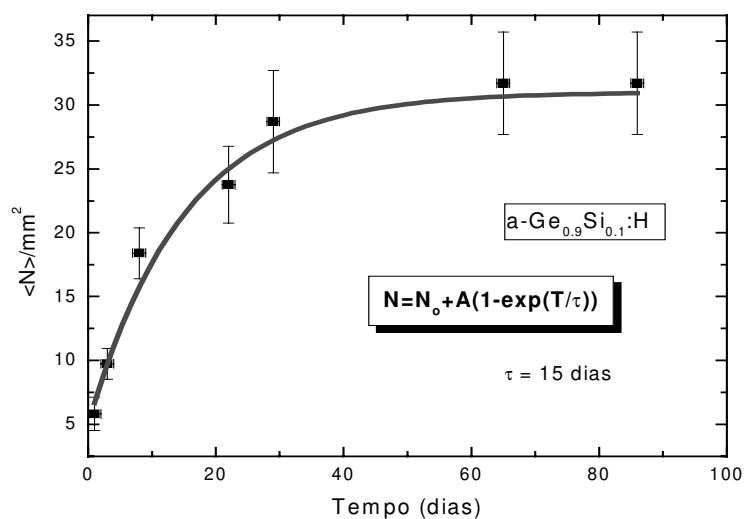


Figura 4.3.- Número médio de *pinholes* $\langle N \rangle / \text{mm}^2$ em função do tempo em dias em uma amostra de $a\text{-Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}:\text{H}$

4.4.- Caracterização das bolhas: Resultados da observação visual e do perfilômetro

Observando a superfície de nossas amostras, achamos a presença de bolhas as quais foram estudadas de duas formas. Primeiramente, o estudo foi visual através do microscópio óptico, mas desta vez as amostras foram iluminadas por cima utilizando até 1000 vezes, vide as **fotos 4.7 e 4.8**. Desta maneira obtivemos os raios da projeção das bolhas e observou-se também a forma como elas se distribuem através da superfície do filme. Como observamos nestas fotos a distribuição das bolhas não é uniforme. Logo após serem localizadas as bolhas medimos as alturas destas com o perfilômetro. Em alguns casos, as bolhas que foram localizadas com o microscópio, no momento de passar com a agulha do perfilômetro, eram retiradas como poeira já que na realidade alguns eram só uns grãos de poeira. Então pegar uma bolha com o perfilômetro que tinha uma agulha com o diâmetro de 25 μm , não foi fácil. Por exemplo, um resultado obtido com o perfilômetro Dektak3 é mostrado na **figura 4.4**. Nesse caso medimos a altura de uma bolha, com uma altura de 0,23 μm . O perfil mostrado, no entanto, não é o perfil da bolha, e sim o perfil da agulha devido ao fato dela ter um diâmetro maior que o das bolhas. Desta maneira, com o perfilômetro só conseguimos obter as alturas das bolhas com um erro nominal de $\pm 10 \text{ \AA}$ e não o raio destas. Os valores obtidos para as alturas das bolhas vão $0.006\mu\text{m} < h < 0.82\mu\text{m}$ e os valores dos raios vão desde $2\mu\text{m} < r < 8\mu\text{m}$, vide **tabela 4.5**.

Com estes resultados pode-se achar o valor das deformações unitárias nas bolhas; com os raios da projeção das bolhas (r) e com as alturas destas (h) podemos utilizar o modelo do balão proposto por Jaccodine and Schlegel na seção 2.1.3.

Obtivemos desta maneira as deformações unitárias para uma variedade de bolhas em amostras de $\alpha\text{-Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{:H}$, devido a serem notados fatos que correlacionavam as bolhas com os *pinholes*. Isto será mais aprofundado no capítulo 5.

Além disto, conseguimos observar a quebra das bolhas em alguns dos filmes depositados sobre substratos de Si. Esta quebra começa de um lado da bolha. Infelizmente, por problemas técnicos, não conseguimos fotografar esse fenômeno.

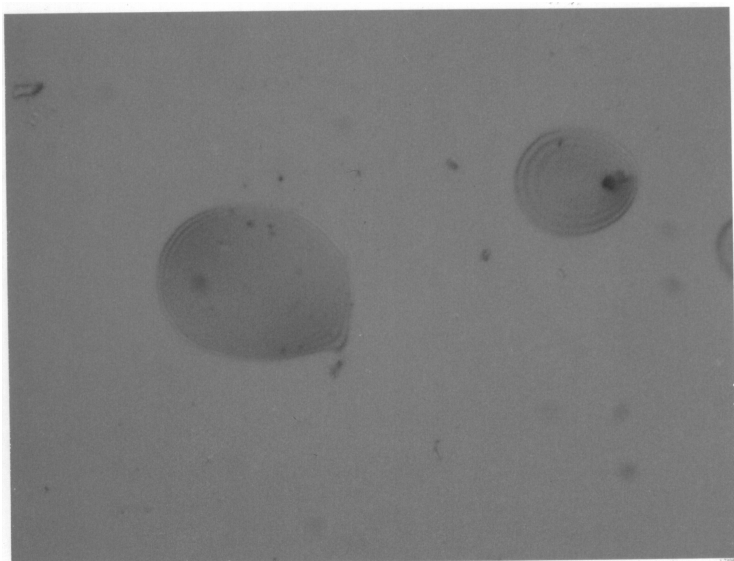


Foto 4.7 : Foto X1000 mostra aparentemente duas bolhas, a menor é uma bolha com 10 μ m de diâmetros e a outra é só um grão de poeira, este ultimo fato foi observado logo após passar a agulha do perfilômetro acima destas.

