

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO NITRETO DE GERMÂNIO
AMORFO HIDROGENADO
(a-GeN_x:H)**

Johnny Vilcarromero López

int.
Este exemplar corresponde à versão final da Tese defendida pelo aluno Johnny Vilcarromero López e aprovada pela Comissão Julgadora

25/3/94

int.
Orientador : Prof. Francisco das Chagas Marques

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

Fevereiro de 1994

**Dedico esta tese a meus pais
Francisco e Amalia**

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 proporcionada no transcurso deste tempo.

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

Ao Prof. do Instituto de Química : Celso U. Davanzo, e técnicos, como também à Profa. da Politécnica-USP : Ines Pereyra e técnicos pela utilização dos espectrofotômetros de infravermelho.

Aos amigos e colegas do grupo : Fabio Fajardo, A. Ricardo Zanatta, Marcelo Mulato, Carlos Graeff, pela amizade, ajuda, e discussões. A Ricardo Campomanes, Jorge Urdanivia, Cristiana S. de Magalhães, Carla Bittencourt pela amizade.

Ao professor Jorge Cisneros (do laboratório de espectrofotometria), e José H. da Silva, Maurício Cantão, e Antonio C. Costa pelo auxílio nas medidas de caracterização óptica.

Aos técnicos do Laboratório de Conversão Fotovoltáica : Maria Izabel e Carlos Piacenti. À Beth, e à Claudia pelos trabalhos de secretaria.

Ao CNPq, Capes, e Fapesp, pelo auxílio financeiro no decorrer do trabalho.

À todos aqueles que de alguma forma colaboraram à minha formação acadêmica e na execução da tese.

Muito Obrigado.

Dedicatória

Agradecimentos

Índice

Resumo

Abstract

Capítulo 1. INTRODUÇÃO

1.1 Semicondutores Amorfos 1

1.2 Objetivo 3

Capítulo 2. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.1 Preparação de amostras 5

2.2 Técnicas de caracterização

a) Espectroscopia Visível - UV 7

b) Espectroscopia Infravermelho 10

c) Medidas de Stress 18

Capítulo 3. PROPRIEDADES ÓPTICAS

3.1 Em função da Temperatura de deposição 22

3.2 Em função da Variação do Bias 24

3.3 Em função da Variação da pressão relativa do Ar 27

Capítulo 4. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

4.1 Espectro Infravermelho 30

4.1.2) Simplificação dos espectros 32

4.1.2) Efeito Isotópico 33

4.1.3) Evolução no tempo 38

4.1.4) Indução Química 41

4.1.5) Discussão 46

4.2 Propriedades Termomecânicas	47
4.2.1) Medidas de Stress Intrínseco	48
4.2.2) Medidas de outros parâmetros termomecânicos	51
4.2.3) Discussão	54
Capítulo 5. CONCLUSÕES	56
Referências	58
Apêndice : Espectroscopia Infravermelho	60

RESUMO

No presente trabalho apresentamos um estudo sobre ligas amorfas de germânio-nitrogênio hidrogenadas ($a\text{-GeN}_x\text{:H}$). Os filmes foram preparados pela técnica de *rf-reactive sputtering*, com um alvo de germânio ultra puro em dois diferentes tipos de atmosferas : i) Argônio + Amônia, e ii) Argônio + Nitrogênio + Hidrogênio ou Deutério.

As propriedades ópticas e estruturais dos filmes dependem dos parâmetros de deposição utilizados. No que se refere à banda proibida óptica podem ser obtidos valores numa faixa de 1 a 3 eV mudando apenas o Bias (tensão de autopolarização da rf). Outro parâmetro que também foi estudado e influencia bastante nas propriedades do material foi a temperatura de crescimento do substrato.

Da análise dos espectros por transmissão no infravermelho obtivemos que as bandas de absorção associadas às vibrações dos elementos do composto ligados ao hidrogênio são mudadas quando é usado deutério em lugar de hidrogênio. Este efeito é usado para distinguir as bandas relacionadas às ligações com o hidrogênio das ligações com outros átomos. O espectro obtido para os filmes $a\text{-GeN}_x\text{:H}$ depositados na faixa de temperatura de 150 °C a 300 °C mostra bandas de absorção características das vibrações Ge-N, Ge-H, N-H e N-H₂. Nos filmes de $a\text{-GeN}_x\text{:D}$ as bandas ligadas ao hidrogênio são substituídas pelas bandas Ge-D, N-D e N-D₂ nas quais as frequências de vibração são mudadas para posições de baixa energia. A mudança de frequências é consistente com o fator da raiz quadrada da razão das massas atômicas do D- e H-. Também foi observada uma mudança na posição destas bandas de absorção especificamente na vibração Ge-H, quando incorporamos maior quantidade de nitrogênio na rede de Ge.

Os filmes preparados em temperatura ambiente mostram contaminação atmosférica espontânea, que tende a se saturar depois de alguns meses. Várias bandas de absorção surgem na faixa de 2700-3800 cm^{-1} e 1400-1650 cm^{-1} . Para designar estas bandas de absorção, uma análise sistemática foi executada usando a evolução dos espectros de infravermelho como função do tempo de exposição à atmosfera.

Um estudo de medidas de *stress* intrínseco como função de alguns parâmetros de deposição (bias e temperatura de crescimento do substrato), foi realizado nos filmes de $a\text{-GeN}_x\text{:H}$. Também determinamos o coeficiente de dilatação térmica e o módulo de Young em função da concentração de nitrogênio

nas ligas.

ABSTRACT

In this work we report optical and structural properties of hydrogenated germanium nitrogen alloys ($a\text{-GeN}_x\text{:H}$). These films were prepared by the rf-reactive sputtering technique, using a crystalline germanium target in Argon + Ammonia or Argon + Nitrogen + Hydrogen (or Deuterium) atmosphere. Its properties are strongly dependent on the deposition parameters. The band gap ranges from approximately 1eV to 3 eV by just changing the applied power. The deposition temperature also plays an important role in its structural properties.

Deuterium was used to replace the hydrogen in the films in order to distinguish the infrared absorption bands related to the vibrations of the alloy elements bonded to hydrogen. The spectrum obtained for $a\text{-GeN}_x\text{:H}$ deposited in the 150 °C to 300 °C range shows absorption bands characteristic of Ge-N, Ge-H, N-H, N-H₂ vibrations. In the $a\text{-GeN}_x\text{:D}$ films the hydrogen atoms are replaced by deuterium atoms and the corresponding Ge-D, N-D, and N-D₂ absorption bands are shifted to lower energy. The shifting of frequencies are consistent with the D to H-atom mass ratio factor. A shifting of the bands associated with hydrogen as the nitrogen concentration changes has also been observed.

The films prepared at room temperature show spontaneous atmospheric contamination, which tends to saturate after a few months. Several absorption bands appear in the 2700-3800 cm^{-1} range and at 1400-1650 cm^{-1} . In order to assign those absorption bands, a systematic analysis has been performed using the evolution of the infrared spectra as the atmosphere exposing time increases.

Stress measurements were performed in samples prepared in different deposition conditions. The thermal expansion coefficient and the Young modulus as a function of nitrogen concentration was also measured.

INTRODUÇÃO

1.1) SEMICONDUTORES AMORFOS

O estudo dos materiais amorfos, sob um ponto de vista teórico mais formal como acontece nos materiais cristalinos, não é possível, porque estes não mantêm uma estrutura periódica de longo alcance. Como também, alguma destruição da simetria translacional (ou ordem de longo alcance) incrementa o número de parâmetros necessários para uma satisfatória descrição do sistema. Desta forma, não é possível usar com clareza toda a ferramenta matemática conhecida. No entanto, ele possui uma característica que pode ser aproveitada, conhecida como simetria de curto alcance. O que nos permite pensar que 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 1.1 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 tetraédricais tais como C, Si, Ge, como também as ligas relacionadas.

Existem diferentes métodos de preparação destes filmes, entre eles os mais importantes são :

- a) evaporação,
- b) deposição plasmática,
- c) *Sputtering*
- d) CVD (Chemical vapor deposition).

O caso do *Sputtering*, pode ser, por sua vez, subdivido de acordo com o tipo de plasma empregado, isto é : i) *dc-sputtering*, ii) *rf (rádio-freqüência)-sputtering*,

ou iii) *reactive sputtering*. Nesta tese foram crescidas amostras numa mistura das duas últimas, conhecido como *rf-reactive sputtering* (no capítulo seguinte será abordado o tema).

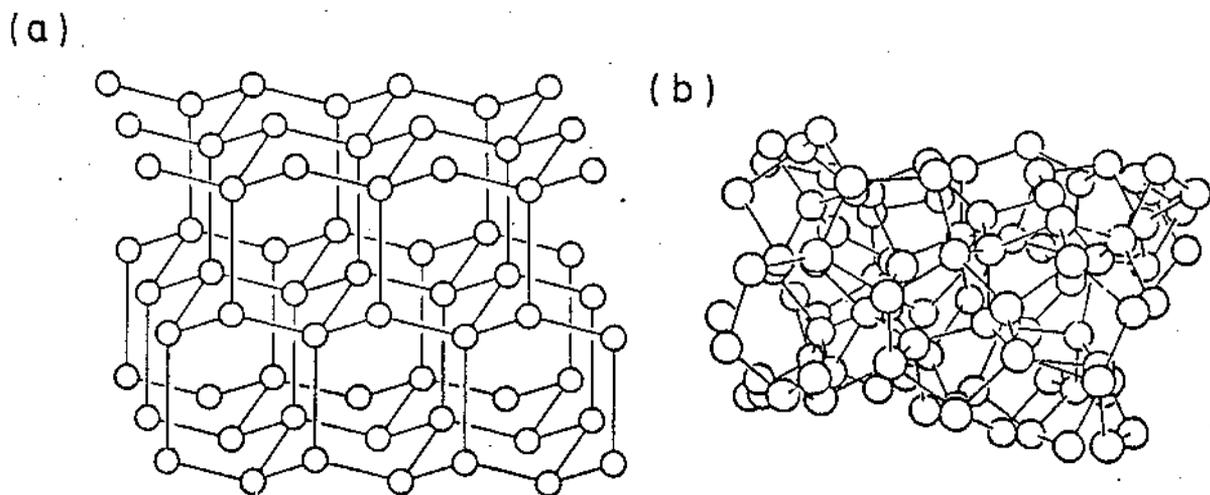


Figura 1.1 Representação esquemática de um semiconductor a) cristalino, b) amorfo.

Dentro das novas tendências de pesquisa sobre semicondutores amorfos, ligas amorfas baseadas em Si, tais como a-SiGe:H, a-SiN_x:H e a-SiC_x:H, têm conseguido maior destaque como materiais promissores para diversos dispositivos fotoeletrônicos. Dentro do campo das células solares, é necessário o desenvolvimento de materiais com banda proibida óptica apropriada para uma melhor utilização da radiação solar. Uma das formas de se obter células solares de alta eficiência, como as do tipo Tandem, é desenvolver camadas inferiores altamente fotosensitivas de materiais com banda proibida óptica menores que 1.5 eV., sendo que vários trabalhos têm sido feitos sobre a-SiGe:H. A idéia básica para designar os materiais com banda proibida estreita é reduzir a banda proibida óptica (1.75eV) do a-Si:H, por meio da introdução de outros elementos tais como Ge, e Sn, isto é, a banda proibida do a-Si:H pode ser reduzida por introdução de ligações químicas fracas tais como Si-Ge ou Si-Sn dentro da rede do Si.

Outra maneira de se obter novos materiais está baseada no a-Ge ($E_g = 0.75$ eV). Neste caminho têm sido introduzido H, e N, para procurar boas propriedades optoeletrônicas e conseguir aumentar a banda proibida óptica [3]. Vários estudos

têm sido realizados com o objetivo de melhorar as propriedades ópticas e eletrônicas destes filmes através da utilização de hidrogênio para passivar as ligações pendentes [3-5]. Além disso, dependendo da concentração de nitrogênio nas ligas, a banda proibida pode ser variada de, aproximadamente, 1eV a 3.5 eV [1-7]. Com esta característica, várias aplicações são potencialmente possíveis : i) Materiais com alto teor de nitrogênio ($a\text{-GeN}_x$), como camadas isolantes para transistores de efeito de campo [3], ii) Camada ativa em dispositivos eletrônicos, iii) Camada antirefletora em células solares, detectores, etc. Também pode ser utilizado na obtenção de efeitos de dopagem, por meio da incorporação de pequenas quantidades de nitrogênio em materiais de $a\text{-Ge:H}$ [4].

As propriedades e estrutura das ligas de $a\text{-GeN}_x\text{:H}$ não são muito diferentes das ligas de $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ (ligas amorfas mais estudadas), o que possibilita uma comparação com este material. Na forma estequiométrica, os nitreto de germânio são da forma Ge_3N_4 , de estrutura hexagonal, e uma banda proibida óptica em torno de 3.5 eV. Alguns estudos têm sido realizados sobre este material [1-4,6-8], mas precisa-se de maior investigação no sentido de se aprofundar o conhecimento das propriedades e características dos nitretos de germânio amorfo hidrogenados ($a\text{-GeN}_x\text{:H}$).

1.2) OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é um estudo das propriedades estruturais dos nitretos de germânio amorfo hidrogenados ($a\text{-GeN}_x\text{:H}$) não estequiométricos, preparados pela técnica de *rf-reactive sputtering*. Este estudo é realizado principalmente utilizando-se espectroscopia por transmissão no infravermelho, para determinar as ligações presentes neste material. Além disso, alguns estudos das propriedades optoeletrônicas e termomecânicas dos filmes foram realizados com o objetivo de conhecer e analisar melhor suas características.

Os resultados e características obtidas na realização do trabalho serão apresentados nos capítulos seguintes. No capítulo 2, será descrita a técnica utilizada para o crescimento dos filmes, como também uma breve descrição das técnicas utilizadas na caracterização. No capítulo 3, abordaremos os resultados obtidos com a Espectroscopia UV-Visível-NIR para obtenção dos parâmetros ópticos. Também será abordado sua dependência com os principais parâmetros de deposição. No

capítulo 4, será mostrado e discutido os resultados obtidos da Espectroscopia por Transmissão no Infravermelho. Como também a dependência com os parâmetros de deposição, e os efeitos na estrutura destes. Além disso, mostraremos alguns resultados obtidos das propriedades mecânicas com alguns parâmetros de deposição. No capítulo 5, daremos as conclusões e perspectivas referentes ao trabalho. E finalmente, um apêndice sobre a Espectroscopia Infravermelha nos semicondutores amorfos.

PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Como foi mencionado no objetivo do trabalho da tese, foram preparados vários tipos de ligas de germânio-nitrogênio hidrogenadas ou deuteradas. A técnica de crescimento das amostras foi : *rf-reactive sputtering*.

Os filmes preparados são tipicamente da ordem de uma *micra* e foram depositados em :

- i) substratos de vidro *Corning 7059* para as caracterizações optoeletrônicas (banda proibida, índice de refração, coeficiente de absorção, entre outros);
- ii) substratos de silício monocristalino polido em ambas as faces para o estudo dos espectros de transmissão no infravermelho (dimensões de 1 cm x 2 cm), e caracterização das propriedades mecânicas (dimensões de 3 mm x 2.5 cm).

A seguir será mostrada uma breve descrição da técnica de crescimento e as técnicas de caracterização utilizadas nos filmes.

2.1.1) *Rf-Reactive Sputtering*

Sputtering 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 usa-se uma fonte de rádio-freqüência). 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.

O método de *rf-sputtering* pode ser usado para depositar tanto filmes condutores quanto isolantes, pois a 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. Uma importante característica da técnica de *sputtering* pode ser utilizada, isto é, além do gás *sputtering* (Ar) pode-se adicionar outros gases, tais como H_2 , N_2 , etc. Estes gases adicionais podem reagir quimicamente com os átomos ejetados do alvo e eventualmente serem incorporados no processo de crescimento dos filmes semicondutores. Esta variação da *sputter-deposition* é portanto conhecida como *reactive sputtering* e é usada, por exemplo, na deposição de silício amorfo usando átomos de hidrogênio para passivar os defeitos da rede, ou na incorporação de fósforo ou boro no material na forma de dopagem substitucional [9].

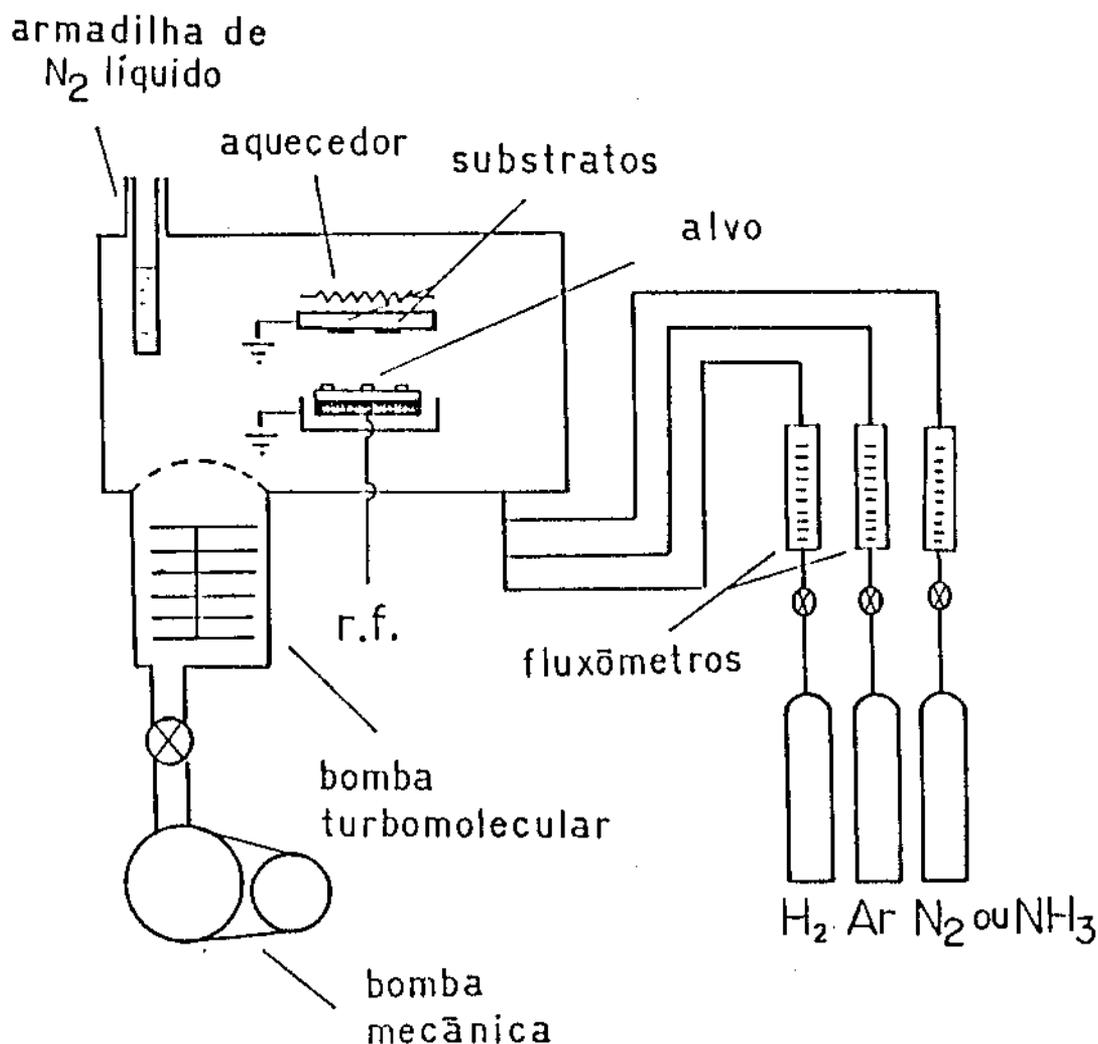


Figura 2.1 Representação esquemática do sistema de *rf-sputtering*, usado no crescimento dos filmes.

Um diagrama esquemático do sistema de *rf-sputtering* utilizado é mostrado na figura 2.1. É utilizada uma fonte de rádio-freqüência de 13.56 Mhz.; distância entre os eletrodos de aprox. 4cm. 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). Como alvo foi utilizado 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).

No crescimento de filmes finos por *rf-reactive 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 com 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.

Cada um destes parâmetros influencia de maneira diferente, com maior ou menor intensidade, tanto nas propriedades ópticas como nas estruturais dos filmes. Estas influências serão analisadas nos capítulos posteriores, para alguns dos parâmetros acima mencionados.

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.2.1) Espectroscopia Visível-UV

As medidas de Transmissão no Visível foram feitas nos filmes crescidos em substratos de vidro *Corning 7059*. Utilizou-se um espectrofotômetro UV-VIS-NIR da Perkim-Elmer modelo Lambda-9 do Laboratório de Espectrofotometria do IFGW-Unicamp, para a obtenção dos espectros. A faixa normalmente utilizada na Transmissão no Visível foi da ordem de 300 a 2500 nm de comprimento de onda. A figura 2.2 mostra um espectro de transmissão no Visível típico de um filme de Nitreto de Germânio amorfo Hidrogenado com banda proibida óptica de 2 eV.

Os dados obtidos da Transmissão no Visível são processados usando o método proposto por Swanepoel [10], para a determinação da espessura (d), índice de refração (n), e coeficiente de absorção (α). Depois de obtidos estes dados, se faz um gráfico da $\sqrt{(n\alpha E)}$ versus E para determinar a banda proibida óptica baseada no modelo de Tauc [11], como mostra a figura 2.3.

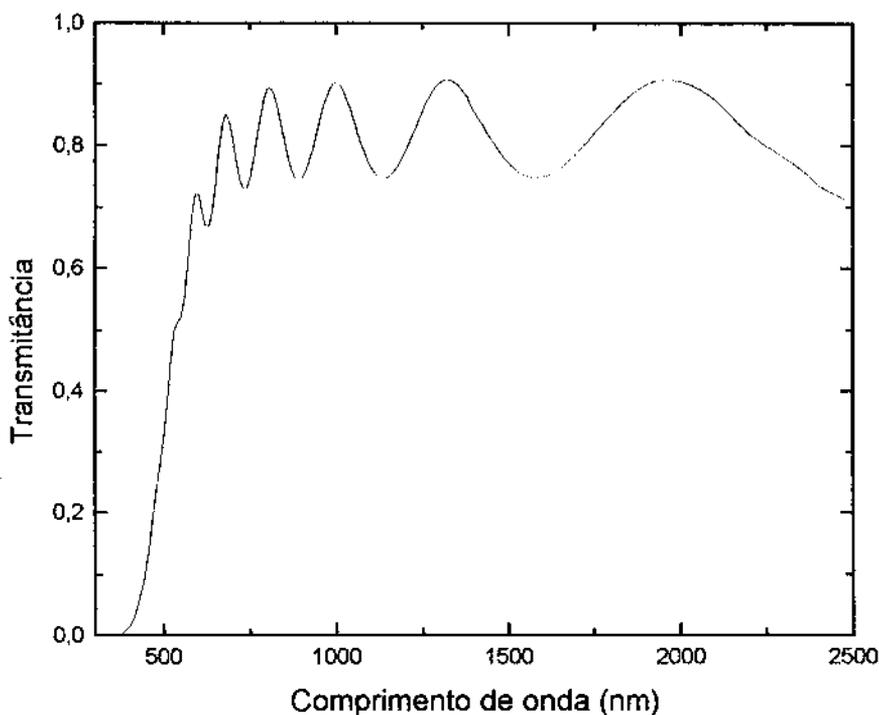


Figura 2.2 Representação esquemática de um espectro de transmitância no Visível típico do a-GeN_x:H.

O gráfico 2.3 representa uma maneira diferente de apresentação das medidas de absorção ópticas nos semicondutores amorfos. 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 2.4. Assim o E_g pode ser definido somente em termos de uma extrapolação das bandas. Aproveitando esta aproximação, Tauc et al.[11] introduziu um modelo simples para a banda proibida (considerando o comportamento das bandas do tipo parabólica). Deste modelo,

podemos obter a seguinte relação [12]:

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

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 porção linear do gráfico de Tauc para a absorção zero (figura 2.3). 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 $\leq 10^3 \text{ cm}^{-1}$, e b) E_{tauc} para filmes finos podem ser obtidos somente sobre a base de medidas de Transmissão.

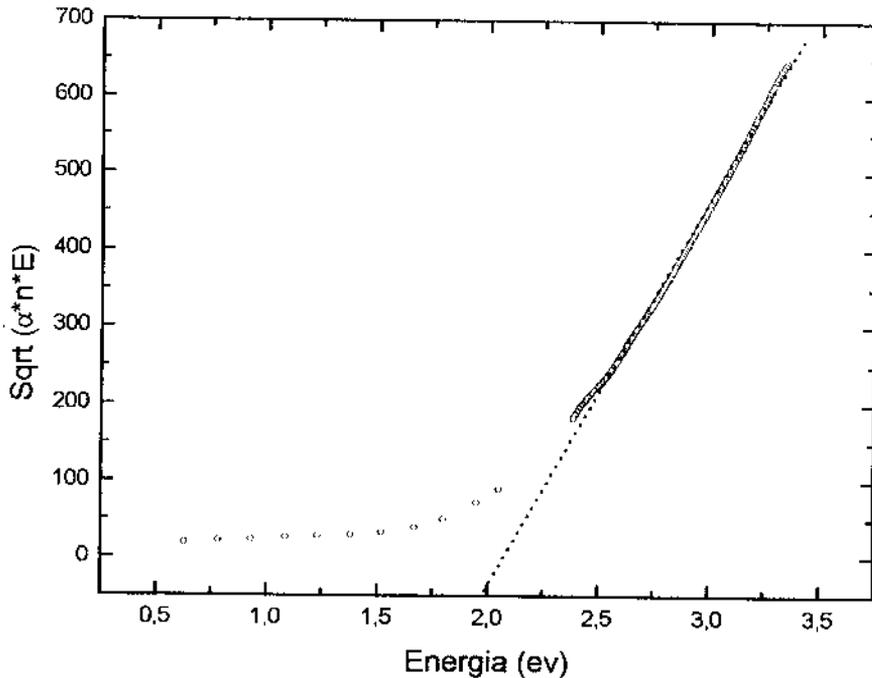


Figura 2.3 Representação esquemática da função $\sqrt{(\alpha n E)}$ vs. E para a determinação da banda proibida baseada no modelo de Tauc.

Outro parâmetro importante que pode ser extraído destas equações é o chamado B de Tauc. Este parâmetro nos permite obter informação a respeito da

distribuição de estados ao redor da borda de absorção em semicondutores amorfos. Bons materiais são caracterizados por um valor de B grande e pequenos valores de energia de Urbach [27]. 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.

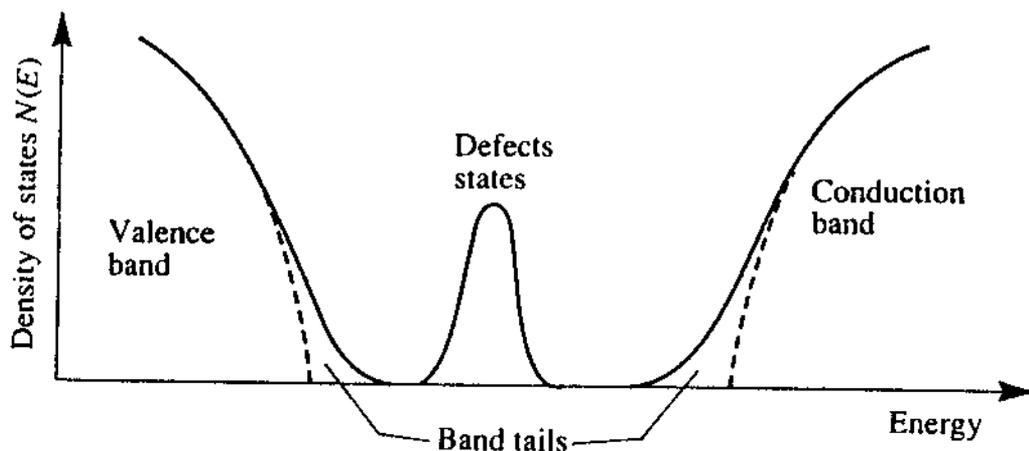


Figura 2.4 Representação esquemática da banda proibida óptica de um semicondutor amorfo.

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 até achar uma correlação entre o E_{tauc} e o E_{04} para o a-Si:H [12-13].

2.2.2) Espectroscopia Infravermelho

Esta técnica foi a ferramenta principal no desenvolvimento da presente tese. A espectroscopia, de uma ou outra forma, envolve muitas técnicas de análise física.

Dos métodos espectroscópicos, a espectroscopia por 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.

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 de enlace entre os átomos (ou de fato, vizinho não ligado) produz notável deslocamento no padrão de absorção infravermelha, que nos dá informação valiosa da vizinhança, etc (uma descrição é apresentada no apêndice).

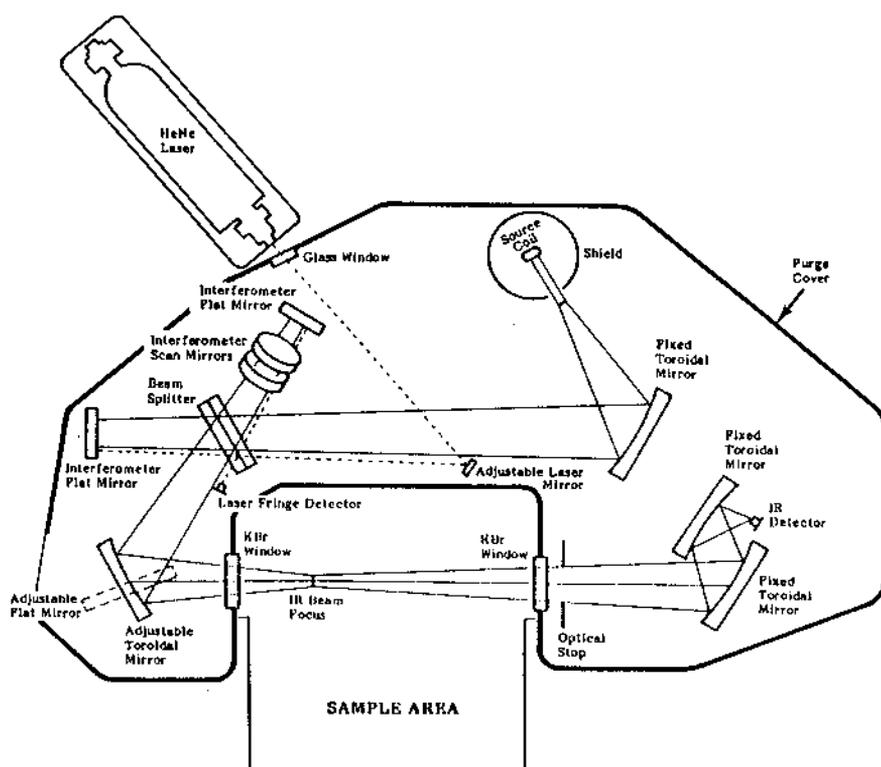


Figura 2.5 Representação esquemática do espectrofotômetro FTIR utilizado modelo FT-1600 da *Perkim-Elmer*.

Os espectros de transmissão no infravermelho foram obtidos dos filmes crescidos sobre os substratos de Silício normalmente na faixa de número de onda entre 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . Utilizou-se um espectrofotômetro de Transformada de Fourier da Perkim-Elmer modelo FT-1600 (mostrado na figura 2.5), do Laboratório de Espectroscopia Infravermelho do Instituto de Química da Unicamp. Nas

medições até 2000 cm^{-1} , foi utilizado um espectrofotômetro Bio-Rad FTS-40 do Laboratório de Microeletrônica-USP.

A seguir será mostrada uma breve descrição da instrumentação utilizada, e da análise quantitativa para determinação da quantidade presente dos elementos na amostra :

a) Espectrofotômetro

O Espectrofotômetro, é um instrumento que permite o desmembramento da radiação policromática, por meios dispersivos (rede ou prisma) ou não dispersivos (interferômetros), permitindo determinar a intensidade da radiação nos diferentes comprimentos de onda através da obtenção do espectro, isto é, fornecendo a razão, ou uma função da razão, do poder da radiação de dois feixes em função do comprimento de onda espectral [14].

Nos equipamentos mais modernos, a automatização para a análise e obtenção dos resultados experimentais têm provocado um considerável aumento da parte eletrônica, sendo que os espectrofotômetros são divididos em três grandes partes: a unidade óptica, o console (onde estão os mecanismos de automatização de obtenção dos espectros) e a estação de trabalho (registro, arquivos e análise dos espectros). Além disso, foi desenvolvido um grande número de acessórios que permitem expandir o equipamento de várias maneiras e para várias utilidades.

Os espectrofotômetros por transformadas de Fourier são hoje fundamentalmente compostos de duas unidades básicas: o módulo óptico, que contém a óptica, e os controles eletrônicos dos sinais, que processam rapidamente as transformadas de Fourier. Ele contém microprocessadores que permitem os diferentes cálculos, onde a transformada de Fourier é a técnica matemática utilizada, que permite converter os dados obtidos no interferômetro, para frequências individuais (amplitude do sinal versus tempo), em dados que permitem apresentar o espectro na forma familiar de intensidade versus frequência (número de onda).

No espectrofotômetro não dispersivo (ou por transformada de Fourier), a radiação total entra na célula de interferência, passa pela amostra e vai ao detector. Estes aparelhos podem operar com uma resolução de 0.1 a 0.03cm^{-1} .

a.1) Espectrofotômetro por transformada de Fourier (FTIR).

Este método é o mais comumente usado e o menos custoso. O

espectrofotômetro por transformada de Fourier (FTIR), tem essa denominação porque a radiação é analisada com auxílio de um interferômetro. Com o advento dos métodos de *Fast Fourier Transform* (Transformada de Fourier rápida), em conjunto com os esquemas de detecção interferométrica, nos últimos 15 anos, houve um melhoramento drástico na resolução, sensibilidade, e quantificação. Também foi possível, a partir de apenas um equipamento, trabalhar na faixa de números de ondas que vão de ~ 25000 a 10 cm^{-1} [14]. Este equipamento é constituído principalmente de uma fonte, um interferômetro, o compartimento da amostra e de um detector como é mostrado na figura 2.5 para o modelo FT-1600 da Perkin Elmer. Os conceitos fundamentais utilizados neste método são:

i) Interferômetro- O Interferômetro utilizado neste tipo de equipamento foi construído pela primeira vez em 1897, por A. Michelson. É o instrumento utilizado para obter o fenômeno da interferência das ondas de radiação e determinar o seu resultado.

O Interferômetro de Michelson consiste fundamentalmente de dois espelhos (um fixo e um móvel) e de um divisor de feixe de radiação. O divisor de feixe, construído de um fino filme, por exemplo de germânio, depositado sobre uma janela de KBr, transmite 50% para o espelho fixo. Os espelhos, por sua vez, refletem os feixes e estes voltam para o divisor, onde há a combinação das amplitudes das ondas. Se os dois espelhos são equidistantes do divisor, isto é, o retardo óptico é $\delta = 0$, as amplitudes combinam-se construtivamente. Se o espelho move-se a uma distância $\lambda/4$, o feixe emergente será o resultado da soma dos dois feixes fora do plano a 180° , que se recombinam destrutivamente. Assim, uma radiação monocromática incidente sai do sistema como um sinal cosseno cuja amplitude é função da posição do espelho móvel. Se a radiação é policromática (caso do infravermelho), o resultado é a soma de todas as interações construtivas e destrutivas para cada componente. O sinal resultante é um complexo conjunto de amplitudes de radiação dadas em função da distância do espelho móvel (δ).

O feixe de radiação é então enviado pelo conjunto de espelhos à amostra e daí atinge o detector. No caso do espectrômetro infravermelho, simultaneamente a radiação de laser He-Ne atinge o separador de feixe, divide-se, recombina-se da mesma maneira que a radiação infravermelha. Posteriormente, é detectado num segundo detector (detector de laser). Os resultados obtidos são utilizados como referência ou curva de calibração para converter o interferograma via transformada de Fourier, de amplitudes superpostas em frequências. A figura 2.5 mostra,

esquemáticamente, o interferômetro e o movimento do espelho móvel.

A energia que atinge o detector é medida e registrada em função dos movimentos precisos do espelho móvel. Sucessivas varreduras (movimento do espelho do ponto zero ao ponto de máximo deslocamento) e medidas da energia da radiação permitem obter o interferograma. Uma vez conhecendo-se a intensidade em função do retardo óptico $I(\delta)$, pode-se construir o espectro de infravermelho $I(\nu)$ pela técnica matemática da transformada rápida de Fourier [15]. Para se obter um bom espectro é necessário que o interferômetro tenha uma boa estabilidade mecânica, uma fonte estável, reprodutibilidade no movimento do espelho e no sistema de purgação do ar.

ii) Interferograma- É o gráfico que mostra a potência de radiação versus uma função dos diferentes comprimentos dos caminhos percorridos por dois feixes de radiação que passam pelo interferômetro. Matematicamente, é definido como a soma das ondas cosseno de todas as frequências presentes na fonte de radiação, dada por:

$$I(\delta) = \sum_{\nu_1}^{\nu_n} B(\nu_i) \cdot \cos(2\pi \cdot \delta \cdot \nu_i)$$

onde δ é o retardo óptico do espelho, e $B(\nu)$ a intensidade do espectro em função de ν_1 .

O interferograma tem todas as características das bandas de absorção de um espectro obtido num sistema de simples feixes, onde a intensidade é dada em função do tempo. No entanto, para apresentar os dados na forma mais familiar do espectro de absorção, isto é, a intensidade ($B(\nu_1)$) dada em função do número de onda, precisa-se primeiro transformar, por transformadas rápida de Fourier, tanto o espectro de fundo, obtido sem a amostra, como o da amostra, uma vez que:

$$B'(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cdot \cos(2\pi \cdot \nu \cdot \delta) \cdot d\delta$$

A seguir subtrai-se um espectro do outro e obtém-se o espectro na forma

como é visto num espectrofotômetro dispersivo de duplo feixe. A figura 2.6 mostra um exemplo da utilização da técnica para a obtenção do espectro do indeno a partir de um interferograma [15]. O interferograma da fonte é varrido, transformando em espectro por FFT (*Fast Fourier Transform*) e armazenado na memória do computador. Repete-se o processo com a amostra e faz-se a razão entre os dois, obtendo-se o espectro final.

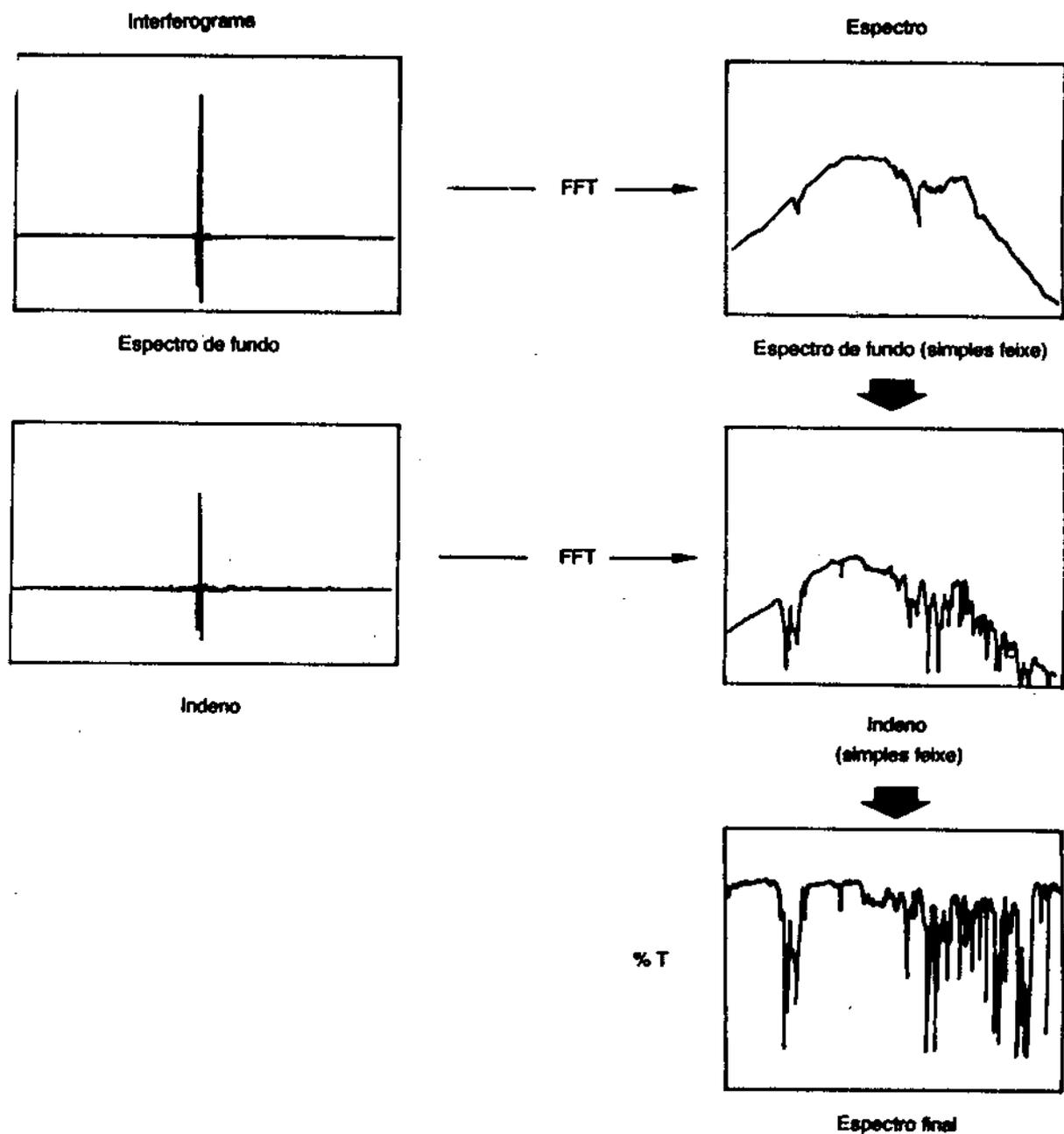


Figura 2.6 Representação esquemática da obtenção de um espectro FTIR para uma amostra de Indeno.

b) 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 o seguinte método.

Na primeira etapa, considera-se uma linha base no espectro de transmissão infravermelha (isto deve-se ao efeito da interferência construtiva das faces paralelas do filme, como na figura 2.2 do Visível), como mostra a figura 2.7. Depois processa-se os dados na obtenção do coeficiente de absorção (α) como função do número de onda, mostrado na figura 2.8 (considera-se decaimento exponencial da transmissão quando atravessa a amostra).

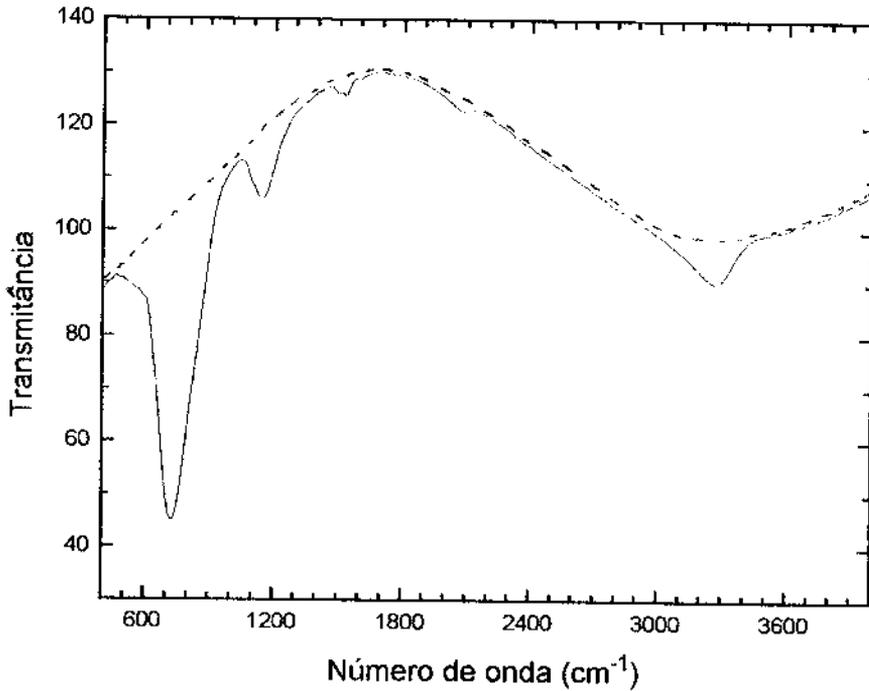


Figura 2.7 Espectro infravermelho típico do nitreto de germânio amorfo hidrogenado, considerando uma linha base (curva tracejada).

Na determinação da concentração, usa-se normalmente uma expressão [16] 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 :

$$C_X(\omega) = A \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$$

onde C_X é o número das ligações presentes na banda de absorção centrada em ω_0 do material em estudo; "A" 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 [17], No entanto, precisa-se de uma calibração externa para obter uma melhor quantificação, que normalmente é realizada com medidas de reação nuclear, entre outras.

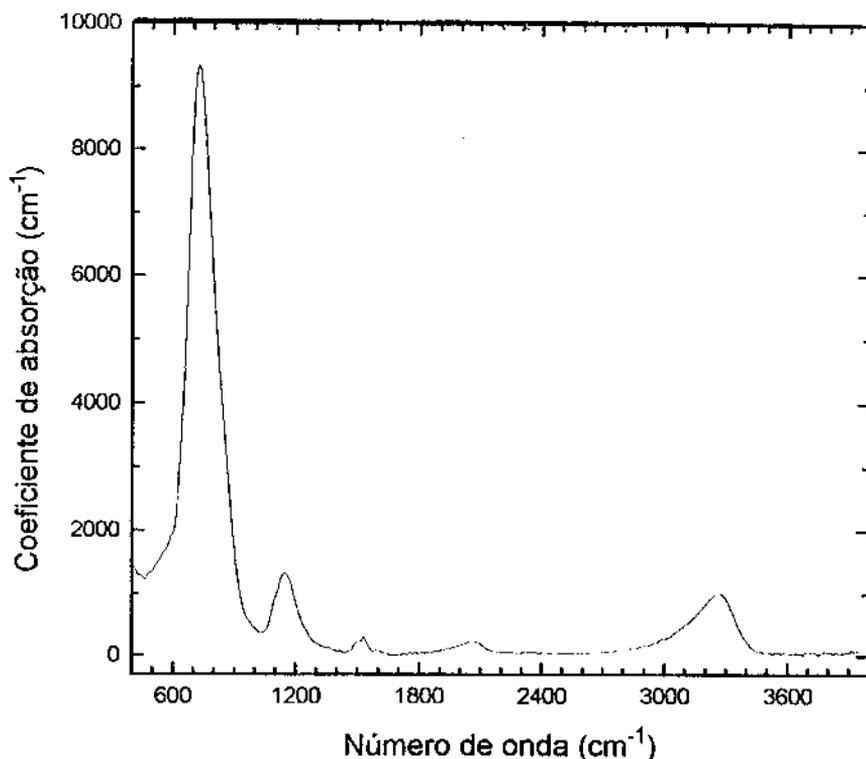


Figura 2.8 Gráfico do coeficiente de absorção versus o número de onda típica do nitreto de germânio amorfo hidrogenado.