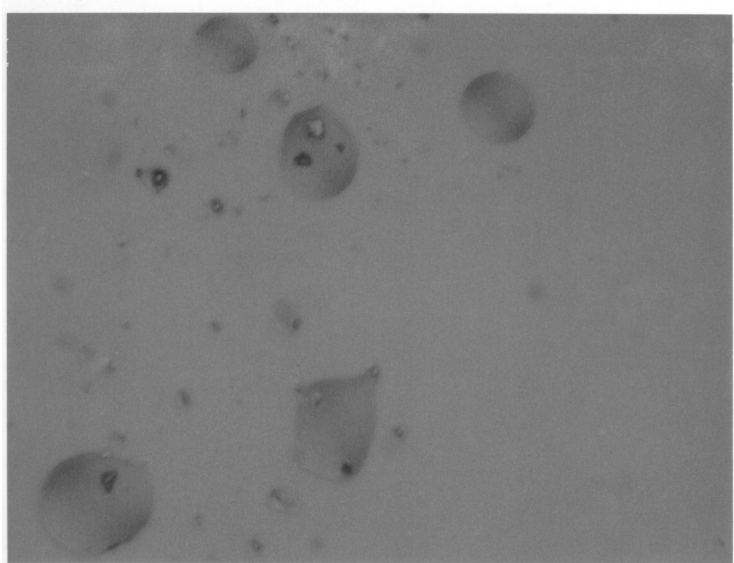


Foto 4.8 Foto X1000 aqui se mostra a distribuição das bolhas.

r (μm)	h (μm)
5	0,15
6	0,26
7,5	0,43
6,5	0,28
7,8	0,30
10	0,82
8	0,61

Tabela 4.5 Aqui mostramos alguns valores obtidos para os raios da projeção (r) e alturas das bolhas (h), utilizando o perfilômetro e o microscópio óptico.

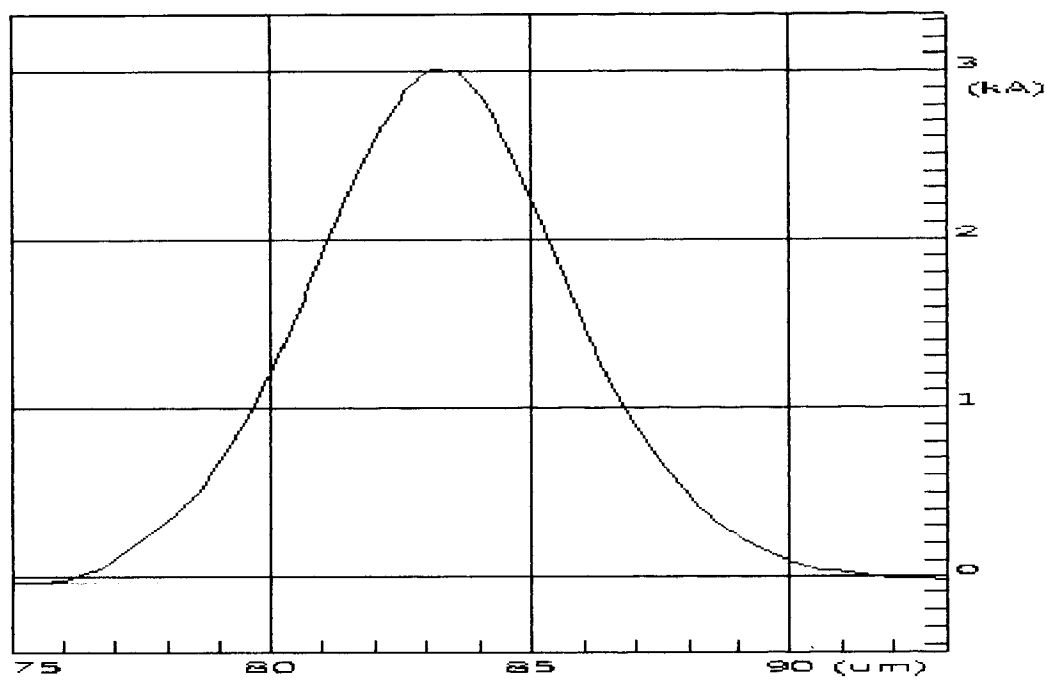


Figura 4.4 Medida obtida com o perfilômetro para obter a altura de uma bolha. A altura desta bolha é de $0,30\mu\text{m}$.

4.5.- Resultados das medidas de stress

Em vista da evolução temporal que sofrem os *pinholes* nas amostras de a-Ge_{0,9}Si_{0,1}:H e a-Ge_{0,9}Si_{0,1}, foram feitas medidas de curvatura das amostras para verificar se o *stress* das mesmas também mudava com o tempo. Fizemos um estudo da curvatura dos filmes em função do tempo para verificar se existia uma relação com a evolução temporal dos *pinholes*.