Na obtenção do valor da integral da equação, calcula-se a área integrada da banda de absorção da curva na figura 2.8, onde os valores do coeficiente de absorção são divididos para cada valor do número de onda.

No que se refere à determinação da quantidade de nitrogênio presente no nosso material, utilizamos o seguinte valor para "A" :

$$A = 6.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$$

que foi obtido para materiais de $a:\text{GeN}_x$ no nosso grupo [4]. Representa o melhor valor para condições de preparação não muito diferentes do nosso material, permitindo nos obter uma boa aproximação da quantidade de nitrogênio presente. Acreditamos que a incorporação do hidrogênio não afeta em maior grau este valor. Com respeito à determinação do hidrogênio presente, não temos um valor apropriado para "A", que possa ser usado (pois na literatura este valor varia muito).

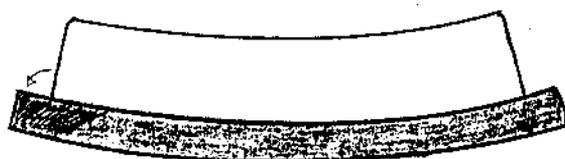
2.2.3) Medidas de *Stress*

O *stress* pode ser devido a efeitos térmicos ou ao processo de crescimento dos filmes finos. O *stress* devido a processos térmicos é conhecido e muitas vezes determinado. Mas a origem do *stress* devido ao crescimento de filmes finos fora do equilíbrio não é bem conhecida. Vários modelos têm sido propostos para explicar o desenvolvimento do *stress* durante o crescimento, mas maiores informações estruturais são necessárias concernente ao crescimento dos filmes, antes de que alguns destes modelos possam ser sustentados [18].

O *stress* nos filmes finos sobre substratos é devido a 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 é entendido e calculado. Mas *stress* desenvolvido durante o crescimento dos filmes, não é entendido até agora. 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 causem mudanças volumétricas no filme, resultem 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 da

curvatura do substrato.

O *stress* pode ser denominado de acordo com a curvatura do sistema filme/substrato, isto é, na forma de : 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 2.9. *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 com a estrutura do filme preparado, onde o tipo e magnitude deste é dependente das condições de preparação, substrato, etc.



(a)



(b)

Figura 2.9 Gráfico representativo dos tipos de *stress* normalmente observados nos filmes finos.

Em nosso trabalho realizamos várias medidas de *stress* nos filmes de nitreto de germânio. Utilizamos para isto duas técnicas:

1) Utilizando um profilômetro (marca DEKTAK) obtivemos 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 o raio de curvatura podemos calcular o *stress*,

σ , segundo a equação:

$$\sigma = \left[\frac{E}{6(1-\nu)} \right] \frac{t^2}{dR} \quad (1)$$

Onde E e ν são o módulo de Young e a Razão de Poisson do substrato, respectivamente, t e d são as espessuras do substrato e do filme, respectivamente, e R o raio de curvatura do conjunto filme/substrato.

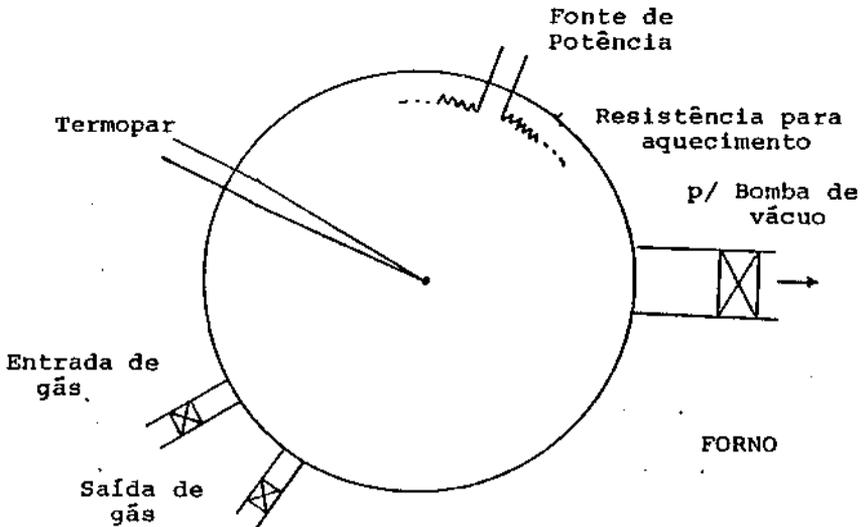
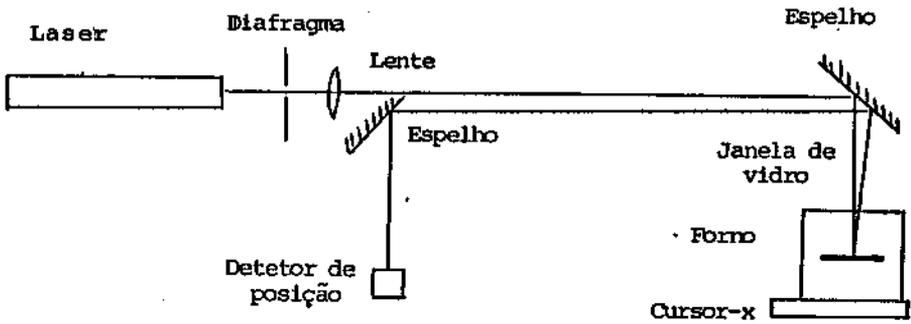


Figura 2.10 Representação esquemática do equipamento utilizado para medidas de *stress* usando um *laser*.

2) Outra maneira usada para calcular o raio de curvatura, e conseqüentemente o valor do *stress*, foi utilizar a deflexão de um feixe de laser em função da posição de incidência do feixe na amostra (figura 2.10). Neste tipo de medida, o raio de curvatura é calculado pela expressão abaixo que envolve a geometria do sistema :

$$R=2 l \frac{Dx}{Dd} \quad (2)$$

onde *l* é a distância percorrida pelo feixe desde a amostra até o detector (estamos utilizando uma célula solar como detector), *Dx* é a variação do ponto de incidência do feixe na amostra e *Dd* é a variação respectiva no detector.

Percorrendo todo o filme, obtemos para cada posição da amostra uma correspondente posição no detector. Fazendo o gráfico de *d* vs. *x*, obtém-se uma reta cujo coeficiente angular, *a*, será igual a $2 l / R$, portanto $1 / R = a / 2l$ que é o valor da curvatura da amostra. Este procedimento foi utilizado em algumas amostras mostrando uma ótima concordância com o primeiro método (utilizando o perfilômetro).

Ao método do laser, foi adicionado um pequeno forno (figura 2.10b) (onde são colocadas as amostras), a fim de obter a dependência da curvatura do sistema filme/substrato como uma função da temperatura. Determinado a curvatura para filmes crescidos em dois diferentes substratos (nosso caso usa-se Si e Ge), podemos obter os valores de α_f e $[E / (1 - \nu)]_f$ do filme, resolvendo o sistema de equações gerado pela relação [10]:

$$\frac{d(1/R)}{dT} = 6 \left[\frac{E}{(1-\nu)} \right]_f \left[\frac{(1-\nu)}{E} \right]_s \frac{(d)}{(t^2)} (\alpha_f - \alpha_s)$$

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 módulo biaxial do substrato.

PROPRIEDADES ÓPTICAS

Vários parâmetros de preparação dos filmes foram investigados com a finalidade de entender os efeitos das condições de preparação na estrutura dos filmes. Algumas propriedades ópticas foram determinadas com o objetivo de obter maiores informações sobre os filmes estudados. Entre os parâmetros determinados estão: banda proibida, E_{tauc} (pelo método de Tauc), e a constante B (da expressão de Tauc); a energia para a qual o coeficiente de absorção é 10^{+4} cm^{-1} , E_{04} (outra maneira de identificar a largura da banda proibida); o índice de refração, n ; e a espessura das amostras, d .

Os parâmetros de deposição que mais influenciaram nas propriedades ópticas e estruturais foram a temperatura de deposição e a potência de plasma. A variação na concentração de argônio na câmara não provocou diferenças tão marcantes quanto esperávamos.

A seguir, apresentamos os resultados das propriedades ópticas obtidas com a variação dos parâmetros de deposição.

3.1 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE DEPOSIÇÃO

A tabela 1, mostra uma série de amostras preparadas sobre as mesmas condições exceto pela variação na temperatura de deposição. Observa-se que na faixa de temperatura estudada (faixa típica de preparação de semicondutores amorfos) a banda proibida (de Tauc) variou entre 1.18 eV e 1.82 eV. As variações na banda proibida estão relacionadas principalmente com a concentração de nitrogênio [3,6,8], mas a concentração de hidrogênio também exerce um pequeno efeito.

Na figura 3.1, apresentamos a variação de E_g de Tauc como função da temperatura de deposição do substrato. Na figura observa-se que apesar de se verificar um comportamento não monotônico, ocorre um aumento na banda proibida com a diminuição da temperatura. Este aumento deve estar relacionado com um

respectivo aumento na concentração de nitrogênio. Nas curvas do coeficiente de absorção versus o número de onda (figura 4.11) desta série de amostras observa-se um aumento na área da banda atribuída à vibração Ge-N, quando é diminuída a temperatura de deposição, indicando um aumento na concentração do nitrogênio ligado. As oscilações observadas deve-se às alterações na concentração de hidrogênio, ou a imprecisões nas medidas, ou mesmo na preparação das amostras. Um estudo envolvendo mais amostras poderia esclarecer melhor este problema.

Amostra	Temp (°C)	E_g de Tauc (ev)	E_{04} (ev)	$B^{1/2}$	índice (n)	espessura (d) (μm)
83	R.T.	1.82	2.3	302	1.98	1.63
107	100	1.62	2.02	337	2.06	1.62
110	125	1.5	1.8	373	2.12	1.68
114	150	1.34	1.69	378	2.24	1.98
75	220	1.18	1.32	611	3.43	0.76
85	300	1.22	1.36	567	3.19	0.92

Tabela 1.- Propriedades ópticas de filmes de Nitreto de Germânio Amorfo Hidrogenado ($a\text{-GeN}_x\text{:H}$), crescidas por *rf-sputtering*, em atmosferas de $\text{Ar}+\text{NH}_3$, mantendo fixo: Bias = 750 V, Pressão Total = $14,7 \times 10^{-3}$ mbar, e a Pressão de NH_3 = $6,9 \times 10^{-3}$ mbar.

Amostras com banda proibida pequena (baixa concentração de nitrogênio) possuem índice de refração elevado, tendendo ao índice do próprio germânio amorfo (em torno de 4). Quando a banda proibida aumenta devido principalmente à maior incorporação de nitrogênio nas amostras, o índice de refração baixa para valores em torno de 2.0, próximo ao valor do nitreto de germânio estequiométrico.

O valor de B é muitas vezes indicativo da qualidade do material. Quanto maior seu valor, melhor o material. Esta regra nem sempre é válida. Julgando por este argumento, a incorporação de nitrogênio na amostra tenderia a criar mais defeitos. Foi observado que filmes com concentração próxima ao estequiométrico possui um valor de B maior do que os não-estequiométricos [6]. Isto é, uma indicação de que realmente a estrutura dos não-estequiométricos possui mais

defeitos. O que já era esperado, uma vez que germânio amorfo puro (cuja estrutura de curto alcance é do tipo do diamante) e nitreto de germânio amorfo (hexagonal) possuem estruturas completamente diferentes. As concentrações intermediárias devem então mostrar uma transição entre estas estruturas. Desta forma, nesta série de amostras podemos supor que o decaimento do valor de B deve estar ligado ao incremento da porosidade do material (foi observado que amostras crescidas em temperaturas menores ou iguais a 100 °C, sofrem contaminação atmosférica após um tempo em contato com a atmosfera, como será discutido no capítulo seguinte).

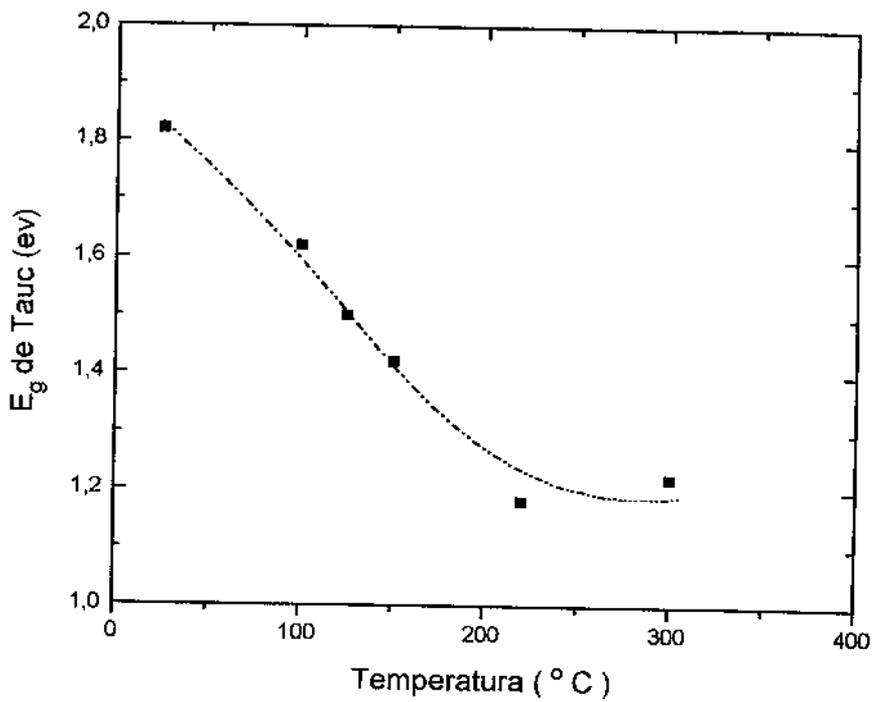


Figura 3.1- Dependência de E_g de Tauc em função da temperatura de deposição.

3.2 EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO BIAS

A variação de potência (representada aqui pela tensão *Bias* utilizada para a preparação das amostras) altera drasticamente a banda proibida das amostra (tabela 2). Variando o *Bias* entre 250 V e 1250 V, a banda proibida variou de 3.03 eV para 1 eV. O índice de refração tem uma variação semelhante ao obtido variando-se a temperatura.

Amostra	Bias	E_g de Tauc (ev)	E_{04} (ev)	$B^{1/2}$	índice (n)	espessura (d) (μm)
113	250	3.03	3.07	532	1.92	0.53
106	300	2.87	2.98	500	1.97	0.32
108	400	2.41	2.7	383	1.97	0.72
112	500	2.08	2.49	338	1.93	1.13
109	600	1.7	2.02	371	2.09	1.13
114	750	1.34	1.69	378	2.24	1.98
111	1000	1.12	1.41	387	3.35	2.68
115	1250	1	1.24	418	2.98	1.83

Tabela 2.- Propriedades ópticas de filmes de Nitreto de Germânio Amorfo Hidrogenado ($a\text{-GeN}_x\text{:H}$), preparados por *rf-sputtering* numa atmosfera de $\text{NH}_3 + \text{Ar}$, mantendo fixo: Pressão Total = 14.7×10^{-3} mbar; $P(\text{NH}_3) = 6.9 \times 10^{-3}$ mbar; Temp. deposição = 150°C .

O aumento da banda proibida nas amostras, como no caso anterior está relacionado principalmente com um aumento na concentração do nitrogênio ligado. No gráfico 4.12 do capítulo seguinte, mostra-se o coeficiente de absorção versus o número de onda desta série de amostras. Pode-se observar que existe um crescimento na área da banda de absorção associada ao Ge-N, indicando que existe um aumento do nitrogênio ligado.

A figura 3.2 mostra esquematicamente como é o comportamento do E_g de Tauc em função do Bias (tensão de autopolarização) aplicado. Pode-se observar um aumento da banda proibida óptica (de Tauc) a medida que diminuimos o bias aplicado tendendo ao valor do nitreto de germânio estequiométrico. No que se refere ao B de Tauc, observa-se um mínimo no seu valor, que provavelmente está relacionado a uma transição de estruturas do tipo germânio (tetragonal) para o tipo de nitreto de germânio (hexagonal).

A tabela 3 mostra outra série de amostras crescidas com a variação no bias aplicado. Esta série de amostras foi crescida usando nitrogênio e hidrogênio ao invés de amônia e um alvo de 2" (em vez de 3") de diâmetro. Observamos que quando variamos a tensão bias de 750 a 1000 V, a banda proibida óptica (de Tauc)

varia de 3.13 a 1.42. Este comportamento é similar ao observado usando amônia (ao invés de nitrogênio-hidrogênio), mas o índice de refração varia muito pouco.

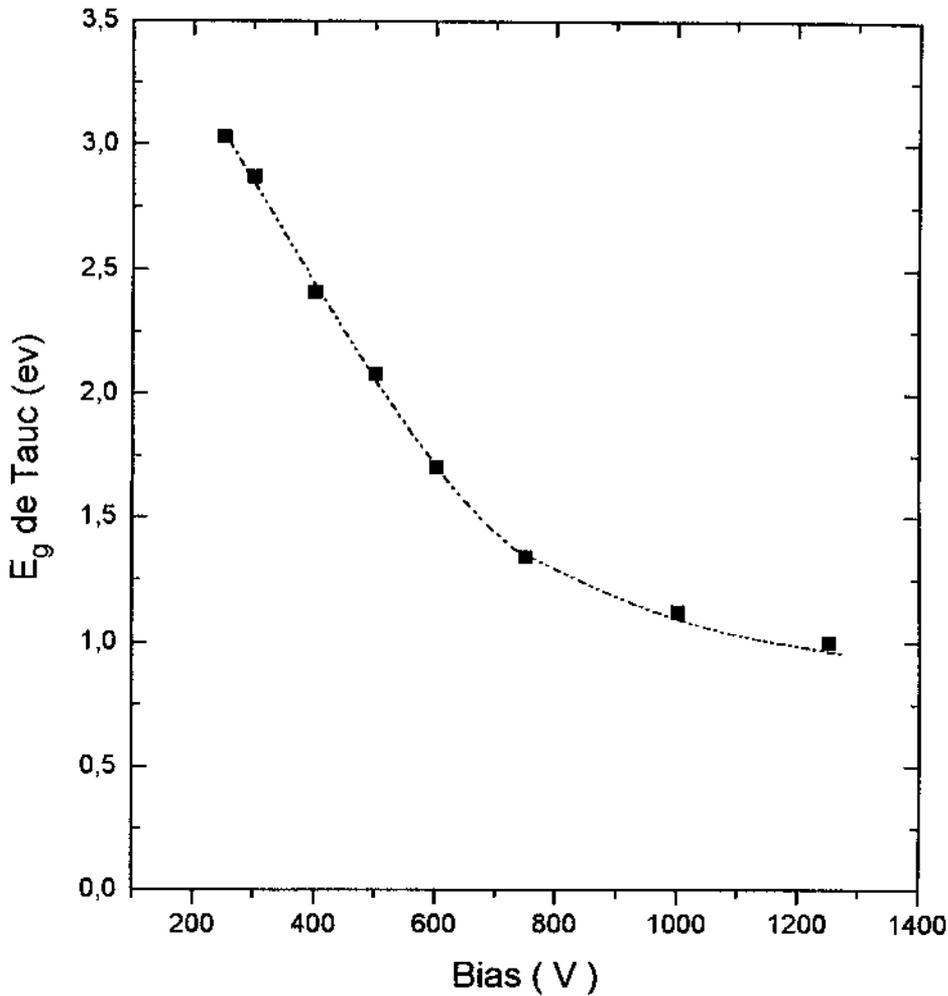


Figura 3.2 Variação do E_g de Tauc como função do Bias aplicado no crescimento das amostras.

Na figura 3.3 mostra-se a variação do E_g de Tauc como função do bias aplicado, pode-se observar um incremento no valor da banda proibida e o parâmetro B ao diminuir a tensão bias. Os valores obtidos com bias de 750 V, nos indicam que o material está mais próximo do nitreto de germânio estequiométrico [3]. Também podemos observar que os valores da banda proibida para o mesmo Bias aplicado são maiores de que os da tabela anterior. Isto indicaria que o uso de um alvo menor (2" ao invés de 3") favoreceria na incorporação de maior quantidade de nitrogênio. Um estudo envolvendo mais amostras ajudará a esclarecer e obter maiores informações

ao respeito.

Amostra	Bias (V)	E_g de Tauc (ev)	E_{04} (ev)	B1/2	índice (n)	espessura (d) (μm)
82	750	3.13	3.3	616	1.7	0.62
80	1000	2.26	2.75	311	1.72	1.2
81	1500	1.42	2.16	316	1.86	1.99

Tabela 3.- Propriedades ópticas de filmes de Nitreto de Germânio Amorfo Hidrogênado ($a\text{-GeN}_x\text{:H}$), preparadas por *rf-sputtering* numa atmosfera de $\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{Ar}$, mantendo fixo: Pressão total = 13.1×10^{-3} mbar, $P(\text{N}_2) = 6.2 \times 10^{-3}$ mbar; $P(\text{H}_2) = 2.3 \times 10^{-3}$ mbar; temp. de deposição = R.T.

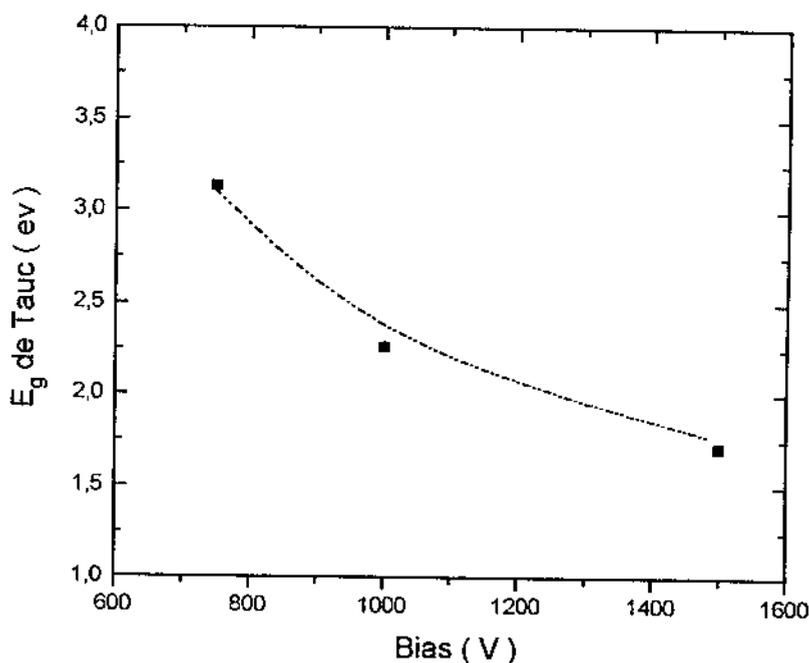


Figura 3.3 Variação do E_g de Tauc como função do Bias aplicado no crescimento das amostras, utilizando um alvo de Ge de 2" ..

3.3 EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DA PRESSÃO RELATIVA DO Ar.

A variação na relação entre a pressão de argônio e a pressão total (argônio +

nitrogênio + hidrogênio) (tabela 3) provocou poucas variações nas propriedades ópticas dos filmes, comparadas àquelas observadas com os parâmetros anteriormente mostrados. Entretanto a faixa investigada não foi suficientemente ampla para uma análise melhor.

Amostra	$P_{Ar}/P_{tot.}$ (%)	E_g de Tauc (ev)	E_{04} (ev)	$B1/2$	índice (n)	espessura (d) (μm)
89 gn	40	1.72	2.13	341	2.03	2.79
91 gn	31	1.75	2.14	359	2.13	2.29
93 gn	20	1.79	2.14	380	2.16	1.88

Tabela 4.- Propriedades ópticas de filmes de Nitreto de Germânio Amorfo Hidrogenado ($a-GeN_x:H$), preparados por *rf-sputtering* numa atmosfera de $N_2 + H_2 + Ar$ mantendo fixos todos os parâmetros de deposição exceto a Pressão relativa do Argônio

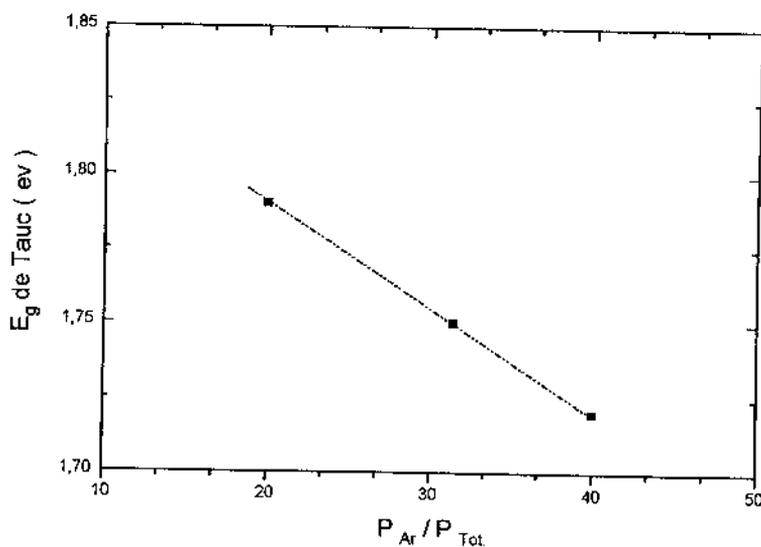


Figura 3.4 Variação do E_g de Tauc como função da pressão relativa de Ar presente na câmara.

Várias outras amostras foram preparadas em condições muito específicas com o objetivo de encontrar variações estruturais nos filmes. Entretanto, quase todas elas apresentaram características semelhantes às apresentadas nas tabelas 1 a 4. Neste trabalho, os filmes apresentados a seguir, foram preparados em condições muito parecidas com as observadas nas tabelas acima. As diferenças estruturais serão abordadas no capítulo 4.

Não foi possível obter filmes com conteúdo de nitrogênio que atinga a composição do estequiométrico (57%). Estes filmes dão banda proibida em torno de 3.5 eV [6]. Mesmo utilizando apenas nitrogênio e hidrogênio como gases dentro da câmara (sem usar argônio), este valor ficou em torno de 3.37 eV. Provavelmente outros fatores devem influir significativamente para isto. Um destes parâmetros pode ser a própria geometria do sistema. Neste ponto, a distância entre os eletrodos seria o parâmetro mais importante. Neste estudo, todos os filmes foram preparados com uma distância fixa entre os eletrodos de cerca de 4.5 cm.

O uso de amônia no lugar da mistura nitrogênio + hidrogênio altera um pouco os resultados, mas o comportamento quando alteradas as condições de preparação são muito semelhantes. Nas amostras para o estudo de infravermelho, evitamos o uso de amônia pois com ele seria impossível substituir o hidrogênio por deutério.

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

O estudo das propriedades estruturais foi o principal objetivo no plano de pesquisa da tese. Existem várias técnicas de análises das propriedades estruturais de filmes amorfos. Eles se complementam, uma vez que é impossível através de uma única técnica determinar completamente a estrutura dos materiais. Nosso estudo é restringido basicamente à determinação das ligações observadas em nossos filmes. Estudamos também algumas propriedades termomecânicas como suporte para o estudo sobre a estrutura do material, também com o objetivo de determinar algumas de suas propriedades que ainda não foram reportadas na literatura científica.

Para a determinação do tipo de ligação nos filmes utilizamos como ferramenta básica a transmissão no infravermelho. Para o estudo das propriedades mecânicas estudamos basicamente o *stress* mecânico (intrínseco).

4.1) Espectro Infravermelho

Como principal técnica de caracterização das amostras utilizamos a transmissão no infravermelho na faixa de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} (em alguns casos a faixa foi até 200 cm^{-1}). Esta técnica permite obter muitas informações com relação aos elementos presentes na amostra e à forma pela qual estão ligados. Podemos assim conhecer melhor a estrutura do material. Além dos elementos de formação do material também podemos obter informações sobre contaminações durante ou após a preparação dos filmes.

No crescimento de filmes finos pela técnica de *rf-reactive sputtering* tem-se muitos parâmetros que de uma forma ou de outra influenciam nas propriedades do material em estudo. Dependendo das condições de preparação das amostras obtemos vários padrões de infravermelho. Desta forma, não temos apenas um material a ser analisado mas uma série deles caracterizados pelo mesmo título (nitreto de germânio amorfo hidrogenado), mas que são estruturalmente diferentes.

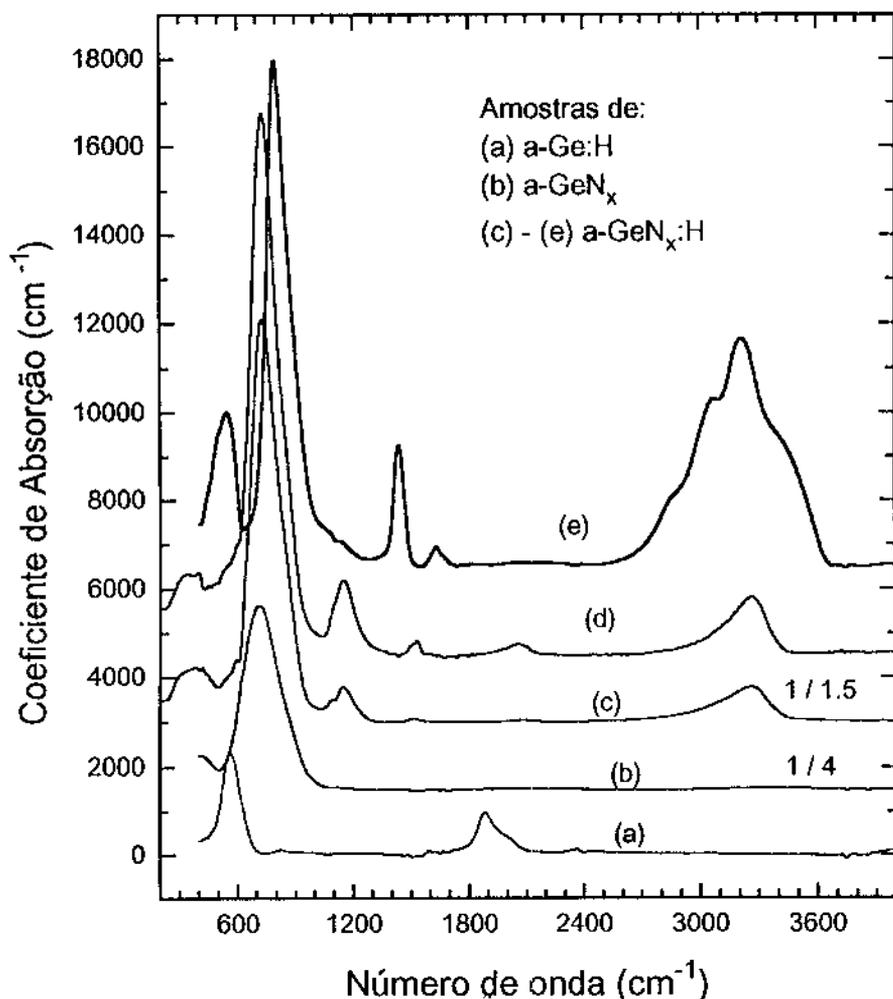


Figura 4.1 Gráfico do coeficiente de absorção versus o número de onda de diferentes tipos de amostras : a) a-Ge:H, b) a-GeN_x, c) ao e) a-GeN_x:H.

Na figura 4.1, mostramos o coeficiente de absorção versus número de onda de espectros infravermelho para diferentes tipos de amostras. Podemos observar que algumas tem muitas bandas de absorção, o que impossibilita uma melhor definição na designação da vibração à qual esta corresponde. Desta forma, para resolver este problema decidiu-se trabalhar com a seguinte metodologia :

a) Simplificação dos espectros - obter amostras com espectro de transmissão no infravermelho o mais simples possível e ir aumentando a complexidade gradualmente. Desta forma, pode-se conseguir uma definição melhor das vibrações presentes e facilitar sua designação.

b) Efeito Isotópico - aproveitar o uso do isótopo (em nosso caso deutério), de

um determinado elemento (hidrogênio), no crescimento das amostras usando-o no lugar deste, com as mesmas condições de preparação; pois 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.

c) *Evolução no tempo* - obter os espectros de uma determinada amostra como uma função do tempo de exposição à atmosfera, para determinação de bandas de absorção ligadas a contaminação atmosférica.

A seguir, faremos uma análise mais detalhada sobre os resultados obtidos usando esta metodologia. Através destes processos pudemos encontrar algumas informações originais sobre os filmes de nitreto de germânio.

4.1.1) Simplificação dos espectros

Os espectros de infravermelho são constituídos de bandas de absorção características de cada material. Entretanto, a definição não é exclusiva, e algumas ligações diferentes podem possuir bandas na mesma região. Uma das características dos materiais amorfos é que estas bandas são geralmente muito mais largas do que em seus correspondentes na forma cristalina. Isto dificulta ainda mais sua análise

A figura 4.1 mostra o coeficiente de absorção versus o número de onda de espectros obtidos para diferentes tipos de amostras. Deve-se mencionar que nos filmes finos de a-Ge não observa-se bandas de absorção na faixa estudada. Na curva (a) mostramos o espectro de uma amostra de a-Ge:H, onde observa-se bandas de absorção em 560 cm^{-1} atribuída ao modo Ge-H *wagging*, e um dubleto em 1875 e 1975 cm^{-1} , atribuídos aos modos Ge-H *stretching bulk* e *surface*, respectivamente [20]. Na curva (b) é mostrado o espectro de uma amostra de a-GeN_x, onde observa-se uma banda de absorção principalmente em 700 cm^{-1} atribuída ao modo Ge-N *stretching* [3]. Nas curvas (c) até (e) representamos diferentes espectros obtidos para filmes finos de a-GeN_x:H, crescidos por *rf-reactive sputtering*, onde podemos observar até 9 diferentes bandas de absorção, as quais serão analisadas a seguir.

Como o nitreto de germânio amorfo hidrogenado (a-GeN_x:H) tem uma estrutura muito similar aos filmes de a-SiN_x:H (ligas amorfas mais estudadas), da mesma forma espera-se que as bandas de absorção observadas em nossas amostras sejam equivalentes aos do nitreto de silício. Logo, as bandas de absorção centradas em 3250 cm^{-1} , e 1100 cm^{-1} comparadas com os nitreto de silício, corresponderiam

as vibrações do N-H *stretching* e *bending* respectivamente, e a banda de absorção em torno de 1500 cm^{-1} , seria a vibração N-H₂ *bending*. Mas como podemos observar, ainda faltam determinar vibrações que correspondam às bandas de absorção em torno de :

i) 550 cm^{-1} - deve-se mencionar aqui que esta pode ser confundida com a vibração Ge-H *wagging*, mas como será discutido posteriormente isso não acontece necessariamente.

ii) na faixa de $1400-1700\text{ cm}^{-1}$ - na literatura tem sido reportadas como sendo a vibração N-H₂ *bending* em qualquer posição desta faixa [5,6].

iii) na faixa de $2600-3650\text{ cm}^{-1}$ - procurando também na literatura é difícil associar que tipos de vibrações estão presentes.

Nos seguintes itens serão discutidos os resultados obtidos na identificação destas bandas de absorção.

4.1.2) Efeito Isotópico

Uma das técnicas utilizadas para ajudar na definição de picos de absorção é substituir componentes da liga por um isótopo (Efeito Isotópico) [21]. Esta técnica é normalmente usada na química com bons resultados. Nos semicondutores amorfos têm sido utilizada em alguns materiais, como no silício amorfo, germânio amorfo, nitreto de silício entre outros. Pela primeira vez, ela está sendo utilizada em nitreto de germânio amorfo.

A idéia consiste em deslocar a energia de vibração das ligações envolvendo um determinado elemento, alterando apenas sua massa, utilizando um de seus isótopos. Neste caso, considera-se que o uso de um isótopo não altera de modo significativo a constante da mola de vibração, uma vez que a única diferença é a mudança da massa do núcleo do átomo. Em nosso caso, isto foi realizado utilizando-se deutério em substituição ao hidrogênio.

Inicialmente investigamos os espectros de transmissão no infravermelho de amostras de germânio amorfo hidrogenadas, mas sem a presença do nitrogênio, como a curva (a) da figura 4.1. Em seguida, preparamos filmes com deutério, em vez de hidrogênio para observarmos o posicionamento dos novos picos de absorção. Isto foi necessário para podermos identificar estas bandas de absorção nos filmes de nitreto de germânio, no qual a princípio, poderíamos observar também as mesmas

vibrações dos filmes de germânio amorfo (hidrogenados ou deuterados), além das associadas ao próprio nitrogênio.

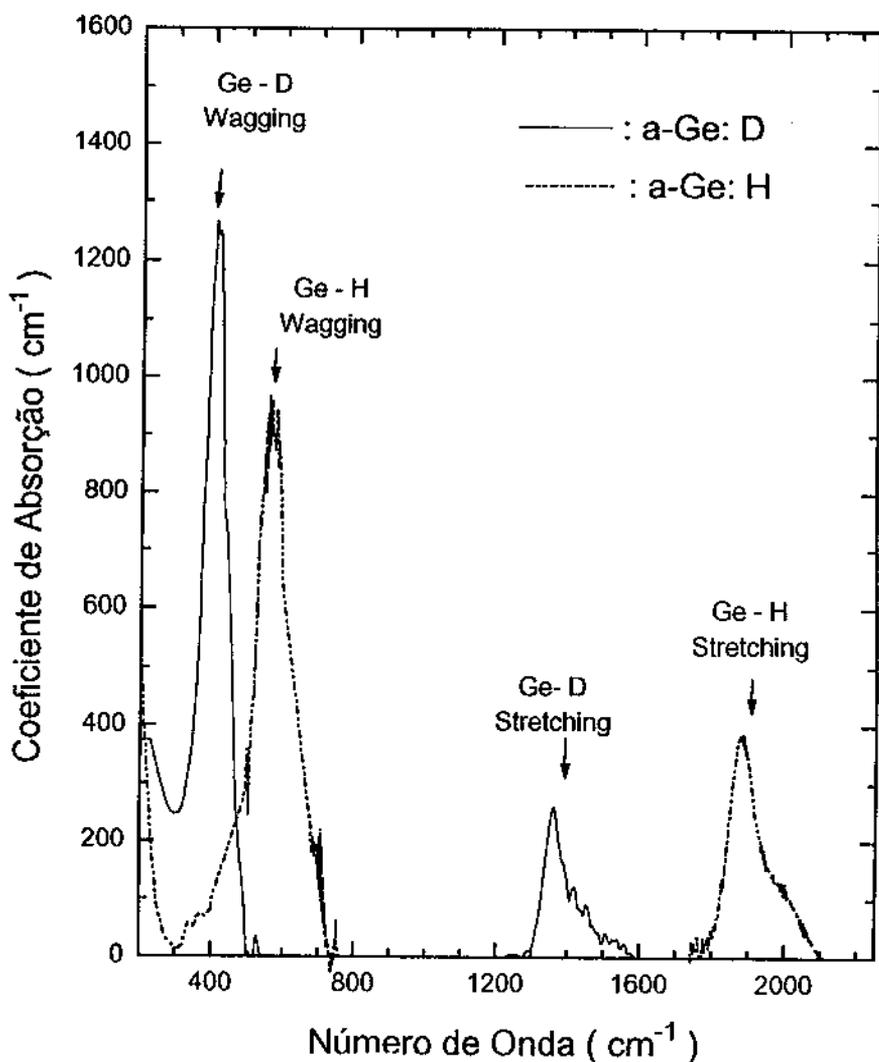


Figura 4.2 Coeficiente de absorção versus o número de onda de amostras de a-Ge:H e a-Ge:D.

A figura 4.2 mostra o coeficiente de absorção versus o número de onda de duas amostras: a) germânio amorfo hidrogenado, e b) germânio amorfo deuterado. As bandas associadas às ligações Ge-H são: 570 cm^{-1} (modo *wagging*), 1875 cm^{-1} (modo *stretching* para ligações dentro de regiões compactas do filme), e 1975 cm^{-1} (modo *stretching* para regiões em superfícies de buracos internos (*voids*) no filme). Ao substituímos o hidrogênio por deutério observamos o deslocamento destes picos. O modo *wagging* se deslocou para cerca de 400 cm^{-1} . A mudança de energia é proporcional à raiz quadrada da razão entre as massas do deutério e hidrogênio, ou

seja (em primeira aproximação) :

$$(m_D / m_H)^{1/2} = (2 / 1)^{1/2} = 1.41$$

Utilizando esta relação vemos que o pico está na posição prevista teoricamente. Os modos *stretching* em 1875 cm^{-1} e 1975 cm^{-1} foram deslocados para cerca de 1340 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} , respectivamente [20]. Estes valores atendem relativamente bem a razão mencionada acima, considerando apenas a razão entre as massas dos dois isótopos.

Com estes dados temos determinadas as posições dos principais modos de vibração dos filmes de germânio amorfo hidrogenado e deuterados na região estudada. Existem outras bandas que não estão presentes em nossos filmes. Este é o caso do modo *scissors* que poderia aparecer em torno de 800 cm^{-1} na forma de dubleto. Na verdade nunca observamos estas bandas em filmes preparados por *sputtering*.

Tendo as informações para o germânio amorfo passamos para o estudo dos filmes de nitreto de germânio, que constitui o nosso tema. Uma das primeiras preocupações que tivemos foi a de preparar filmes com diferentes propriedades estruturais, ou seja, onde os espectros de infravermelho apresentassem diferenças fundamentais (como as apresentadas na figura 4.1), para podermos estudar as mais variadas bandas de absorção. O conhecimento destas bandas permite, evidentemente, caracterizar melhor filmes preparados em outras condições ou técnicas, servindo também como método de otimização, entre outras finalidades.

Outro procedimento para facilitar o estudo das vibrações apresentadas no infravermelho foi obter filmes com ausência de certas bandas para reduzir o número de bandas a serem analisadas e poder identificá-las em filmes com espectros mais complexos. Para isto, desenvolvemos filmes com poucas ligações do tipo N-H₂ (1520 cm^{-1}). Quando temos ligações N-H₂, sempre temos uma forte banda associada às ligações N-H, mas o inverso não é verdadeiro. Estes filmes foram obtidos tipicamente utilizando as temperaturas e potência mais elevadas dentro da faixa estudada e mostradas na tabelas 1 a 4 (do capítulo anterior). Sabendo preparar filmes com esta estrutura passamos então ao uso do deutério para identificar as bandas associadas à ligações com hidrogênio.

A figura 4.3 mostra o coeficiente de absorção como função do número de onda para uma amostra tendo o mais simples espectro infravermelho obtido (preparada na temperatura de deposição de $220 \text{ }^\circ\text{C}$). Para filmes hidrogenados

(curva a), a banda de absorção Ge-N (720 cm^{-1}), e os modos N-H *wagging* e *stretching* em 1150 e 3270 cm^{-1} , respectivamente, são claramente observados. A vibração Ge-H não é observada nesta amostra, mas pode aparecer em filmes preparados sob outras condições. Os modos N-D *wagging* e *stretching* (curva b) são mudados para aproximadamente 920 cm^{-1} e 2430 cm^{-1} , respectivamente. Estas frequências são as frequências esperadas considerando a razão das massas atômicas de D- e H-. Estes resultados são muito similares aos obtidos para ligas de a-SiN:(H,D) [22].

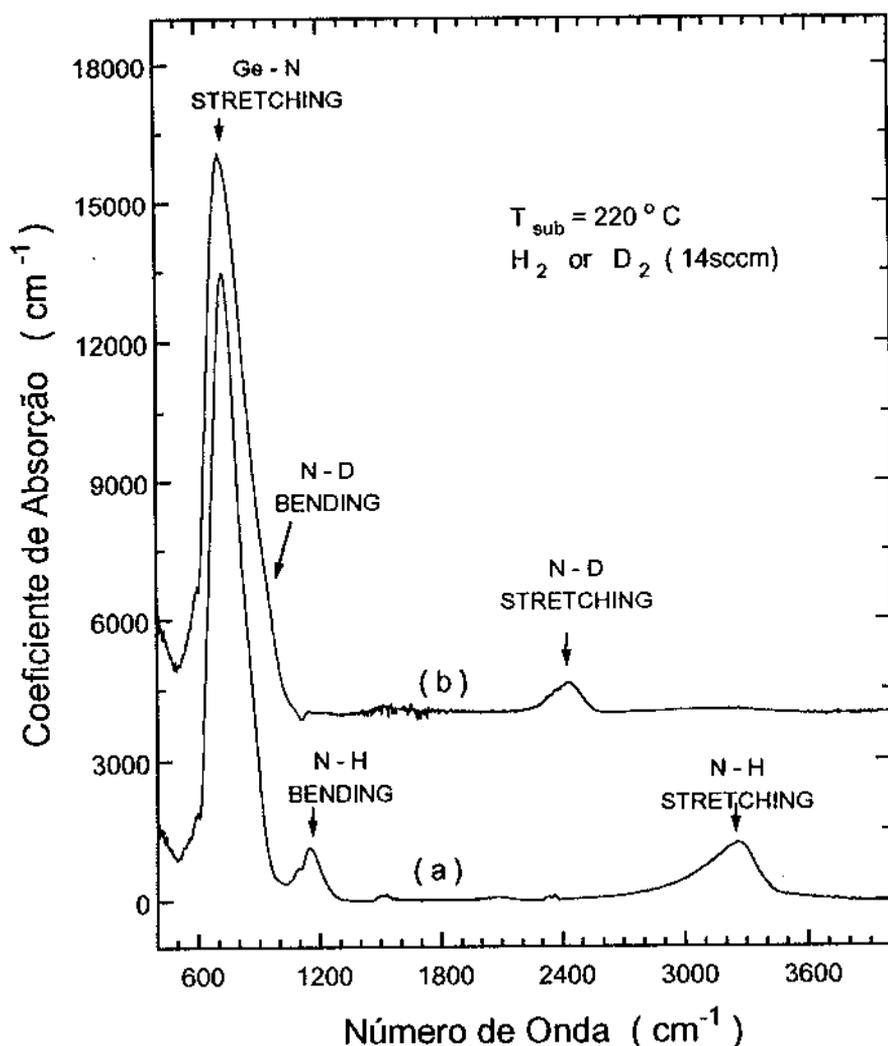


Figura 4.3 Coeficiente de absorção versus o número de onda de amostras de (a) a-GeN_x:H, e (b) a-GeN_x:D (a curva foi deslocada para efeitos de gráfico).