Como foi dito na parte teórica desta tese, as propriedades mecânicas influem na estrutura dos filmes como em outras de suas propriedades. O *stress* intrínseco que possuem os filmes pode ser responsável pela presença das bolhas [3], isto devido a que o filme tende a se expandir, o qual também poderia provocar com o tempo mudanças nos valores do *stress* que possuem os filmes. Os resultados mostraram que, tanto para o caso do a-Ge_{0,9}Si_{0,1}:H como para o a-Ge_{0,9}Si_{0,1}, o valor da curvatura não muda significativamente durante os primeiros 30 dias (ver a **figura 4.5 e 4.6**), conseqüentemente o stress também não muda significativamente nos filmes expostos ao meio ambiente durante esse período.

Para fazer estas medidas os filmes foram depositados sobre substratos de *Corning Glass* fino em forma de uma fita fina e utilizamos o sistema descrito na parte experimental.

Os valores do *stress* para o a-Ge_{0,9}Si_{0,1}:H e a-Ge_{0,9}Si_{0,1} foram de $(0,7 \pm 0,1)$ GPa e $(0,5 \pm 0,1)$ GPa respectivamente. Com os valores da curvatura estes valores são obtidos a partir da equação de Stoney [4], (vide capítulo 2).

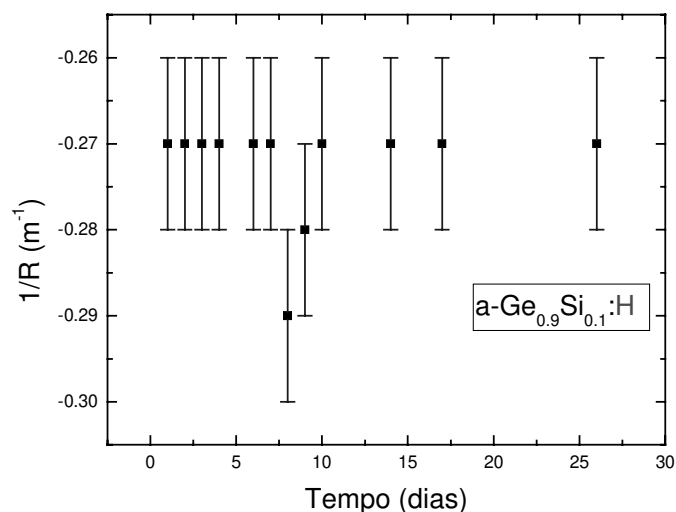


Figura 4.5.

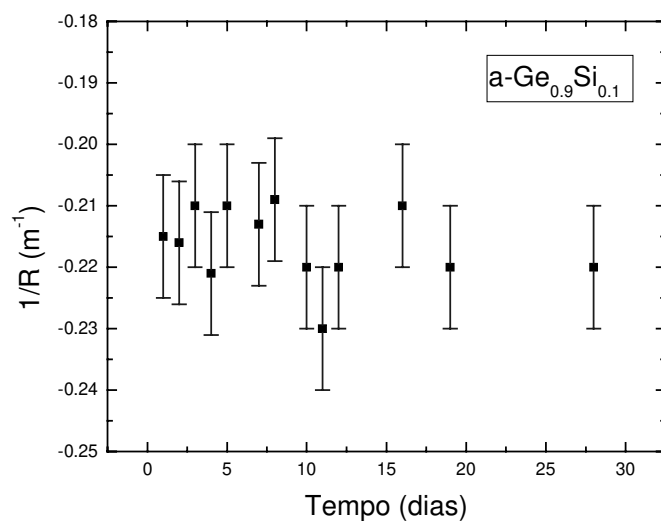


Figura 4.6.

Figura 4.5 e 4.6 Mostrando a medida da curvatura durante os primeiros 30 dias para os filmes de $a\text{-Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}:\text{H}$ e $a\text{-Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$.

Referências:

- 1.- N.E. Lee, G.A. Tomasdi, G. Xue, L.C. Markert, J. E. Greene, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1398 (1994)
- 2.- I. Chambouleyron, C. F. Graeff, A.R. Zanata, F. Fajardo, M. Mulato, R. Campomanes, D. Comedi and F.C. Marques *Phys. Stat.Sol. (b)* **192**, 241 (1995).
- 3.- M. Morais de Lima Jr., tese de mestrado , IFGW(1998).
- 4.- Paul A. Flinn, Donald S. Gardner and William D. Nix , *IEEE Transsactions on Electron Devices* Vol. **34** (3) 869 (1987)

Capítulo 5

Discussão : Produção e evolução de pinholes em $a\text{-Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{:H}$ e

$a\text{-Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$

Nesta parte da tese, tentamos dar uma explicação fenomenológica dos dados obtidos.

Primeiramente mencionaremos dois trabalhos importantes que darão suporte á esta discussão. O primeiro deles é a tese de Maurício Lima feita no grupo [1] que trabalha com o $a\text{-Ge:H}$ e o segundo é um trabalho feito no $a\text{-Si:H}$ [2], ambos estudos feitos sobre as bolhas e pinholes que os filmes estudados possuem.