Algumas características têm sido reportadas na faixa de 1450 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} , que tem sido designada à vibração NH₂ [2,5-7]. No entanto, outros fatos

podem acontecer como mostraremos mais adiante. Com a intenção de esclarecer a origem destas bandas, analisamos amostras nas quais se observa uma clara absorção nessa faixa (figura 4.4, preparada na temperatura do substrato de 110 °C). O uso de deutério revela que a banda em 1520 cm^{-1} (curva a), está relacionada a bandas de absorção ligadas ao hidrogênio. O correspondente modo de vibração para o deutério (curva b) está centrada em 1120 cm^{-1} , numa boa correlação aos valores esperados. Esta vibração está provavelmente associada com o modo NH_2 *bending*, como tem sido designado para filmes de a-SiN:H.

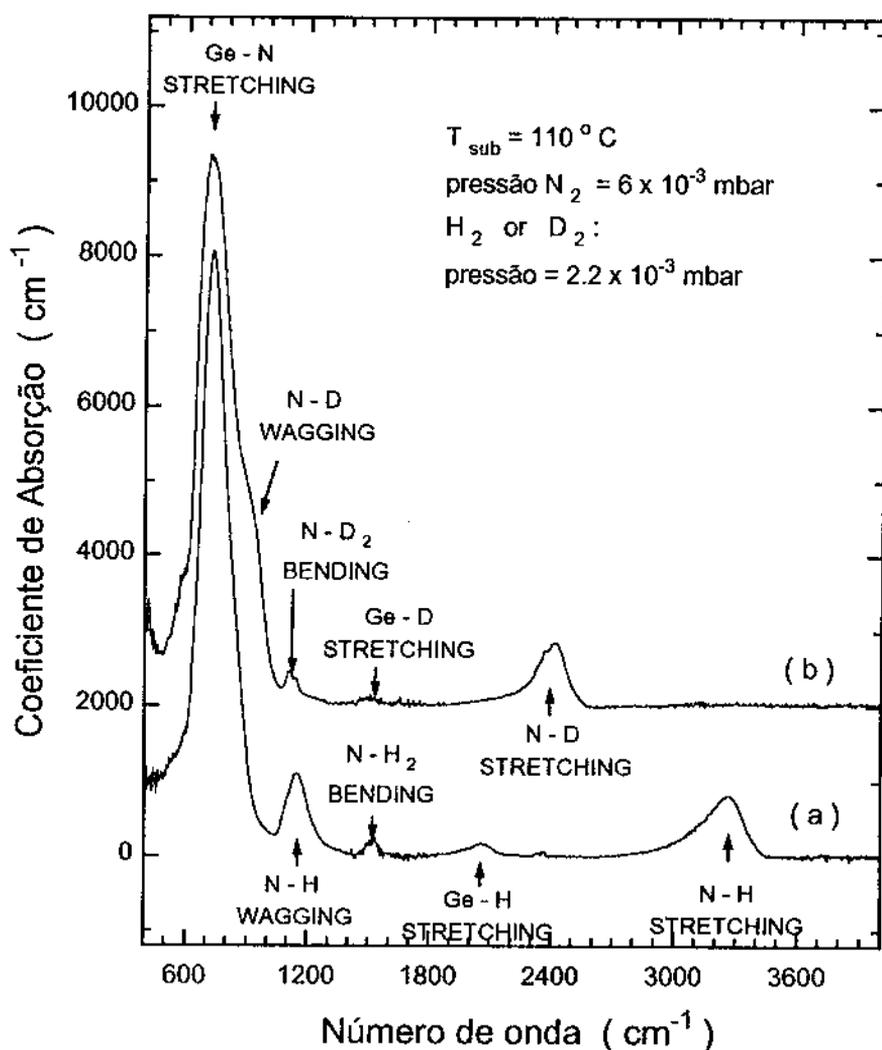


Figura 4.4 Coeficiente de absorção versus o número de onda de amostras de (a) a-GeN_x:H, e (b) a-GeN_x:D (curva deslocada para efeito de gráfico).

A curva para o filme hidrogenado mostra uma banda de absorção ao redor de 2060 cm^{-1} . Embora não seja muito intensa como a banda em 1500 cm^{-1} que

aparece nos filmes deuterados. A absorção pode estar relacionada à banda Ge-H, a qual é observada na faixa de 1850-2000 cm^{-1} em filmes de a-Ge:H. A mudança a altas energias está associada ao efeito de indução química devido a uma maior incorporação de nitrogênio (abordaremos este problema mais adiante).

4.1.3) Evolução no Tempo

Amostras preparadas em torno de temperatura ambiente ficam contaminadas quando expostas à atmosfera. A figura 4.5 e 4.6 mostram a evolução no tempo do espectro infravermelho de duas amostras preparadas com hidrogênio e deutério.

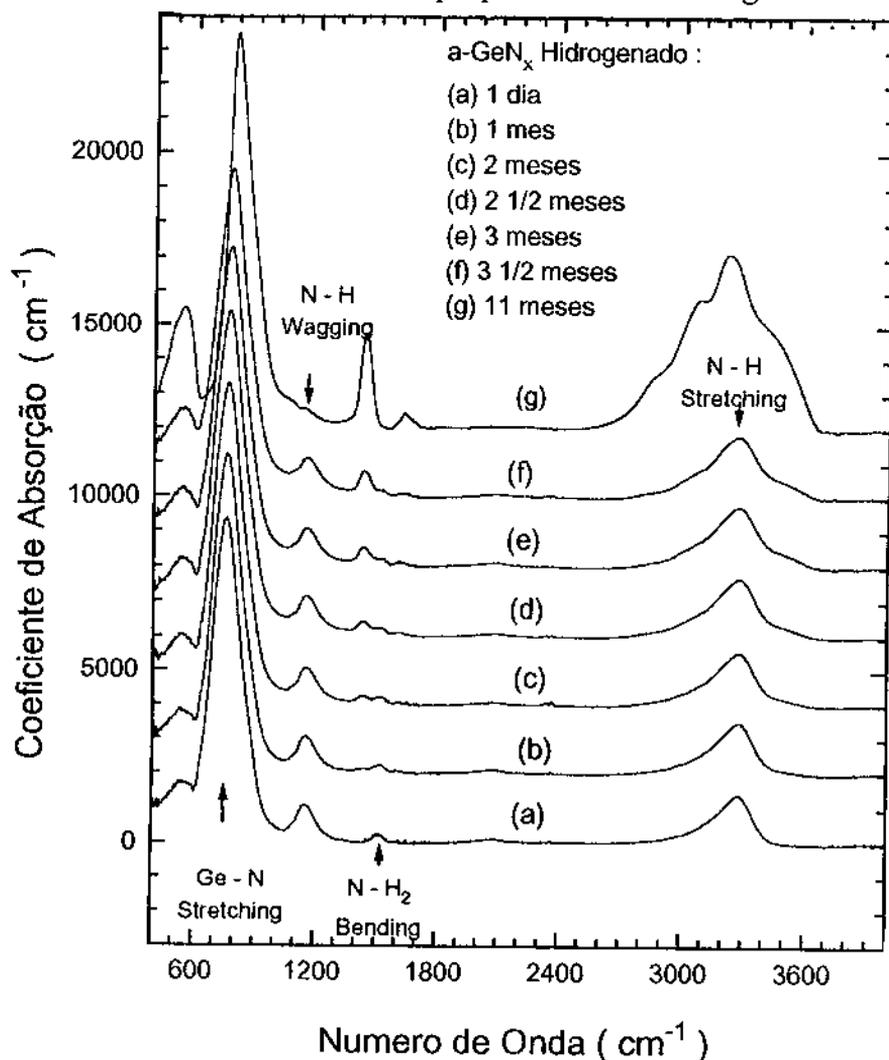


Figura 4.5 Coeficiente de absorção versus número de onda de uma amostra de a-GeN_x:H que evolui no tempo.

Nestas figuras (4.5 e 4.6), mostramos que várias bandas começam a crescer quando os filmes são retirados da câmara de deposição. É muito provável que o crescimento da banda em aproximadamente 540 cm^{-1} e o alargamento (e um conseqüente incremento na sua intensidade) da banda Ge-N estejam associados com absorções Ge-O. Como tem sido reportado, os óxidos de germânio amorfo mostram a presença no mínimo de duas bandas de absorção nessa região. A característica em 1620 cm^{-1} , e o alargamento da banda em 3400 cm^{-1} à 3600 cm^{-1} estão relacionados à vibrações de O-H. A banda de absorção em 1430 cm^{-1} , e várias bandas na faixa de $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas à contaminação com carbono. Estas características são similares às observadas no germânio amorfo hidrogenado contaminado [23].

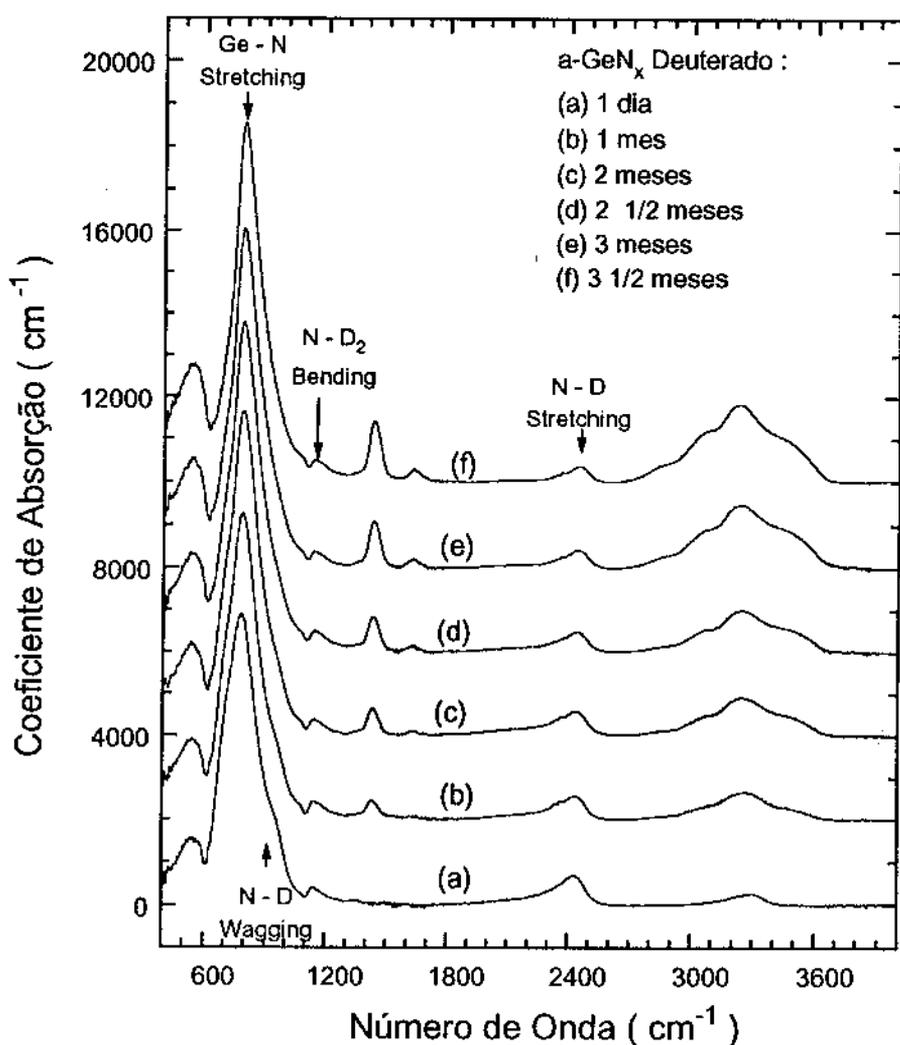


Figura 4.6 Coeficiente de absorção versus número de onda de uma amostra de $a\text{-GeN}_x\text{:D}$ que evolui no tempo.

A banda de absorção localizada na faixa de 1400 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} , é mostrada em detalhe na figura 4.7. A posição da banda centrada em 1520 cm^{-1} (modo NH_2 *bending*) permanece basicamente inalterada quando o filme torna-se contaminado. Portanto, as duas bandas na vizinhança não podem ser designadas a esta vibração. Adicionalmente, não foi observada mudança na sua posição, devido supostamente ao efeito indutivo com um incremento na concentração de nitrogênio. Isto significa que a vibração NH_2 é bem definida em aproximadamente 1520 cm^{-1} .

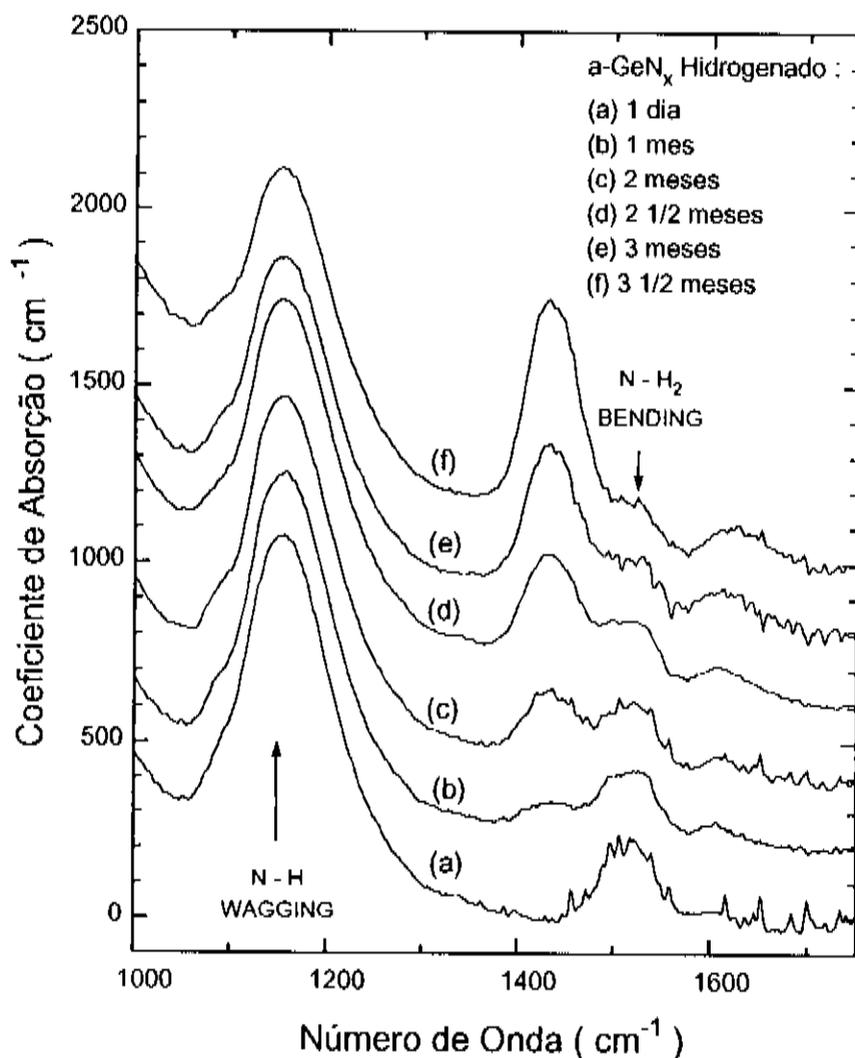


Figura 4.7 Gráfico do coeficiente de absorção versus número de onda ampliado na faixa de 1300 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} da figura 4.5.

4.1.4) Efeito da indução química

Nesta parte preparamos diferentes amostras com conteúdo crescente de nitrogênio, como é mostrado na figura 4.8. A determinação destes conteúdos em nossas amostras está associada à valores crescentes da banda proibida óptica E_{04} [3] (observado nas ligas de $a\text{-SiN}_x\text{:H}$, e em materiais de $a\text{-GeN}_x$), e ao aumento da área da banda de absorção centrada em 720 cm^{-1} . Foi determinado o conteúdo de nitrogênio de acordo com o mencionado no capítulo 2. Desta forma obtivemos que a concentração de nitrogênio varia de 10% a 40 %, aproximadamente.

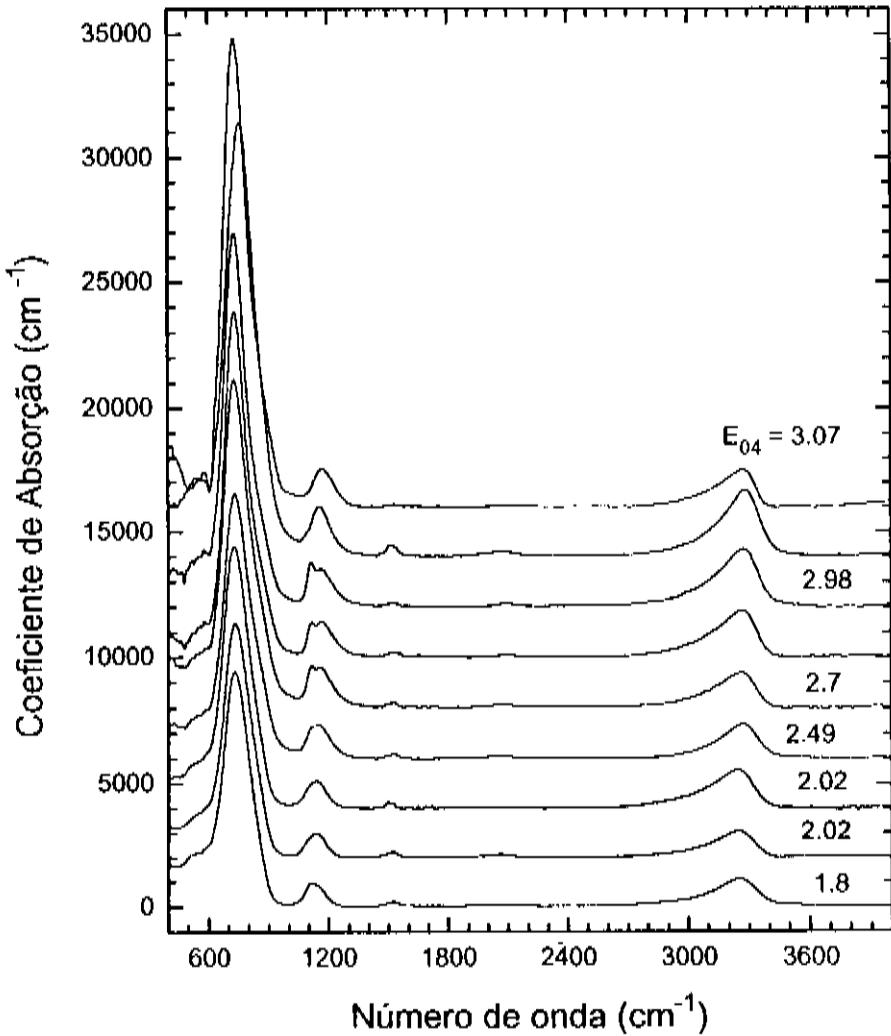


Figura 4.8 Coeficiente de absorção versus número de onda de amostras de $a\text{-GeN}_x\text{:H}$ com conteúdo de nitrogênio crescente.

Como pode-se observar na figura 4.8, as bandas de absorção em 1150 cm^{-1} e 3250 cm^{-1} , sofrem uma mudança na sua posição de forma crescente ao aumento do conteúdo de nitrogênio. Isto é, pode-se associar o efeito conhecido por indução química [24], devido à incorporação de um elemento mais eletronegativo (em nosso caso nitrogênio) na rede do Ge. Agora com respeito a banda de absorção em torno de 2060 cm^{-1} é difícil observar o que está acontecendo. Na figura 4.9 mostramos uma figura ampliada dessa região.

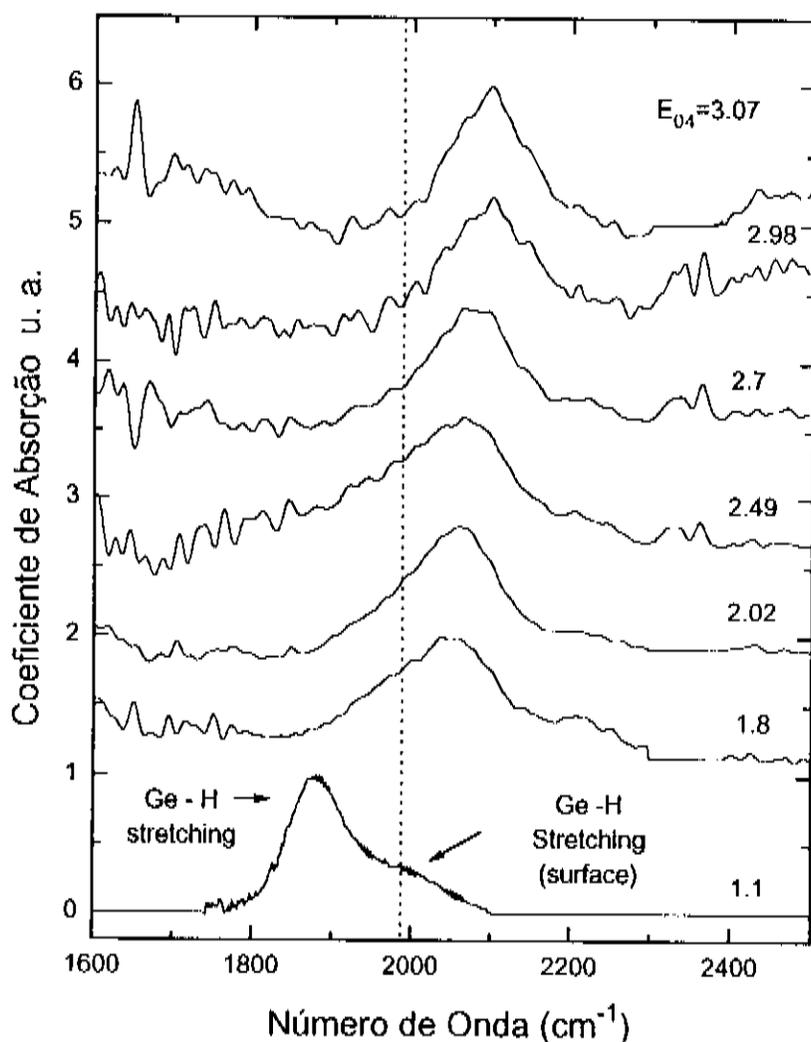


Figura 4.9 Coeficiente de absorção versus número de onda ampliado de amostras de (a) a-Ge:H, e as outras correspondentes a a-GeN_x:H com diferente conteúdo de nitrogênio.

Como pode-se observar na figura 4.9, a curva (a) representa o espectro de uma amostra de a-Ge:H. Como foi mencionado anteriormente, esta mostra um duplete em 1875 e 1975 cm^{-1} , associadas às vibrações Ge-II *stretching bulk* e *surface* respectivamente, as outras curvas representam amostras de a-GeN_x:H com diferente conteúdo de nitrogênio (indicado pelo valor da banda proibida E₀₄). Também observamos que a banda de absorção centrada em 2060 cm^{-1} sofre uma mudança na sua posição com o aumento do conteúdo de nitrogênio nas amostras, o qual podemos associar ao efeito da indução química (ver apêndice) devido à incorporação de um elemento mais eletronegativo, isto é, o nitrogênio.

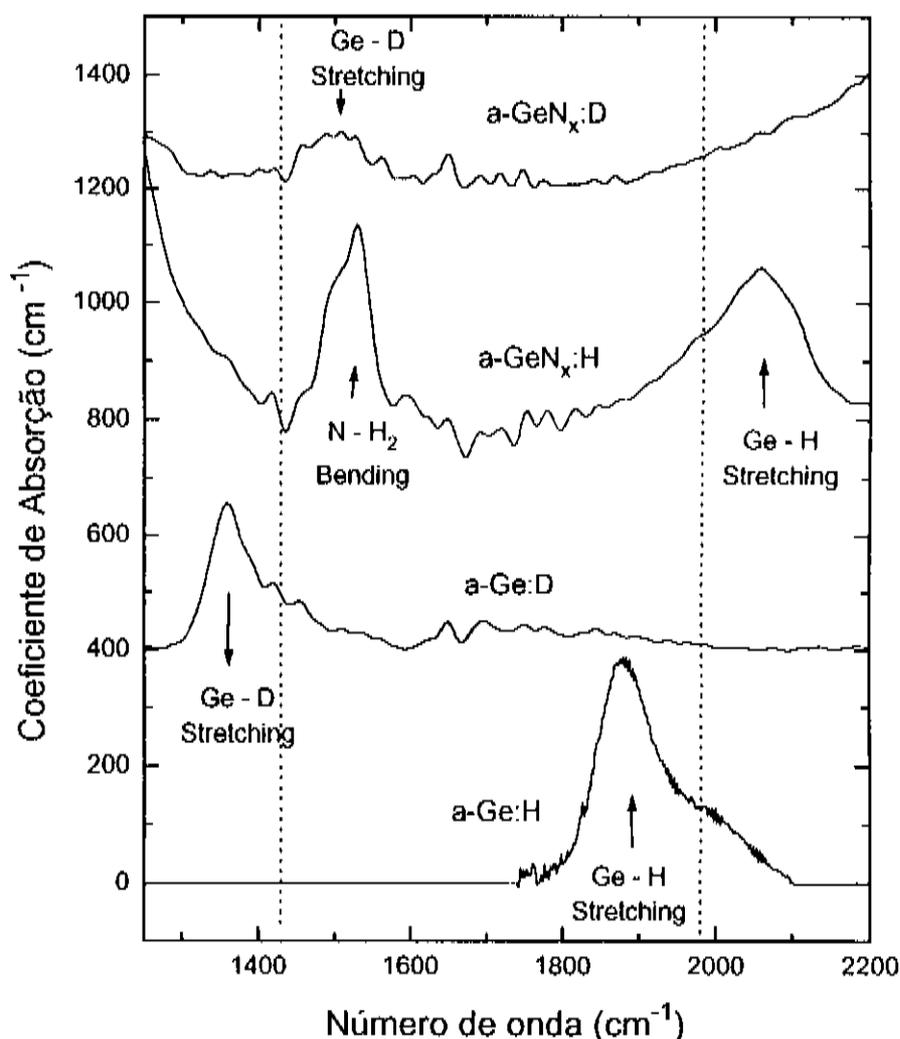


Figura 4.10 Coeficiente de absorção vs. o número de onda ampliado de amostras de a-Ge:H e a-GeN_x:H com seus respectivos deuterados.

Pelo formato das três primeiras curvas da figura 4.9 comparadas com a amostra de a-Ge:H, estas mostram também duas bandas de absorção. Podemos observar que a que mantém maior intensidade corresponderia a vibração Ge-H *stretching surface* (nos voids), e a outra banda de absorção estaria diminuindo em intensidade. Isto nos leva a pensar que a banda de absorção observada também seria a vibração Ge-H *stretching*. Mas para reforçar esta hipótese mostraremos na figura 4.10 amostras de a-Ge:H, e a-GeN:H com seus respectivos deuterados.

Como foi mencionado anteriormente, as bandas de absorção do equivalente deuterado da ligação Ge-H *stretching* na amostra de a-Ge:H sofrem uma mudança na sua posição, numa razão aproximada ao valor esperado pela raiz quadrada da razão de massas do H e D. No caso da amostra de a-GeN_x:H a banda em 2060 cm⁻¹, observando o seu equivalente deuterado, não apresenta banda nessa posição mas sim uma banda em 1460 cm⁻¹, que poderia ser confundida com a banda N-H₂ *bending* que está em 1520 cm⁻¹. Mas como mencionamos anteriormente, esta no seu equivalente deuterado sofre uma mudança na sua posição para 1120 cm⁻¹. Ou seja, a banda de absorção em 1460 cm⁻¹ seria o equivalente deuterado da banda de absorção em 2060 cm⁻¹ e a razão destas duas frequências está em concordância com o valor esperado da raiz quadrada da razão de massas de H e D.

A seguir abordaremos alguns aspectos observados nos espectros das amostras com os diferentes parâmetros de deposição.

Entre os parâmetros de deposição que mais influenciam na mudança dos espectros de transmissão no infravermelho estão : i) a temperatura de crescimento do substrato e ii) a tensão Bias (relacionada à potência do plasma). Na figura 4.11 e 4.12 mostra-se o coeficiente de absorção versus o número de onda de amostras preparadas nas mesmas condições, onde só foi variado a temperatura de deposição, e o bias aplicado, respectivamente.

Podemos observar nestas figuras que a medida que é diminuída a temperatura de deposição, e/ou o bias aplicado, a banda de absorção centrada em 720 cm⁻¹ sofre um aumento na sua área. Esta banda, como foi mencionado acima, está associada à vibração Ge-N *stretching*. O aumento na sua área relaciona-se à um aumento da concentração do nitrogênio ligado nas amostras [3]. Como foi analisado no capítulo precedente, quando é diminuída a temperatura de deposição e o Bias (tensão de autopolarização) aplicado, as amostras aumentam a banda proibida, o que está de acordo com as amostras de a-GeN_x (não hidrogenados). Também podemos observar que as bandas de absorção ligadas ao hidrogênio sofrem mudanças na sua área, o que indicaria um aumento do hidrogênio ligado nas amostras.

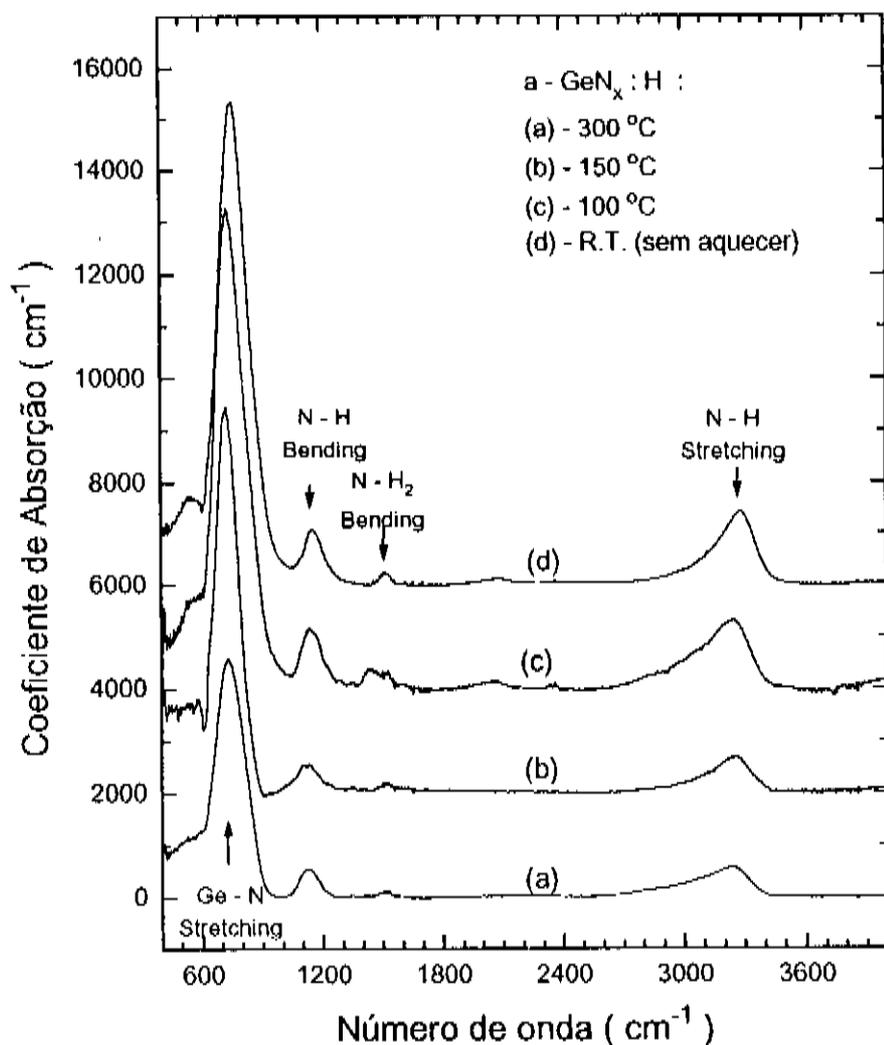


Figura 4.11 Coeficiente de absorção versus número de onda de amostras de $\text{a-GeN}_x\text{:H}$, crescidas mudando a temperatura de deposição.

Evidentemente uma boa tática para ajudar nas análises das bandas de absorção, principalmente das amostras contaminadas, e na determinação da concentração dos elementos seria determinar diretamente a presença ou não de certos elementos. Tentamos fazer algumas medidas com micro-sonda eletrônica, Auger e ESCA. Entretanto a alta resistência dos filmes não permitiram obter nenhum resultado nos laboratórios da UNICAMP. A banda proibida das amostras foi utilizada como parâmetro que indica qualitativamente o conteúdo de nitrogênio

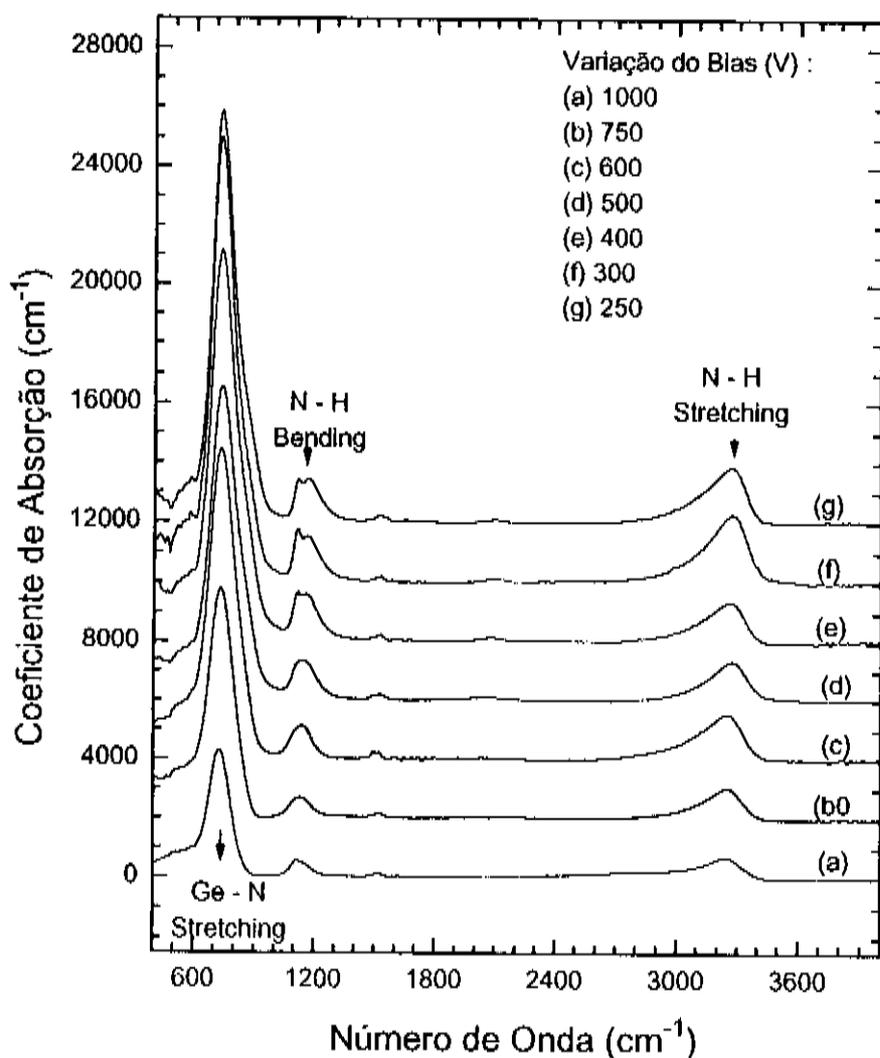


Figura 4.12 Coeficiente de absorção versus número de onda de amostras de $a\text{-GeN}_x\text{:H}$ crescidas, mudando o bias aplicado.

4.1.5) Discussões

As bandas de absorção que crescem quando os filmes tornam-se contaminados estão posicionadas em regiões nas quais podem facilmente ser confundidas :

- a) A energia de absorção do Ge-O é aproximadamente similar ao Ge-II;
- b) As absorções relativas a O-H e Carbono estão localizadas ao redor dos modos de vibração NH₂ *bending* e N-H *stretching*.

Figura 4.3 e 4.4 nos ajudam a diferenciar estas absorções : a) A banda ao redor de 540 cm⁻¹ não pode ser designada à vibração Ge-H, neste caso. O uso de deutério não permitiu mudar sua posição, e o modo Ge-H *stretching* não está crescendo ao mesmo tempo. b) Outras características de crescimento na faixa de 2800cm⁻¹-3700 cm⁻¹ (figura 4.4) não estão relacionadas à ligação N-H. Esta banda foi mudada pelo uso do deutério. Além disso, o modo N-H *bending* não pode ser associado a eles.

As propriedades estruturais dos filmes hidrogenados e deuterados são muito similares, mas tem uma pequena incorporação de deutério que é observada pela absorção integrada de sua banda. Isto ocorre, provavelmente, devido a diferenças na cinética do plasma quando usa-se hidrogênio ou deutério.

4.2) PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS

A determinação da estrutura de materiais amorfos tem sido muito difícil. Por exemplo, ainda hoje não existe consenso com relação à estrutura do silício amorfo, o mais importante semicondutor amorfo, amplamente estudado e utilizado industrialmente. Desta forma, qualquer informação pode ajudar no estudo das propriedades estruturais destes materiais. A principal motivação para este estudo é que a estabilidade e confiabilidade dos dispositivos eletrônicos depende em parte de uma escolha apropriada entre as propriedades termomecânicas dos materiais envolvidos na fabricação dos dispositivos. Além disso, alguns estudos têm tentado relacionar algumas propriedades mecânicas com propriedades optoeletrônicas. Stutzman, por exemplo, procurou relacionar o efeito Stabler Wronsky com as regiões tencionadas nos filmes de silício amorfo hidrogenado [25].

Algumas destas propriedades ajudam a dar mais informações quanto à estrutura destes filmes. Este é o caso de medidas de *stress*. Normalmente, a maioria dos filmes amorfos, e muitos outros, apresentam algum *stress* residual após sua preparação.

A seguir são apresentados alguns resultados obtidos na determinação do *stress* intrínseco e outros parâmetros termomecânicos.

4.2.1) Medidas de *Stress*

Neste trabalho procuramos determinar o *stress* de algumas amostras em função das condições de preparação. Os filmes finos amorfos usualmente apresentam algum *stress* intrínseco durante a deposição. O tipo e a magnitude deste *stress* depende das condições de preparação dos filmes. As figuras 4.13 e 4.14 mostra o efeito de alguns parâmetros de deposição sobre estes filmes. Observamos que a maioria das amostras apresentam *stress* do tipo compressivo.

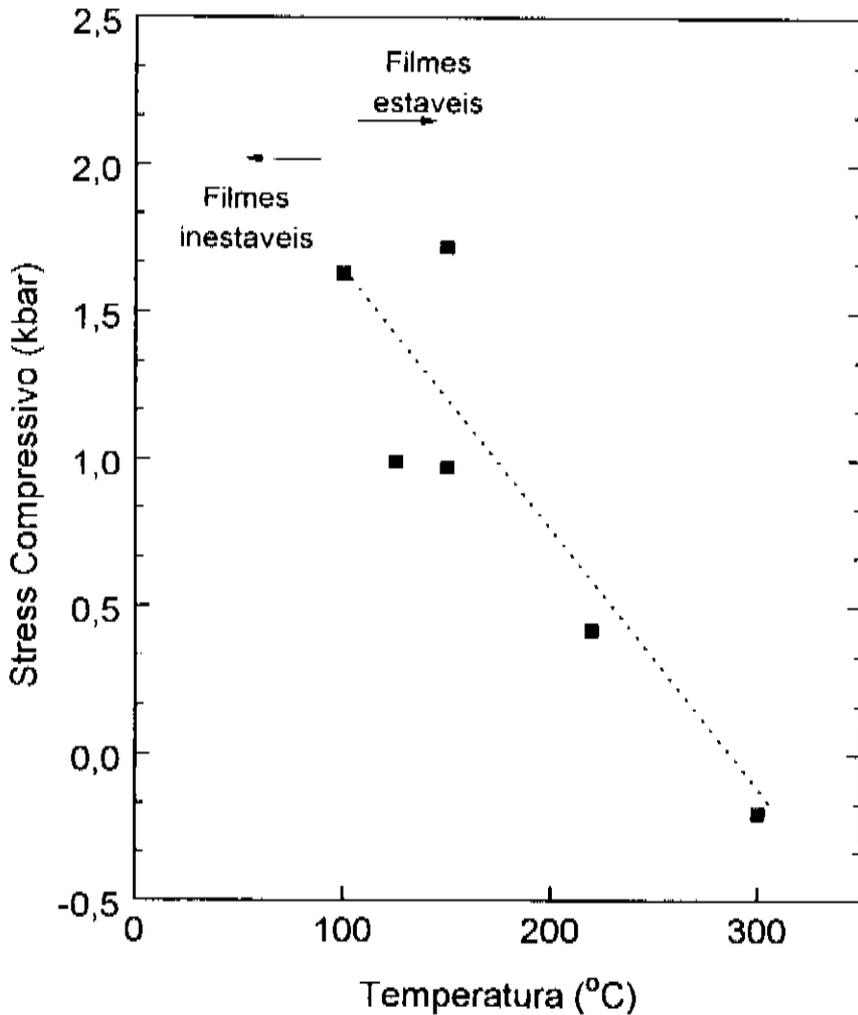


Figura 4.13 *Stress* intrínseco versus temperatura de deposição das amostras de $a\text{-GeN}_x\text{:H}$.

Nas figuras 4.13 e 4.14 mostramos a variação do *stress* intrínseco como função da temperatura de deposição e o bias aplicado, respectivamente. Pode-se observar que a medida que aumentamos a temperatura de deposição e o bias aplicado o *stress* intrínseco sofre uma diminuição no seu valor tendendo a valores negativos (ou *stress* tensivo). No caso da temperatura de deposição, como foi mencionado anteriormente, amostras crescidas abaixo de 150 °C sofrem contaminação e as medidas de *stress* também sofrem uma mudança. Não foi feito um estudo sistemático do comportamento do *stress* com a contaminação.

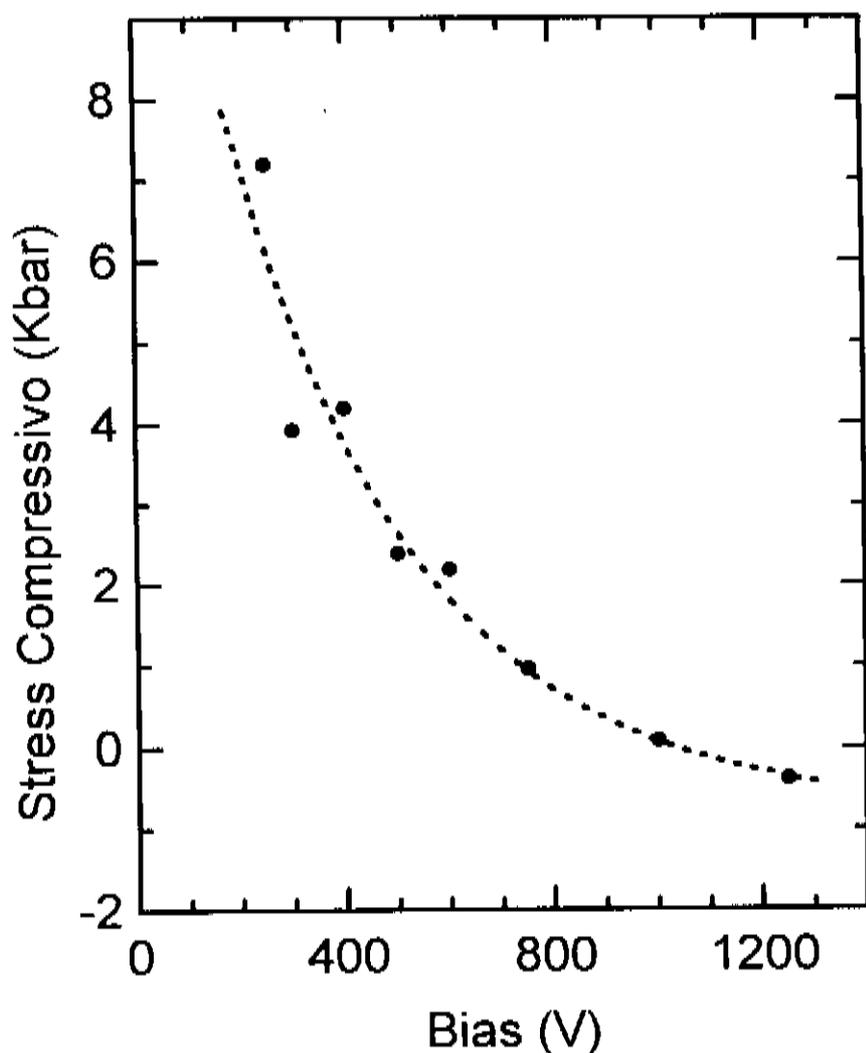


Figura 4.14 *Stress* intrínseco versus bias aplicado no crescimento das amostras de a-GeN_x:H.

Tem sido observado em filmes de silício amorfo hidrogenado e germânio amorfo hidrogenado de alta qualidade que estes apresentam *stress* do tipo compressivo. Por outro lado, filmes de baixa qualidade geralmente apresentam baixos valores de *stress* compressivo, ou apresentam *stress* do tipo tensivo. As razões para este fato ainda não são bem conhecidas. As observações entretanto são de que filmes compactos, com poucos defeitos estruturais geralmente são compressivos, e filmes com muitos defeitos são tensivos ou possuem baixos valores de *stress* compressivo. Este fato tem sido utilizado como um parâmetro de qualidade, embora não se possa tirar conclusões examinando somente estes dados, mas informações sobre o valor e o tipo de *stress* já são um bom parâmetro para a determinação da qualidade de alguns filmes amorfos [26].