No trabalho de Mauricio, achou-se que a área coberta por bolhas e *pinholes*, no $a\text{-Ge:H}$, aumenta exponencialmente com a pressão parcial de H_2 na câmara e que nas amostras preparadas com altos fluxos de H_2 a superfície do filme encontra-se bastante degradada. De acordo com este autor, o aparecimento das bolhas deve-se à presença de hidrogênio molecular e ao *stress* compressivo que apresenta o material. Os estudos feitos parecem demonstrar que há uma molécula de H_2 presente no material para cada dois átomos de H ligados no $a\text{-Ge}$.

O segundo trabalho, feito no $a\text{-Si:H}$ [2], encontra que as bolhas formam-se só após tratamentos de recozimentos em temperaturas maiores ou igual a 350°C . Passando os 400°C estas bolhas estouram dando origem aos *pinholes*. Nesse trabalho foi feito um estudo de espectroscopia de infravermelho nas regiões que têm bolhas e nas regiões que não têm bolha. Foi achado que as regiões que têm bolhas possuem menor quantidade de H ligado e que as regiões planas possuem maior quantidade de H. Portanto a formação das bolhas é atribuída a um processo de difusão de átomos de H em direção à superfície do filme ou ao substrato. Em qualquer um dos casos formam-se moléculas de H_2 . As que chegaram à superfície escapam do filme e as que foram para a o substrato ficam armadilhadas em defeitos. Nestas regiões, devido à agitação térmica, as moléculas de H_2 empurram o filme para acima, formando a bolha. Na medida que a temperatura aumenta, a pressão no interior da bolha aumenta, acabando com a quebra desta e a formação do *pinhole*. Podemos visualizar o modelo na **figura 5.1**.

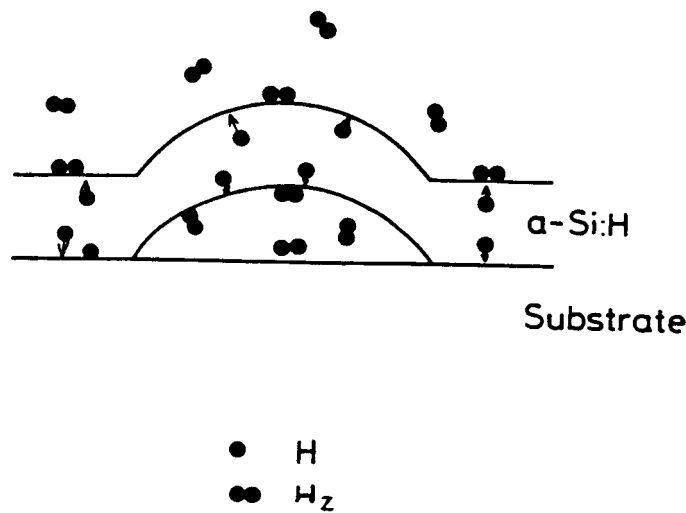


Figura 5.1 Representação esquemática do modelo proposto por [2], para o caso do a-Si:H, estas bolhas se criam a partir dos 350°C, e observamos a difusão do H. As H₂ empurra o filme para a superfície formando a bolha.

Assim como nos estudos mencionados acima, também na superfície de nossos filmes observamos bolhas as quais já estão presentes na maioria dos filmes quando são retiradas da câmara de deposição. A partir desse momento, observa-se que com o transcorrer do tempo a quantidade de bolhas diminui e o número de *pinholes* aumenta. Este fenômeno pode ser registrado por nós para uma amostra de a-Ge:H (a-Ge:H45), vide **figura 5.2**. Como temos observado em resultados anteriores, o numero de *pinholes* começa a saturar a partir dos 20 primeiros dias depois da amostra ser exposta ao meio ambiente.

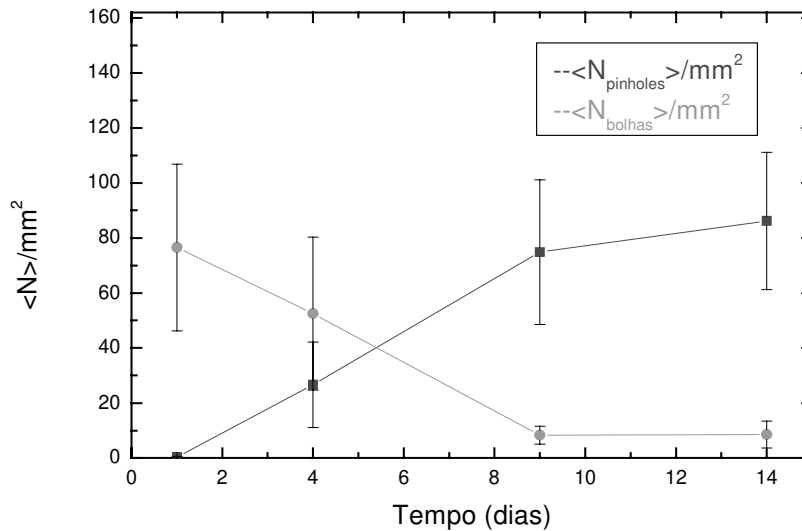


Figura 5.2 Número médio de *pinholes* e bolhas $\langle N \rangle / \text{mm}^2$ em função do tempo (dias) numa amostra de a-Ge:H, observa-se o aumento dos *pinholes* com o transcorrer do tempo como a diminuição das bolhas.