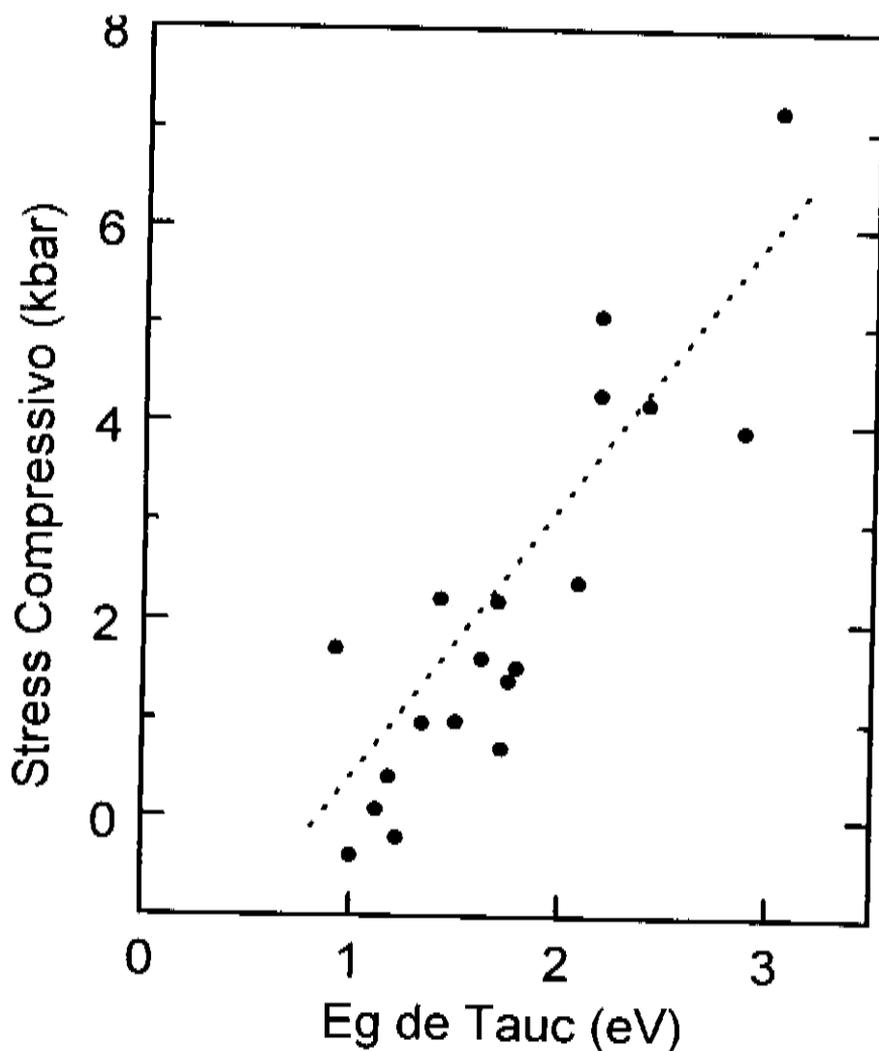


Figura 4.15 *Stress* intrínseco versus a banda proibida óptica de filmes de a- $\text{GeN}_x\text{:H}$.

No gráfico 4.15 mostramos o *stress* intrínseco obtido para amostras com diferentes bandas proibidas ópticas. Pode-se observar que o *stress* intrínseco aumenta a medida que aumenta o valor da banda proibida óptica, desde um baixo conteúdo de nitrogênio até um alto conteúdo de nitrogênio. Das figuras 4.13 até 4.15 observamos um fator em comum : o *stress* aumenta na medida que aumenta o conteúdo de nitrogênio (também tem-se um aumento no conteúdo de hidrogênio, mas é menor) na rede do Ge. Como foi mencionado no parágrafo 4.1.4, quando é diminuído o bias $e/$ ou a temperatura do substrato temos maior incorporação de nitrogênio. Pode-se observar que o *stress* estaria acompanhando a mudança na estrutura destes filmes.

4.2.2) Medidas de outros parâmetros termomecânicos

Ainda que sejam preparados filmes finos com o valor de *stress* equivalente a zero, uma falta de "casamento" no coeficiente de expansão térmica entre o filme e o substrato deve produzir tensões nos filmes quando estes são resfriados da temperatura de crescimento à temperatura ambiente. A contribuição desse *stress* devido à essa falta de "casamento" pode ser obtida através da seguinte relação:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \left[\frac{E}{(1-\nu)} \right]_f (\alpha_s - \alpha_f)$$

onde $[E / (1 - \nu)]_f$ é o módulo biaxial do filme e, α_s e α_f são os coeficientes de dilatação térmica do substrato e filme, respectivamente. O coeficiente de expansão térmica e o módulo biaxial do filme foram medidos pelo método *bending* induzido termicamente.

Neste método, os filmes de $a\text{-GeN}_x\text{:H}$ foram co-depositados em dois tipos de substratos de diferente coeficiente de dilatação térmica. A curvatura do sistema filme/substrato foi medida como função da temperatura. Para isto foi utilizado um feixe de laser incidindo sobre amostras que estavam dentro de um pequeno forno (o segundo método explicado no capítulo 2).

A principal vantagem do método de cálculo de *stress* com feixe de laser é que ele permite obter medidas em função da temperatura, o que não é possível com o outro método. Medidas do raio de curvatura em função da temperatura podem ser

utilizadas para o cálculo do coeficiente de dilatação térmica e da razão $E/(1-\nu)$, onde E é o módulo de Young, e ν é a Razão de Poisson. Estes parâmetros são de grande importância para se conhecer o comportamento mecânico dos filmes. Os resultados teoricamente seguem da expressão:

$$\frac{d(1/R)}{dT} = 6 \left[\frac{E}{(1-\nu)} \right]_f \left[\frac{(1-\nu)}{E} \right]_s \left(\frac{d}{t^2} \right) (\alpha_f - \alpha_s)$$

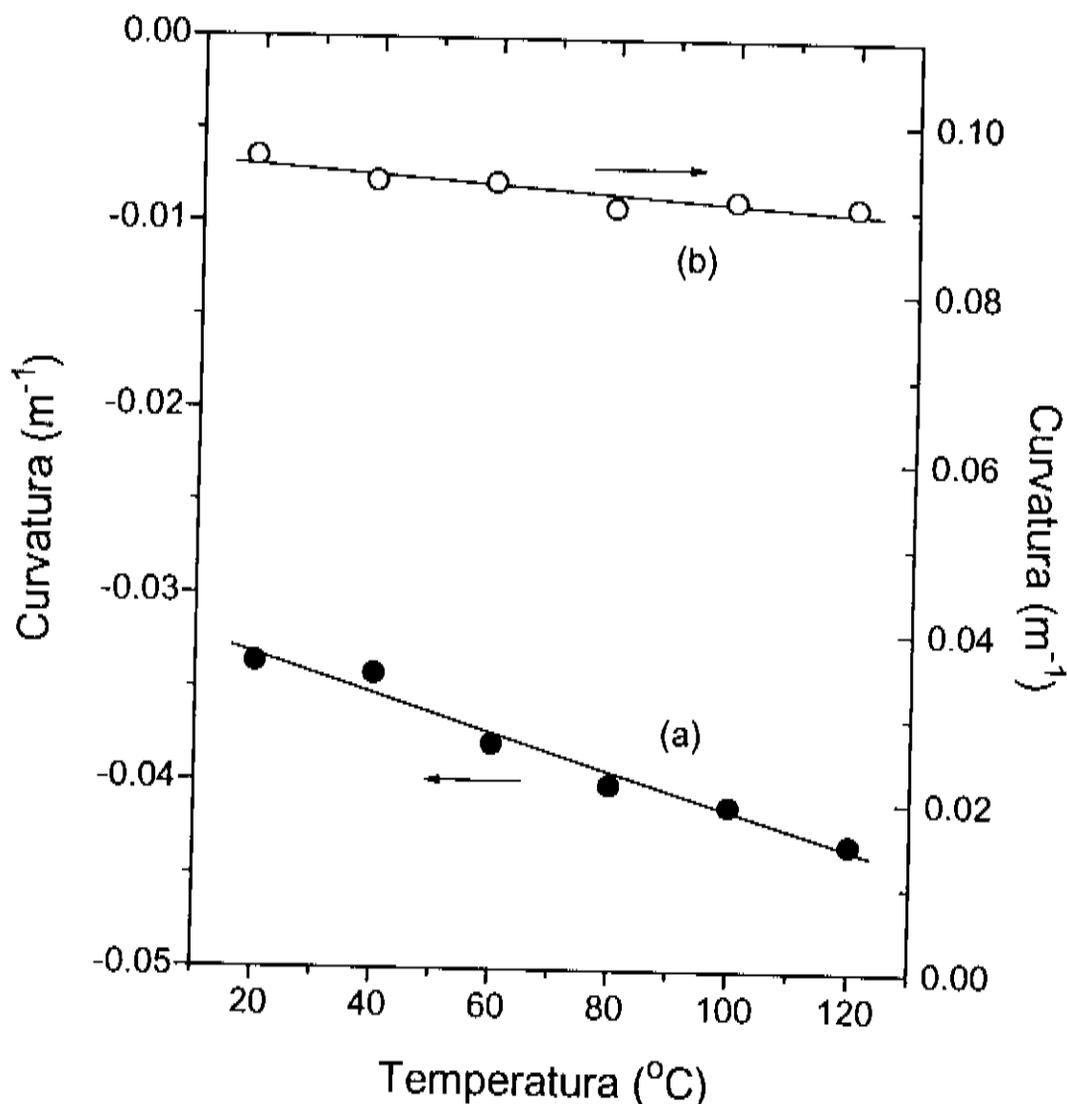


Figura 4.16 Curvatura do sistema filme / substrato como função da temperatura para filmes depositados em substratos de : a) Si, e b) Ge.

Usando dois substratos diferentes pode-se resolver a equação para α_f e $[E/(1-\nu)]_f$. A figura 4.16 representa os valores $(1/R)$ como função da temperatura para dois diferentes substratos Si e Ge, ambos com orientação (111).

Na figura 4.17 e 4.18 é apresentado a variação do $E/(1-\nu)$ e α_f como função da banda proibida óptica, respectivamente. Pode-se observar na figura 4.17 que o coeficiente de expansão térmica diminui à medida que se aumenta a banda proibida do material, acompanhando uma maior incorporação de nitrogênio. Na figura 4.18 observa-se que o $E/(1-\nu)$ tem uma mudança no seu comportamento a qual acompanha uma mudança na estrutura dos a-GeN_x:H.

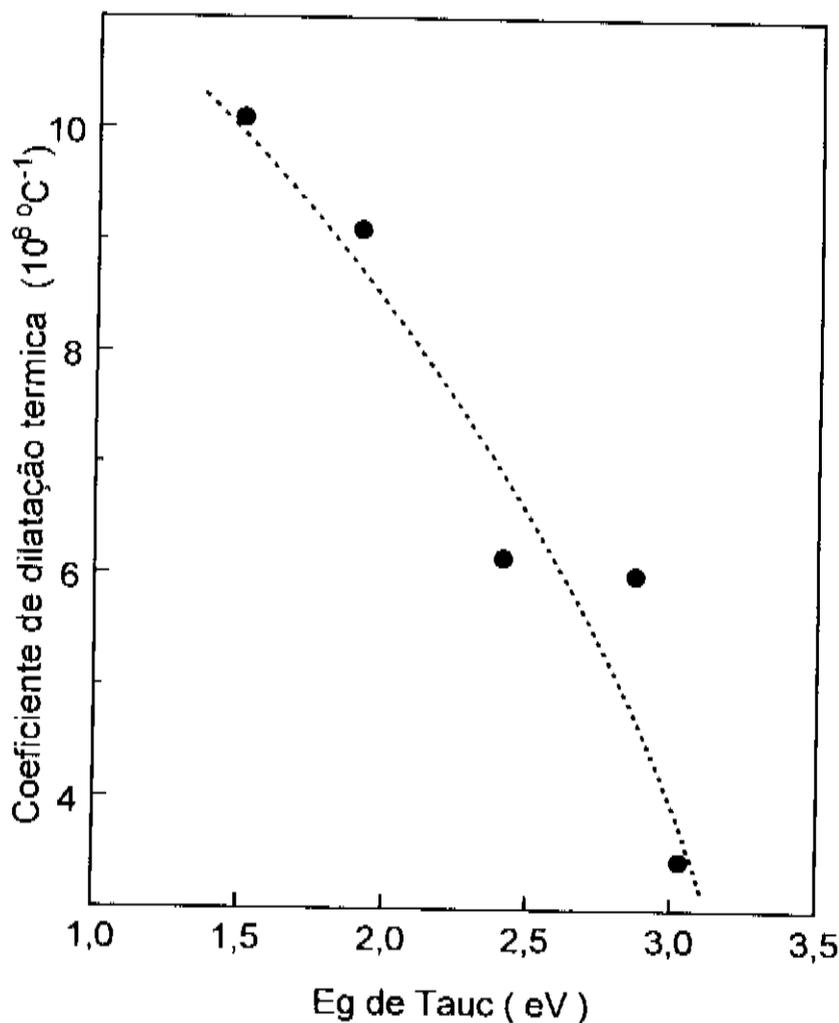


Figura 4.17 Coeficiente de expansão térmica como função da banda proibida óptica de filmes de a-GeN_x:H.

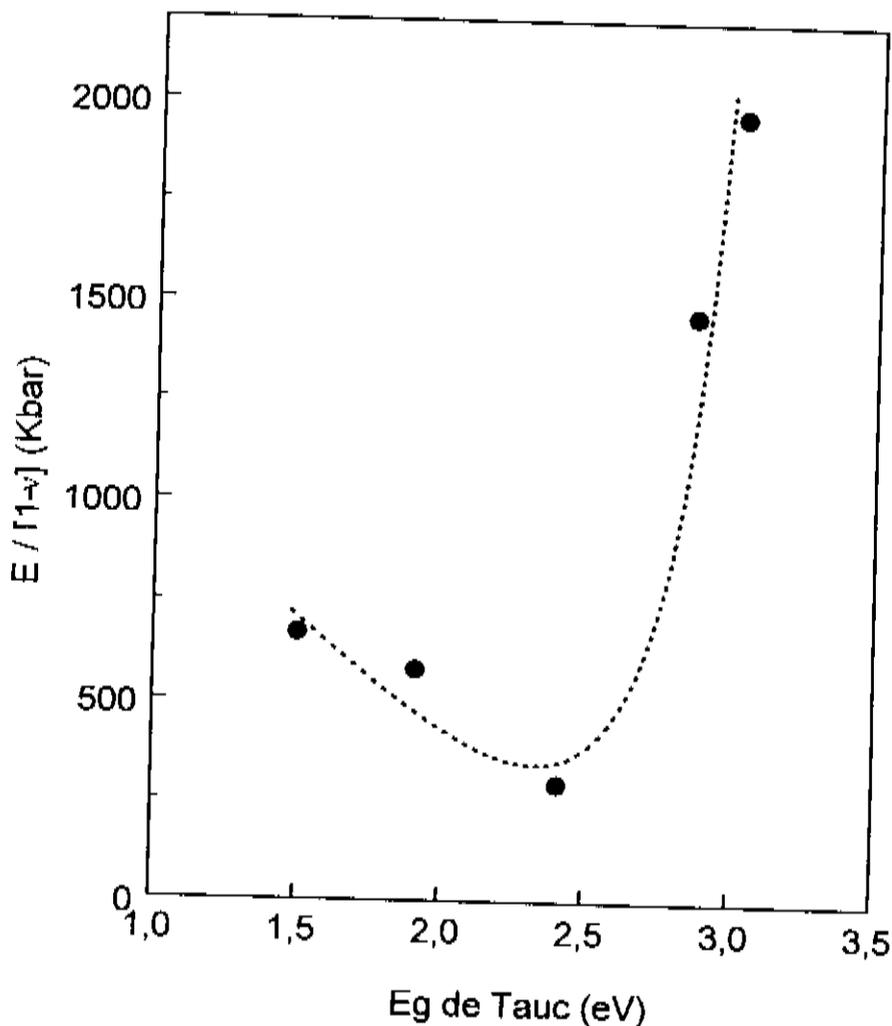


Figura 4.18 $E/(1-\nu)$ como função da banda proibida óptica de filmes de $a\text{-GeN}_x\text{:H}$.

4.2.3) Discussões

Ainda não se sabe, em muitos casos, porque os filmes apresentam *stress* compressivo. O *stress* tensivo é mais facilmente encontrado e entendido. Basicamente está associado às porosidades nas amostras, estruturas colunares, etc, defeitos que podem ser imaginados como dando ao filme a tendência de se

comprimir fazendo com que o filme fique tensionado (daí o nome *stress* tensivo) por estar ligado ao substrato. No caso do *stress* compressivo de semicondutores amorfos, a explicação está sempre associada com contaminações, ou presença de elementos que se incorporam não intencionalmente nas amostras, como o argônio que participa do processo de *sputtering* e acaba se incorporando em pequenas quantidades nos filmes. Até mesmo o hidrogênio ligado com átomos do filme tem sido indicado como o responsável pelo *stress* compressivo. A idéia neste caso é que estes elementos tenderiam a forçar o filme a se dilatar, ficando portanto comprimido (daí a origem do nome *stress* compressivo) por estar ligado a um substrato.

CONCLUSÕES

Desenvolvemos neste trabalho filmes de nitreto de germânio amorfo hidrogenado e deuterado com estruturas variadas. A utilização de deutério, o processo de obtenção de filmes com espectros de transmissão infravermelha mais simples, a evolução dos espectros de filmes exposto à atmosfera, e a utilização dos resultados já reportados para o nitreto de silício, foram fundamentais para a identificação das bandas de absorção observadas nos filmes de nitreto de germânio. Os dados de filmes não contaminados são mostrados na tabela seguinte :

Frequência (cm^{-1})	Modo de vibração
720	Ge - N <i>Stretching</i>
* 920	N - D <i>bending</i>
1150	N - H <i>bending</i> (<i>wagging</i>)
* 1120	N - D ₂ <i>bending</i>
* 1520	N - H ₂ <i>bending</i> (<i>scissors</i>)
* 2430	N - D <i>Stretching</i>
3270	N - H <i>Stretching</i>

As bandas de absorção com (*) foram determinadas neste trabalho, para as ligas de nitreto de germânio amorfo hidrogenado ($\text{a-GeN}_x\text{H}$), enquanto os demais já tem sido reportadas na literatura. No que se refere às bandas associadas por contaminação atmosférica, estas foram determinadas para as ligas de $\text{a-GeN}_x\text{H}$.

Filmes hidrogenados e deuterados são estáveis quando preparados em altas temperaturas relativas, mas se contaminam quando preparados em baixas temperaturas ($< 150\text{ }^\circ\text{C}$). O efeito isotópico, associado ao uso de amostras com

diferentes padrões de infravermelho, e a observação da evolução do espectro infravermelho das amostras contaminadas na atmosfera, foram usadas para deixar mais clara a origem de algumas bandas de absorção nas ligas de a-GeN_x:H.

Neste trabalho foram preparadas amostras com banda proibida em torno de 3,2 eV, próximo ao valor do nitreto de germânio estequiométrico. Observamos também que só variando um único parâmetro de deposição, isto é, o bias, pode-se obter uma mudança apreciável na banda proibida óptica destes filmes na faixa de 1 eV a 3,2 eV. Outro parâmetro que também influencia muito nas propriedades destes materiais é a temperatura de crescimento dos filmes.

Com relação ao *stress* observado em nossas amostras, é difícil determinar exatamente a sua origem. Na verdade, este é um tema ainda em discussão. Mas observou-se que amostras destas ligas com maior banda proibida óptica (isto é, maior conteúdo de nitrogênio), mostram uma tendência em apresentar altos valores de *stress* compressivo.

Através do desenvolvimento da presente tese surgiram alguns possíveis trabalhos, que poderiam ser realizados para se compreender melhor a estrutura do a-GeN_x:H. Entre eles pode-se mencionar: a) Evolução dos espectros de infravermelho em função da temperatura de recozimento. Este estudo ajudará na identificação das bandas que ainda não foram identificadas. b) Conhecimento da influência dos parâmetros de deposição nestes filmes, preparar filmes com boas propriedades optoeletrônicas, isto é, otimizar as propriedades do material.

REFERÊNCIAS

1. I. Chambouleyron, *Appl. Phys. Lett.* 47, 117 (1985).
2. I. Chambouleyron, F.C. Marques, J. Cisncros, F. Alvarez, S. Moehlecke, W. Losh e I. Percyra, *J. Non-Cryst. Solids.* 77&78, 1309 (1985).
3. F.C. Marques, Tese de Doutorado-Unicamp, SP-Brasil (1989).
4. A. R. Zanatta, Tese de Mestrado-UNicamp, SP-Brasil (1991).
5. I. Honma, H. Kawai, H. Komiyama, e K. Tanaka, *J. Appl. Phys.* 65, 1074 (1989).
6. F.C. Marques, I. Chambouleyron, e F. Evangelisti, *J. Non-Cryst. Solids.*, 114, 561, (1989).
7. Chen Guangua, e Zhang Fangqing, *Thin Solid Films*, 185, 231 (1990).
8. 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).
9. Thompson, M. J. no *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I*, ed. J.D. Joannopoulos and G. Lucosky (Springer, Berlin), p. 119 (1984)
10. R Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* Vol. 16, 1214 (1983)
11. Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A. *Phys. Stat. Solid.* 15, 627 (1966)
12. M Stutzmann, no *Amorphous Semiconductors*, in print.
13. Von Roedern, B., Ley, L., Smith, F. W. *The Physics of Semiconductors*, ed. by L/ H. Wilson (Inst. of Physics, London), p 701 (1978).
14. M. Bucno *Manual de Espectroscopia* (1991).
15. W. D. Perkins, in *J. Chem. Edu.* 63, 1 (1986).
16. 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).
17. M. H. Brodsky, Manuel Cardona, J.J. Cuomo, *Phys. Rev. B* (16) 8, 3556 (1977)
18. Mary F. Doerner, William D. Nix, *CRC in Solid State and Mat. Sc.* 14, 3 (1988).
19. A. R Zanatta, e I. Chambouleyron, *Phys. Rev. B* (46) 4, 2119 (1992).
20. D. Bermejo, M. Cardona, *J. Non-Cryst. Solids* 32, 421 (1979)
21. Herbtez , *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Company, 1945
22. G. Lucovsky, J. Yang, S.S. Chao, J. E. Tyler, W. Czubatyj, *Phys. Rev. B* 29,

2302 (1984).

23. W. Paul, S. J. Jones, W. Turner, *Phil. Mag. B* 63(1), 247 (1991).
24. G. Lucovsky, *Solid St. Com.* 29, 571 (1979).
25. M. Stutzmann, *Appl. Phys. Lett.*, 47, (1985) 21.
26. P. Wickbold, F. C. Marques, S. Jones, D. Pang, W. A. Turner, and W. Paul, *J. of Non-Crystalline Solids* 137&138, 83 (1991).
27. P. G. LeComber and W. Spear, in *Amorphous Semiconductors*, Ed. M. Brodsky, *Topics in Applied Physics*, Vol. 36, Springer, 1979.

ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

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 observado na figura 1, as quais serão melhor apresentadas nos itens seguintes. 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.

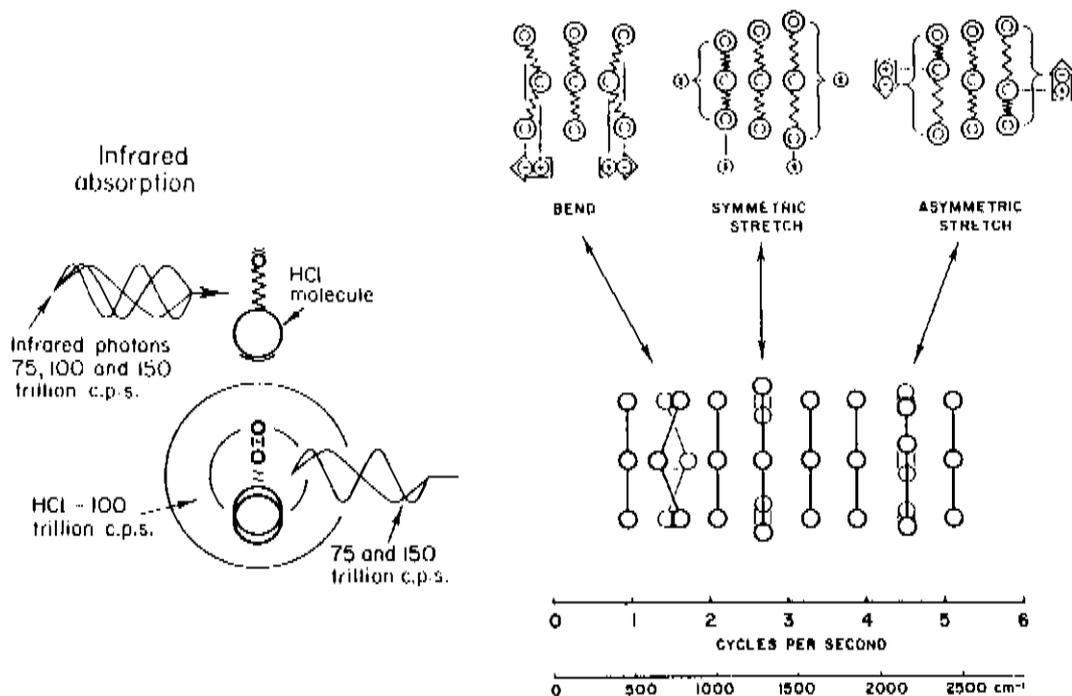


Figura 1 Representação esquemática da absorção infravermelha e as possíveis vibrações numa molécula linear de CO₂.

1. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

A espectroscopia é um ramo da ciência física que trata da obtenção e da análise qualitativa e quantitativa dos espectros de absorção ou emissão (entre outros) dos compostos químicos. A espectroscopia pode ser usada muito freqüentemente como uma ferramenta para a caracterização, identificação e análise de materiais. Conforme o fenômeno físico que ocorre a nível atômico ou molecular, ela é dividida em diferentes campos de análise. Neste apêndice enfatizaremos apenas uma parte da chamada espectroscopia por absorção molecular (isto é, a obtenção de espectros das vibrações ou rotações moleculares).

Do ponto de vista das vibrações obtém-se o espectro vibracional. Este é um espectro "completo" (obtido a partir da espectroscopia Raman e do Infravermelho) do sistema de absorção da molécula como consequência dos movimentos vibracionais das ligações químicas. Estas vibrações são funções da constante de força das ligações que vibram (campo de força vibracional) e da estrutura da molécula. Os diferentes tipos de vibração que estão caracterizados por bandas de absorção, são específicos dos grupos químicos que constituem o composto. Portanto, o espectro vibracional permite investigar a constituição do composto, e dar subsídios sobre a natureza das interações intra e inter-moleculares. Os espectros vibracionais mais estudados encontram-se no intervalo de 4000 a 200 cm^{-1} (Infravermelho médio), onde ocorrem as vibrações fundamentais em maior número.

A espectroscopia pode ser estudada sob o ponto de vista conhecido como *Tratamento Clássico*. Isto é, de acordo com a eletrodinâmica clássica algum movimento num sistema atômico está relacionado com uma mudança em seu momento dipolar, no sentido de emissão e absorção da radiação. Durante o movimento vibracional de uma molécula, a distribuição de carga suporta uma mudança periódica, e em geral (mas nem sempre) o momento dipolar muda periodicamente. Agora consideremos este movimento vibracional, semelhante ao movimento de um oscilador harmônico. Desta forma, o movimento vibracional da molécula pode ser resolvido como uma soma de vibrações normais com amplitudes apropriadas, considerando que as freqüências normais sejam as freqüências que são absorvidas ou emitidas pela molécula.

Estas vibrações normais (ou modos normais) são simplesmente o movimento harmônico dos átomos de uma molécula ao longo das coordenadas normais. As vibrações normais que estão relacionadas com uma mudança no momento dipolar

aparecem no infravermelho. Estas são chamadas *infravermelho ativo*. No entanto, vibrações para as quais a distribuição de carga muda e não altera o momento dipolar surgido, e não aparece no infravermelho, são chamadas *infravermelho inativo*.

A mudança no momento dipolar pode ser somente um deslocamento na sua direção com respeito a um sistema de coordenadas fixo no espaço. Esta mudança na direção é suficiente para produzir frequências *bending* que aparecerem fortemente no espectro.

Dentro de moléculas assimétricas, cada vibração normal está conectada com um deslocamento no momento dipolar, isto é, todas as vibrações normais são ativas no infravermelho (embora, naturalmente, em tais condições pode-se ter grandes diferenças na magnitude do deslocamento e portanto na intensidade da absorção infravermelha). Só em moléculas simétricas (por exemplo H - II) pode-se obter vibrações durante as quais o deslocamento do momento dipolar seja exatamente zero. Desta forma, são inativos no infravermelho. Mas existem certas exceções, nas quais nem todas as moléculas simétricas tem vibrações inativas.

Apresentaremos agora o comportamento do momento dipolar com a interação da radiação infravermelha, como uma simples aproximação [1]. Consideremos x,y,z os eixos do sistema coordenado fixo de uma molécula. Será assumido que não existe rotação e o sistema é fixo no espaço. Seja M_x , M_y , M_z as três componentes do momento dipolar M da molécula na direção dos eixos coordenados, numa posição deslocada do núcleo. Onde M_x^0 , M_y^0 , M_z^0 serão as componentes do momento dipolar M^0 na posição do equilíbrio, então, para deslocamentos suficientemente pequenos, podemos expandir M_x (numa série de Taylor) da forma :

$$M_x = M_x^0 + \sum_k \left[\left(\frac{\partial M_x}{\partial x_k} \right)_0 x_k + \left(\frac{\partial M_x}{\partial y_k} \right)_0 y_k + \left(\frac{\partial M_x}{\partial z_k} \right)_0 z_k \right] + \dots, \quad (1)$$

onde x_k , y_k , z_k são os deslocamentos de coordenada com respeito ao núcleo k . Considerações similares são sustentadas para M_y , e M_z . Desta forma, introduzindo as coordenadas normais $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots$, na equação (1) podemos obter M_x como uma função destas, da forma :

$$M_x = M_x^0 + \sum_i \left(\frac{\partial M_x}{\partial \epsilon_i} \right)_0 \epsilon_i + \dots, \quad (2)$$

e de forma similar pode ser obtido M_y e M_z .

Como as coordenadas normais podem ser representadas da forma:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^0 \cos(2\pi\nu_i t + \varphi_i),$$

como uma função da frequência da radiação incidente. Então de acordo com a equação (2), o momento dipolar M da molécula muda com a frequência ν_i da vibração normal i (isto é, a frequência será ativa no infravermelho) se, e somente se, pelo menos uma das derivadas $\left(\frac{\partial M_x}{\partial \varepsilon_i}\right)_0$, $\left(\frac{\partial M_y}{\partial \varepsilon_i}\right)_0$, $\left(\frac{\partial M_z}{\partial \varepsilon_i}\right)_0$ foi diferente de zero. Caso contrário, não acontecerá mudança (a frequência não será ativa no infravermelho).

A intensidade desta banda infravermelha fundamental é proporcional ao quadrado do vetor correspondente à mudança do momento dipolar da respectiva vibração normal, perto da posição de equilíbrio, isto é, será proporcional a:

$$\left(\frac{\partial M_x}{\partial \varepsilon_i}\right)_0^2 + \left(\frac{\partial M_y}{\partial \varepsilon_i}\right)_0^2 + \left(\frac{\partial M_z}{\partial \varepsilon_i}\right)_0^2$$

2.-APLICAÇÕES

No estudo do espectro do infravermelho, o primeiro passo a ser feito é conhecido como a análise espectral, que é a averiguação da intensidade (análise qualitativa) e/ou da concentração (análise quantitativa) dos constituintes ou componentes de uma amostra, baseando-se principalmente nos dados obtidos pelos espectros do material em estudo. Ela diz respeito também à determinação da estrutura das moléculas e das interações entre as diferentes propriedades físico-químicas dos compostos químicos.

2.1 - Análise Qualitativa.

Com relação a realização da análise qualitativa, a primeira etapa a ser feita é a atribuição de banda, que é a técnica que permite conhecer a origem de uma determinada banda de absorção na região do infravermelho (ou Raman). A atribuição de uma banda de absorção pode ser obtida através de modelos teóricos,

tais como os modelos de Herzberg e de Wilson [1], etc, ou simplesmente baseando-se em resultados experimentais.

No caso de se basear apenas nos resultados experimentais, a atribuição é feita comparando-se as frequências relativas das bandas e as intensidades dos compostos já estudados com a frequência e a intensidade das bandas-problema. Para isto, hoje já existem tabelas bem estabelecidas sobre as frequências características de grupos químicos. Um estudo experimental mais aprofundado pode ser efetuado expandindo-se as regiões de cada banda de absorção e analisando o espectro vibracional-rotacional, fazendo medidas de polarização e substituição isotópica, variação da temperatura, observando os desvios das bandas e também sua intensidade ou forma de seu perfil, os erros experimentais e a seguir atribuindo as bandas fundamentais.

Uma vez efetuada a atribuição da banda de absorção, numa determinada frequência, ela é caracterizada por sua vibração ou então por um número que simboliza os modos normais da molécula adsorvente. Deve-se ter presente que o espectro infravermelho de um material originado por vibrações *skeleton*, e de muitos grupos químicos, tem aproximadamente a mesma frequência do esqueleto para o qual eles são designados.

Com respeito aos materiais amorfo descritos na introdução da tese, estes são os piores candidatos para uma descrição teórica das vibrações presentes nele, sendo que, sua amorfocidade é fundamentalmente pela falta de periodicidade de longo alcance. No entanto, se comparados localmente com os materiais cristalinos, estes se diferenciam numa variação da distância de enlace dos elementos presentes, como também no ângulo de ligação destes ($\pm 10^\circ$). Os enlaces químicos, forças presentes, são aproximadamente similares, o que nos leva a pensar que as vibrações, isto é, as bandas de absorção presentes, não são muito diferentes de seus cristalinos mais próximos, com a diferença de que a largura das bandas tornam-se maiores.

Na análise qualitativa do espectro infravermelho dos materiais amorfos, temos que pensar nas moléculas poliatômicas. Quando se estudam moléculas maiores, pode-se pensar em primeira aproximação que as bandas de absorção destas podem estar relacionadas aos movimentos dos átomos individuais que compreendem a molécula. Isto é, dentro da mais simples aproximação assume-se que partes isoladas da molécula pode vibrar independentemente do restante. Este conceito é conhecido com o nome de "grupo". Se tivermos um movimento complexo de átomos, podemos resolvê-lo dentro de um pequeno número de movimentos básicos, os quais são designados por **vibrações fundamentais** da

molécula, onde temos n átomos presentes na molécula, destes $3n-6$ são vibrações fundamentais, nas quais:

a. Um grupo destes são chamados de vibrações *stretching* (ou de valência), que são movimentos periódicos de esticamento e relaxamento, que produz uma banda distinguível de absorção Infravermelha observada para todas as moléculas contidas no grupo. Podemos distinguir duas classes de movimentos: i) "movimento simétrico", onde os dois átomos finais se movimentam para dentro e fora em fase; ii) "movimento assimétrico", onde um movimenta-se para dentro e outro para fora alternadamente, como está ilustrado na figura 2.

b. Outro grupo são os chamados de vibrações *bending* (ou de deformação). Nestas vibrações o movimento ocorre na direção perpendicular ao enlace entre os átomos. Vibrações *bending* são freqüentemente subdividida em quatro tipos: i) *scissor* (ou *bending*) onde os movimentos dos átomos estão na direção da mudança do ângulo entre os átomos que formam o grupo; ii) *wagging* na qual não há mudança no ângulo entre as ligações do grupo vibrando, isto porque a vibração toma lugar para acima e para abaixo do plano, e seus movimentos estão em fase; iii) *rocking* onde é possível para os átomos finais, mover-se no plano de tal forma que o ângulo α varia em relação aos átomos finais em fase; iv) *twisting* onde os átomos do mesmo grupo movimentam-se no mesmo plano mas em direções opostas de um em relação ao outro. Isto está ilustrado na figura 2.

No caso dos materiais amorfos, usa-se um critério similar para as atribuições das bandas presentes, desde que seja aproveitada a idéia do grupo para considerar as vibrações presentes no material.

Normalmente em ligas amorfas utiliza-se elementos nos quais o número de coordenação muda de um para quatro. Logo pode-se considerar uma classificação que leva em conta seus requerimentos de ligações de valência, isto é: i) átomos ligados com valência um como H e os halogênios, ii) átomos ligados com valência dois tais como o O, iii) átomos ligados com valência três tais como N, B e P, e finalmente, iv) átomos ligados com valência quatro tais como C, Si e Ge.

Para melhor ilustrar como é feita a atribuição de bandas e determinar os elementos presentes consideremos o caso do grupo formado pelo Si (ou Ge), em materiais de a-Si:H (ou a-Ge:H).

Como mencionamos acima o Si (ou Ge) é um átomo ligado com valência 4 (isto é, tem que satisfazer 4 ligações) e o H é ligado com valência um (isto é, tem que satisfazer uma ligação), para cumprir com suas condições de valência (a regra do octeto). Neste sentido, as possibilidades de formação deste grupo será dado pelo

Si (ou Ge). Logo, podemos ter diferentes grupos a formar, isto é, o Si (ou Ge) ligado : i) a 4 Ge ; ii) a 3 Ge e 1 H ; iii) a 2 Ge e 2 H ; iv) a 1 Ge e 3 H ; v) a 4 H ; ou vi) a 2 Ge, 1 H e uma ligação pendente, entre outras possibilidades, observa-se melhor isto na figura 3. Devemos mencionar aqui, que estas possibilidades estão muito relacionadas com as condições de preparação e/ou crescimento do material (ou seja de fatores externos à formação da estrutura, e à espectroscopia infravermelho).

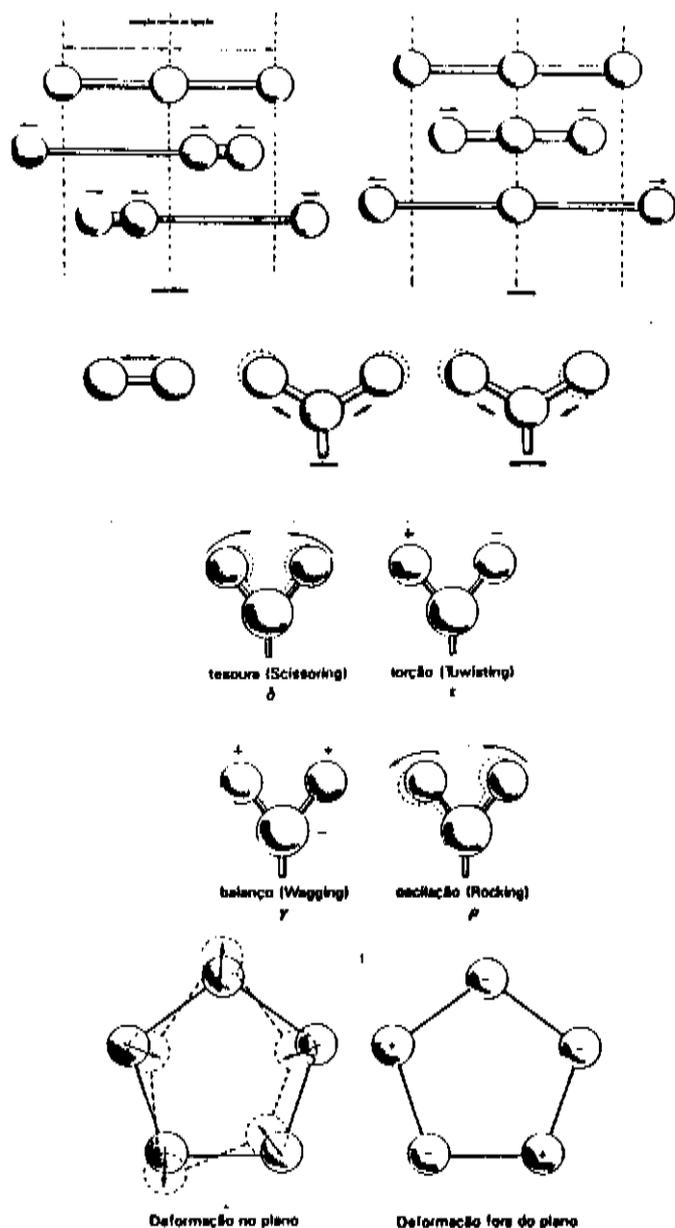
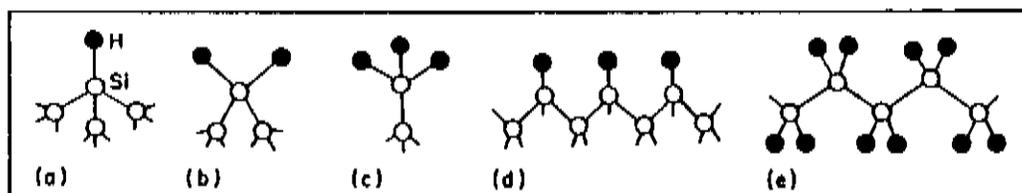


Figura 2 Representação esquemática dos diferentes tipos de vibrações fundamentais (a) *stretching*, e (b) *bending*.

Podemos observar que nas diferentes formações de grupos, obtém-se principalmente ligações Si-H (Ge-H), e Si-Si (Ge-Ge). Agora, considerando o que foi mencionado acima sobre vibrações fundamentais, deve-se ter no espectro de infravermelho deste material bandas de absorção das ligações do H com Si (Ge) mas não do Si-Si (Ge-Ge) (sendo que a ligação Si-Si (Ge-Ge) é inativa no infravermelho, como foi comentado no início).



SiH			
a)	STRETCH	BEND (ROCK OR WAG)	
SiH ₂			
b)	SYMMETRIC STRETCH	ASYMMETRIC STRETCH	SCISSORS BEND
	ROCK	WAG	TWIST
SiH ₃			
c)	SYMMETRIC DEGENERATE STRETCH	SYMMETRIC DEGENERATE DEFORMATION	
	ROCK, WAG	TWIST	

Figura 3. Representação esquemática (a) das possíveis ligações do Si (Ge) com o H, e (b) bandas de absorção dos grupos de SiH_n (GeH_n).

Existem diferentes bandas de absorção possíveis do H com o Si (Ge), principalmente as bandas associadas às vibrações *stretching* (estiramento), ou *bending* (deformação), como é ilustrado na figura 3 para diferentes tipos de grupos. Mas no espectro infravermelho dos materiais de a-SiH (a-GeH), pode-se observar ou não (dependendo das condições de preparação do material) a banda *scissor* (*bending*). Esta banda só é observada se tivermos o Si (Ge) ligado a 2 ou mais H. No caso de não estar presente é um indicativo de que existe predominantemente ligações do Si (Ge) com um H.

Outro efeito a levar em consideração nesta análise é a **Electronegatividade**. Esta é uma medida empírica da tendência de um átomo numa molécula de atrair elétrons. Ela varia com o estado de oxidação do átomo.

A electronegatividade, é determinada, em parte, pela tendência do átomo ligar um elétron adicional e, também de manter os que já estão ligados. Nesse sentido, para determinar os valores da electronegatividade dos elementos, Pauling [3] propôs uma primeira relação, que logo depois foi modificada e atualizada por Allred e Rochow. Esta relação é dada pela seguinte expressão :

$$\chi = 0.359 \frac{Z}{r} + 0.744$$

onde (Ze) é a carga nuclear efetiva que age sobre o elétron de carga "e", e "r" é o raio médio do orbital, aproximadamente igual ao raio covalente do átomo. Esta equação nos leva aos seguintes dados, mostrados como exemplo :

H = 3.55	Si = 2.84
C = 3.79	Ge = 3.59
N = 4.49	O = 5.21

Observando as frequências de uma determinada ligação A - B, num determinado grupo molecular, observa-se um deslocamento (*shift*) no valor destas, quando são partes integrantes de um outro grupo. Este deslocamento está associado a variação da distância interatômica d_{A-B} da ligação. Este é o resultado da modificação na distribuição eletrônica do átomo hospede "A (ou B)", que é induzida pelos átomos substituindo no grupo, ou, por outros grupos. Este efeito é conhecido como "**Modelo de Indução-Química**" [4]. Neste modelo deve-se ter em consideração três fatores : i) soma das electronegatividades dos segundos vizinhos, ii) cargas parciais, e iii) média de "electronegatividades efetivas".

Para uma melhor ilustração do fato mencionado acima, podemos considerar o caso da ligação do Si-H. Considerando-se o modelo da indução, assume-se que a frequência vibracional do Si-H é diretamente proporcional à electronegatividade média do ambiente de vizinhança-próxima [8], isto é :

$$\nu = \nu_0 + b \sum X_A \quad (1)$$

onde as constantes ν_0 e b são determinadas empiricamente, X_A é a razão-estabilidade da electronegatividade (SRX) [10], e a soma é sobre os 3 vizinhos do grupo Si - H. As constantes são determinadas calculando X_A para o grupo Si - H em a-Si, Si_3N_4 e SiO_2 , (neste caso por exemplo). Utilizamos as frequências Si-H determinadas experimentalmente nestes materiais, as quais são : 1985, 2180 e 2260, respectivamente. Logo a equação (1) torna-se :

$$\nu = 1630 + 46 \sum X_A \quad \pm 12 \text{ cm}^{-1}$$

onde o somatório é aproximadamente : 8, 12 e 14 para cada material, respectivamente (observar referência [11] para maior detalhe deste fenômeno). Um efeito similar foi notado para a vibração Ge-II observadas com maior incorporação de nitrogênio, como mostrado no gráfico 4.12 do capítulo 4.

2.2 - Análise Quantitativa.

A análise quantitativa é a averiguação da concentração, das proporções e das relações dos constituintes de uma amostra. Até recentemente, a espectroscopia do infravermelho não era totalmente adequada para análises quantitativas porque existiam dificuldades práticas, tais como resposta da pena (não é constante em 0 e em 100% de transmitância durante a obtenção do espectro, tornando-se mais lenta e eventualmente sem sinal, quando aproxima-se de zero), erros do atenuador (a acuidade é governada pelos mecanismos de precisão que movem as cunhas do atenuador, sendo necessário calibrar o eixo durante toda a operação para assegurar acuidade constante), radiação parasita (desde que a pena "morre" a 0%Transmissão é impossível avaliar com precisão os erros provenientes de radiações parasitas ou extraviadas), re-radiação (o aquecimento da amostra durante a obtenção do espectro

pode provocar uma redução na intensidade da banda principalmente nas absorções elevadas) e parâmetros de operação (a repetibilidade e a reprodutibilidade numa análise de infravermelho depende da habilidade do operador para ajustar o ótimo desempenho do equipamento, podendo a inabilidade causar erros de até 50%).

Nos últimos anos, equipamentos mais modernos têm procurado corrigir estas deficiências automatizando várias situações de modo que a espectroscopia vibracional passa, também com a ajuda de microcomputadores, a ser utilizada para as análises quantitativas com sucesso.

Combinando análise qualitativa com quantitativa, a análise de espécimes não-voláteis tais como polímeros, exame de materiais sensíveis ao calor, caracterização de amorfos, e sólidos insolúveis, etc; todos estes problemas podem ser contornados usando espectroscopia por transmissão no infravermelho.

REFERÊNCIAS

1. Herbtez , *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Company, 1945
2. W. Bueno, *Manual de Espectroscopia* (1990).
3. Pauling, J. *Amer. Chem. Soc.* 34, 3570 (1932).
4. D. V. Tsu, G. Lucovsky, B. N. Davidson, *Phys. Rev.* 40, 3, 1795 (1989)