Temos, então, bastantes evidências sobre o papel das bolhas como os precursores dos *pinholes*, e de que há uma relação do processo de formação com a presença do gás H_2 na deposição [1,2]. Nos filmes sem H_2 , por outro lado o número de bolhas e *pinholes* é bem menor. É possível que neste caso as poucas bolhas existentes sejam preenchidas com o gás de sputtering (Ar ou Kr).

Independentemente do qual seja o mecanismo de formação das bolhas em ambos casos, tentamos agora explicar a produção e evolução dos *pinholes* partindo das bolhas já formadas, levando em conta a observação de que a cinética da evolução do *pinholes* parece ser a mesma (**figuras 4.2 e 4.3**).

Sabemos que o filme inteiro está sob tensão compressiva e que parte dessa tensão age sobre as bolhas. Além disso, o próprio gás ocluído dentro das bolhas exerce uma pressão adicional sobre as mesmas. Então esperamos que o filme na região das bordas das bolhas, que é mais sensível, sofra uma deformação progressiva com o tempo. Essa deformação progressiva de um material sob tensão, conhecida na literatura como *creep*, é representada pela derivada temporal da deformação ϵ , $d\epsilon/dt$ [3]. Ela acontece devido ao

movimento dos átomos em regiões defeituosas do material, como deslocamentos em cristais [3] ou ligações pendentes nas paredes internas de microcavidades nos materiais amorfos [4]. É plausível imaginar que, na região das bordas da bolha, após ser alcançada uma deformação unitária crítica determinada ε_c , acabe produzindo-se uma ruptura. Esta ruptura levará ao estouramento da bolha e à formação do *pinhole*.

Seja ε_j a deformação média da bolha j . Para um grupo de N bolhas, podemos aproximar a distribuição das deformações médias das bolhas por uma gaussiana:

$$D[\varepsilon_j, t] = \exp[-(\varepsilon_j - \varepsilon_m(t))^2 / [\Delta\varepsilon(t)]^2] \quad (5.1).$$

Onde $\varepsilon_m(t)$ é a média das deformações no tempo t .

A dependência no tempo aparece devido ao desenvolvimento do *creep* nas bolhas. Podemos fazer uma primeira aproximação supondo que a largura da gaussiana permanece constante ($\Delta\varepsilon(t) = \Delta\varepsilon$), ou seja, supomos que todas as bolhas sofrem um *creep* idêntico apesar de ter uma deformação inicial diferente. Modelamos o *creep* que sofrem as bolhas através da **equação 2.6** aplicada para a média das deformações:

$$\varepsilon_m(t) = \varepsilon_m(t_o) + A \ln\left(\frac{t}{t_o}\right) \quad (5.2).$$

Onde t_o é o tempo inicial, e $\varepsilon_m(t_o)$, A são parâmetros a serem ajustados. O parâmetro $\Delta\varepsilon$ pode ser estimado a partir da estimativa das variações de deformações entre uma amostragem de bolhas diferentes.

Todas as bolhas que atingirem uma deformação crítica ε_c se converterão em *pinholes*.

Temos então que o número médio de *pinholes* no tempo t é igual a:

$$Np(t) = c \int_{\varepsilon_c}^{\infty} D[\varepsilon(t)] d\varepsilon \quad (5.3)$$

Onde se fez aproximação contínua para a distribuição das deformações.

A constante de normalização c é determinada pelo número total (na saturação) dos *pinholes* obtida no limite $t \rightarrow \infty$.

Então aquela parte da área da gaussiana correspondente a $\varepsilon > \varepsilon_c$ representará a quantidade de bolhas que passaram a ser *pinholes*, vide **figura 5.3**.

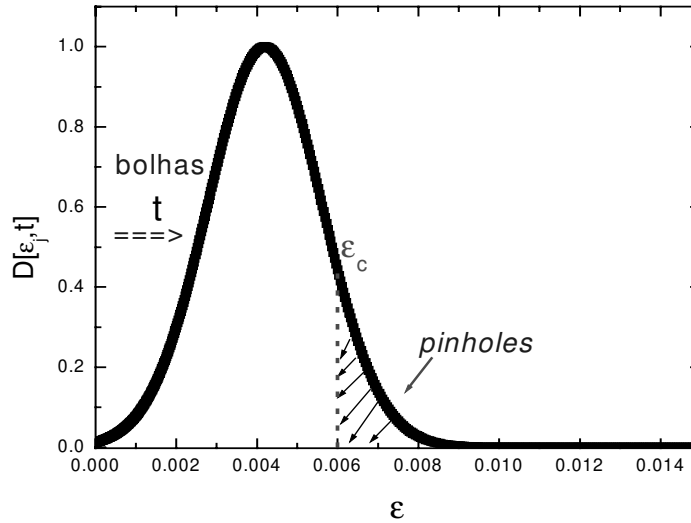


Figura 5.3 A gaussiana representa a distribuição das deformações. Observamos que para $\varepsilon < \varepsilon_c$ temos as bolhas e para valores maiores ou iguais do ε_c as bolhas passaram a serem *pinholes*. Assim esta gaussiana se desloca no tempo até que todas as bolhas tenham se tornado *pinholes*.

Para cada tempo transcorrido a gaussiana irá se “deslocando” para maiores valores de ε e assim uma área maior desta gaussiana corresponderá a $\varepsilon \geq \varepsilon_c$, até chegar a tempo de saturação, nesse momento praticamente toda a gaussiana terá passado pelo ε_c . Ou seja, todas as bolhas terão se tornado *pinholes*.

Com a tentativa de fazer-se uma estimativa dos valores de deformação unitária na região das bolhas, realizamos medidas das alturas das bolhas (h) com o perfilômetro, como é descrito no capítulo 3.

Os valores obtidos estão na faixa $0.006\mu\text{m} < h < 0.82\mu\text{m}$. Também medimos os raios da projeção das bolhas (r), utilizando o microscópio óptico, onde obtemos valores de raios na faixa de $2\mu\text{m} < r < 8\mu\text{m}$, vide **tabela 4.7**.

Então, o raio médio $\langle r \rangle = 4,6\mu\text{m}$ e a altura média $\langle h \rangle = 0,36\mu\text{m}$. Com estes valores estimamos um raio de curvatura média das bolhas $\langle R \rangle \cong 28\mu\text{m}$.

O cálculo da deformação unitária é feito usando o modelo do balão, vide capítulo 2.

Desta maneira, pode-se deduzir que os valores da deformação unitária estão na faixa de $8,5 \times 10^{-4} < \varepsilon < 0,013$. Daí estima-se os valores de $\varepsilon_m(t_o)$ e $\Delta\varepsilon$ numa primeira aproximação.

O valor crítico $\varepsilon_c \cong 0,006$ foi estimado a partir da distribuição inicial de deformações e o número inicial de *pinholes* observados experimentalmente.

Usando o programa “ORIGIN” da Microcal, realizamos o cálculo do número de *pinholes* em função do tempo com o auxílio das **equações 5.1, 5.2, 5.3**. Foi feito o ajuste destes resultados aos pontos experimentais deixando os parâmetros $\varepsilon_m(t_o)$, $\Delta\varepsilon$ e A livres. Os resultados desse procedimento estão mostrados na **tabela 5.1**.

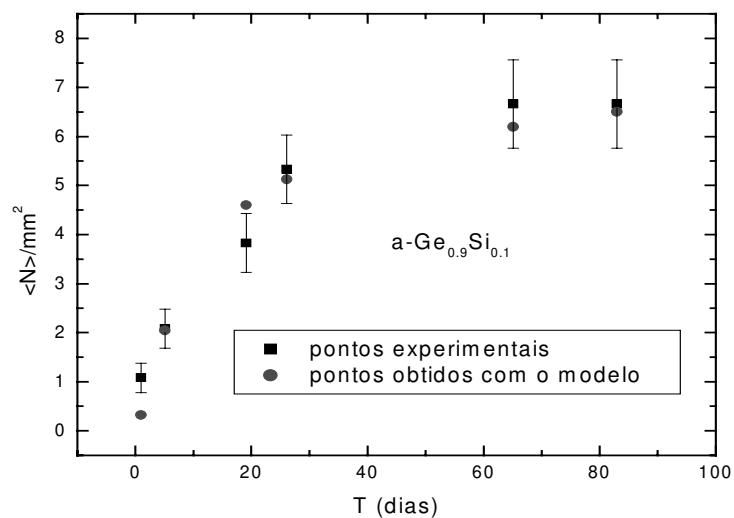
A	$\varepsilon(t_o)$	$\Delta\varepsilon$
0.001	0.0042	0.002

Tabela 5.1 : valores obtidos no ajuste

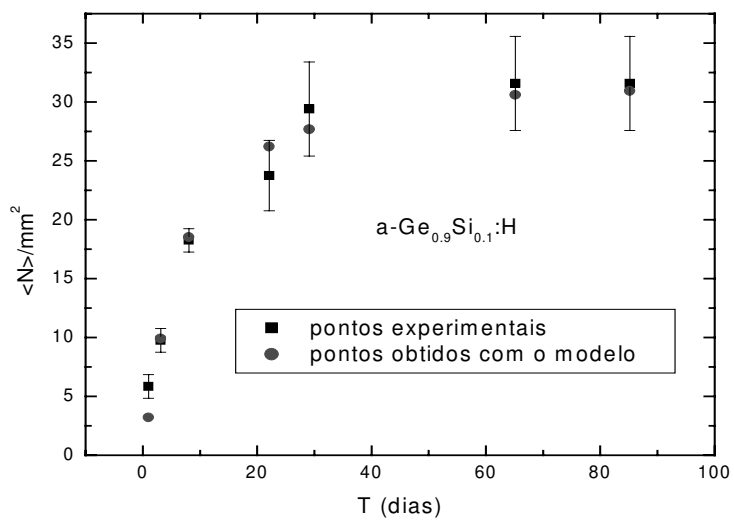
Nos ajustes, que exigiram bastantes iterações, verificamos a influência de cada um dos parâmetros ajustáveis na curva obtida. O resultado do melhor ajuste está mostrado nas **figuras 5.4 e 5.5**. Pode-se ver que o ajuste é bom para ambos casos. Acreditamos que a discordância que se observa em ambos casos para o número inicial de *pinholes*, deve-se a existência de um outro mecanismo de formação de *pinholes* durante o crescimento.

O valor $\varepsilon(t_o) = 0.0042$ corresponde, usando o modelo do balão para a bolha, a $\langle r \rangle = 4.6\mu\text{m}$, em concordância com a estimativa prévia feita através da medida direta dos raios. O valor $\Delta\varepsilon = 0.002$ também concorda com a faixa de deformações típica estimada a partir das medidas diretas.

O valor do parâmetro A , foi para nosso caso 0,001. Procurando na literatura o valor de A para o caso do germânio amorfo só foi encontrado para o caso do germânio cristalino.



Figuras 5.4 Comparação dos dados experimentais com o resultado do modelo proposto, no caso do $a\text{-Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$.



Figuras 5.5 Comparação dos dados experimentais com o resultado do modelo proposto, no caso do $a\text{-Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}:\text{H}$.

Feltham [3] fez experimentos com o c-Ge à várias temperaturas, em vários cristais de germânio orientados nas direções [110],[111],[112]. As amostras foram deformadas compressivamente, o stress aplicado era de 0.05 GPa e imediatamente o material foi recozido a diferentes temperaturas (470,495,520,545 e 580 °C). Nestas condições foi medido o *creep* isotérmico durante um tempo de 100min, vide figura 5.6, nesta figura também colocamos o resultado do nosso caso (com pontos violetas), calculado a partir da **equação 5.4**.

Da **equação 2.5**, temos visto que o *creep* seria:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = A t^{-1}$$

Então achamos a pendente de cada curva da **figura 5.6** e fazemos na **figura 5.7** o gráfico de $\ln(d\epsilon/dt) \times 1/T$ (onde t neste caso será a temperatura °K), considerando a seguinte equação [5]:

$$\ln(d\epsilon/dt) = \ln A + (-\Delta H/k)[1/T] \quad (5.4).$$

Onde ΔH é a energia de ativação e k é a constante de Boltzmann.

Para efeitos de comparação, incluímos na **figura 5.7** o valor de *creep* deduzido neste trabalho.

Antes de discutir o gráfico da **figura 5.7**, é importante enfatizar que a comparação dos nossos resultados com os de Feltham é justificada apenas pela falta de trabalhos na literatura relacionados com medidas de *creep* em germânio ou inclusive silício nas suas formas amorfas. Espera-se que o mecanismo microscópico de *creep* no material cristalino seja diferente que no material amorfo devido aos diferentes tipos de defeitos envolvidos (deslocações no cristalino, microcavidades e ligações pendentes no amorfo). Mesmo assim, pode-se observar na **figura 5.7** que:

- 1.- O valor de *creep* deduzido aqui é bem menor que os deduzidos por Feltham para temperaturas bem maiores. Isto é condizente com um comportamento termicamente ativado, conforme esperado.
- 2.- O nosso resultado não corresponde ao que seria uma extrapolação dos resultados de Feltham ($\Delta H = 0.9\text{eV}$) e sim ao que seria esperado para uma energia de ativação bem

menor ($\Delta H = 0.3\text{eV}$). Isto parece razoável, levando em conta às significativas diferenças nas condições experimentais dos dois trabalhos, especialmente no que diz á temperatura, *stress* (externo no caso de Feltham, interno no nosso) e estrutura.

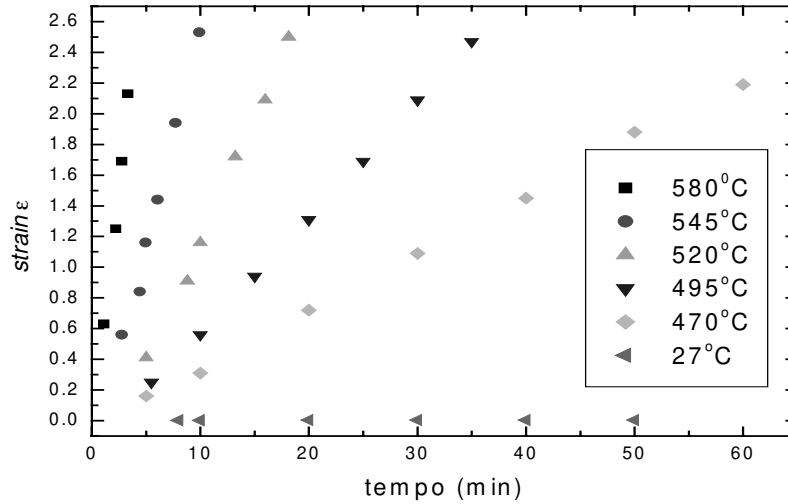


figura 5.6. Observa-se o comportamento do *creep* para o caso do c-Ge a diferentes temperaturas [3]. Os pontos observados à temperatura ambiente são para o caso do $\text{a-Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{:H}$ que é o nosso caso.

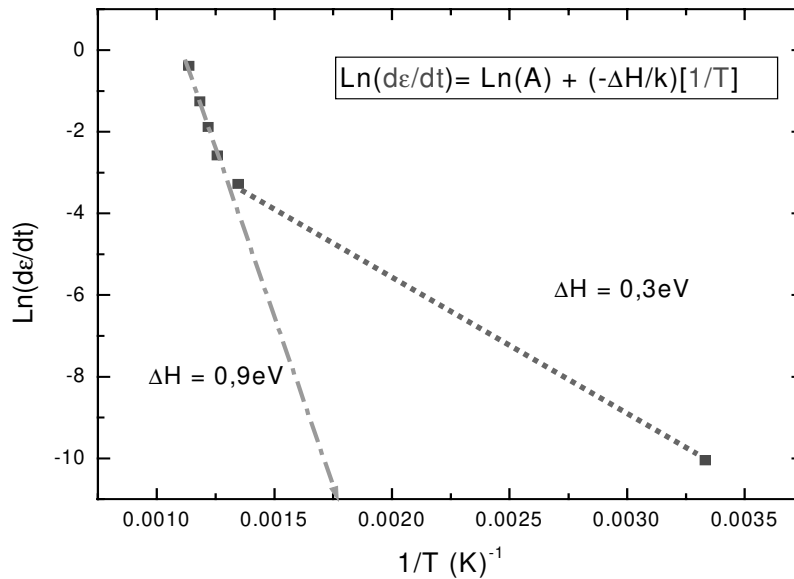


Figura 5.7 os pontos graficados são as pendentes das retas observadas na figura acima.

Referências:

- 1.- M. Morais de Lima Jr., Tese de mestrado , IFGW(1998).
- 2.- Y. Mishima and T. Yagishita, *J. Appl. Phys.*, **64**(8) 3972 (1988).
- 3.- G. Chaudhri and P Feltham , *Journal of Materials Science* **7** 1161 (1972).
- 4.- Ann Witvroun and Frans Spaepen, *J. Appl. Phys.* **74** (12) 7154 (1993)
- 5.- J. Thewlis, Atomic Energy Research Establishment Harwell, England. Encyclopaedic Dictionary of Physics. (1962).

Capítulo 6

Conclusões:

Neste trabalho, realizamos um estudo sobre a produção e evolução de *pinholes* em filmes finos de a-Ge_{0,9}Si_{0,1}:H e a-Ge_{0,9}Si_{0,1}. Foi concluído o seguinte:

- 1.- A distribuição espacial da densidade de *pinholes*/mm² é não uniforme em toda a superfície do filme. Acreditamos que a não uniformidade decorre de irregularidades aleatórias no substrato, pois foi observado, por exemplo, que nas bordas das amostras a quantidade de *pinholes* é maior comparada com as regiões mais centrais da amostra.
- 2.- Existe uma clara influência do conteúdo de hidrogênio na quantidade de *pinholes* nas amostras, este fato é relatado em vários trabalhos, temos o caso do a-Ge:H [1] e o caso do a-Si:H [2]. Em nosso trabalho vimos que a densidade de *pinholes* é até 6 vezes maior numa amostra com aprox. 6% de H ligado do que na amostra não hidrogenada.
- 3.- Observamos pela primeira vez a evolução temporal dos *pinholes* nas amostras de a-Ge_{0,9}Si_{0,1}:H e a-Ge_{0,9}Si_{0,1}, em ambas amostras foi observado o comportamento exponencial na evolução dos *pinholes*/mm² com o transcorrer dos dias. Em ambos casos a densidade de *pinholes*/mm² satura a partir dos primeiros 30 dias. A quantidade de *pinholes* inicial na amostra hidrogenada é 6 vezes maior comparada com a não hidrogenada, este fator se manteve constante mesmo quando satura a quantidade de *pinholes* nas amostras.
- 4.- As medidas de stress das amostras indica que o stress não varia significativamente durante os 30 primeiros dias, pelo qual podemos dizer que a evolução temporal dos *pinholes* não é influenciada por mudanças significativas do *stress* intrínseco, pois os *pinholes* evoluem dentro dos primeiros 30 dias.
- 5.- Estas observações, junto com os trabalhos da literatura nos levam a propor um modelo fenomenológico, para explicar o aumento de *pinholes* com o tempo. As bolhas estariam sofrendo os efeitos do *creep*, atingindo uma deformação crítica, conseqüentemente a bolha termina estourando.
- 6.- Os parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo aos dados experimentais não estão em contradição com as informações disponíveis na literatura.
- 7.- Para futuras aplicações em dispositivos é importante considerar a evolução dos *pinholes*. Por exemplo um trabalho que mostra um método eletroquímico para passivar seletivamente

os *pinholes* [3]. Em todo caso, se for desenvolvido um método de passivação para o a-GeSi:H, os *pinholes* deveriam ser passivados após atingida a saturação, ou seja depois dos 30 dias de ser feito o filme.

8.- Por ultimo também foram observadas as bolhas nos filmes. Os resultados desta observação somados aos trabalhos [1,2], dão evidencias claras que os precursores dos *pinholes* gerados após a deposição são as bolhas, as quais formam-se durante a deposição.

Referências:

- 1.- Y. Mishima and T. Yagishita, *J. Appl. Phys.*, **64**(8) 3972 (1988).
- 2.- M. Moraes de Lima Jr., Tese de Mestrado , IFGW(1998).
- 3.- P. Nath, K. Hoffman, C. Vogeli and S.R. Ovshinsky, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 986 (1988).