

Este exemplar corresponde à redação  
final da tese de mestrado defendida  
pelo aluno Maurício Morais de Lima Jr.  
e aprovada pela comissão julgadora

24 de março de 1998



**Influência do Hidrogênio nas  
Propriedades Ópticas, Estruturais e  
Termomecânicas de Germânio  
Amorfo Hidrogenado.**

**Maurício Morais de Lima Jr.**

Orientador: 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 1998.

UNIDADE IFGW - IF - 1128  
N.º CHAMADA:  
T/unicamp  
628i  
V. 1  
TÍTULOS EC/ 33 870 M  
PREÇO 355/98  
C  D   
PREÇO R\$ 11,00  
DATA 15/05/98  
N.º CPD C. 400110625-0

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW- UNICAMP

**L628i** Lima Jr., Maurício Morais de  
**Influência do hidrogênio nas propriedades ópticas, estruturais e termomecânicas de germânio amorfo hidrogenado / Maurício Morais de Lima Jr.- Campinas, SP: [s.n.], 1998.**

**Orientador: Francisco das Chagas Marques**  
**Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".**

**1. Germânio. 2. Semicondutores amorfos. I. Marques, Francisco das Chagas. II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.**

**PARECER DE APROVAÇÃO**  
**DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE**  
**MAURÍCIO MORAIS DE LIMA JÚNIOR**

**DATA : 18 / 02 / 98**

**BANCA EXAMINADORA:**



**- Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques (Orientador do Candidato)**



**- Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta**



**- Prof. Dr. Douglas Soares Galvão**

*Dedico este trabalho aos meus pais,  
Maurício e Valone, e à Raquel.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Francisco das Chagas Marques pela dedicação e paciência demonstradas ao ensinar e, acima de tudo, pela sincera amizade desenvolvida ao longo destes anos de trabalho.

A Rodrigo Gribel Lacerda e Johnny Vilcarrromero Lopez pela ajuda nos momentos difíceis, pela força, pelas inúmeras discussões e pela sólida amizade que certamente durará.

Aos demais professores do Laboratório de Pesquisas Fotovoltáicas: Prof. Ivan Chambouleyron, Prof. Fernando Alvarez, Prof. Leandro Tessler e Prof. David Comedi pelo incentivo e colaboração.

A todos os amigos e colegas de trabalho: Ricardo Campomanes, Carla Bittencourt, Marcelo Mulato, Nelson M. Victória, Fábio D. Origo, Françoise T. Reis, Carola Iñiguez e Peter Hammer.

Aos técnicos do laboratório Maria Izabel e Carlos Piacenti pelo auxílio.

À Cláudia Reis pelos trabalhos de secretaria.

À turma de 92 pela amizade e companheirismo que tornaram possível a vida à 3000 km da civilização.

Aos conterrâneos e amigos George de Oliveira Marques e André Luis de Vasconcelos Coelho que me ajudaram a não esquecer as raízes.

À FAPESP, ao PADCT, à FINEP e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

À toda a minha família que, mesmo à distância, esteve apoiando e torcendo pela realização deste trabalho. Em especial ao meu irmão, Lucas Marques Moraes de Lima, que suportou minha neurastenia diariamente, e o fez com brilhantismo.

Por fim, à todos que de algum modo colaboraram com a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADO!

*Só a Natureza é divina, e ela não é divina...*

*Se falo dela como de um ente*

*É que para falar dela preciso usar da linguagem dos homens*

*Que dá personalidade às cousas,*

*E impõe nome às cousas.*

*Mas as cousas não têm nome nem personalidade:*

*Existem, e o céu é grande a terra larga,*

*E o nosso coração é do tamanho de um punho fechado...*

*Bendito seja eu por tudo quanto sei.*

*Gozo tudo isto como quem sabe que há o sol.*

Alberto Caeiro (Fernando Pessoa)

*“Olá, guardador de rebanhos,  
Aí a beira da estrada,  
Que te diz o vento que passa?”*

*“Que é vento, e que passa,  
E que já passou antes,  
E que passará depois.  
E a ti o que te diz?”*

*“Muita cousa mais do que isso.  
Fala-me de muitas outras cousas.  
De memórias e de saudades  
E de cousas que nunca foram”*

*“Nunca ouviste passar o vento.  
O vento só fala de vento.  
O que lhe ouviste foi mentira,  
E a mentira está em ti.”*

Alberto Caeiro (Fernando Pessoa)

## RESUMO

Estudamos a influência do hidrogênio nas propriedades ópticas, estruturais e termomecânicas de filmes finos de germânio amorfo hidrogenado,  $a\text{-Ge:H}$ , preparados por *rf-sputtering*. A estrutura das ligações entre o germânio e o hidrogênio foi estudada através do espectro de absorção na região do infravermelho. As amostras apresentam as bandas *wagging*, *stretching* e *bending* associadas aos diversos modos vibracionais das ligações do germânio com o hidrogênio. Observamos um acréscimo no parâmetro de microestrutura, que pode ocorrer devido ao aumento nos radicais  $\text{GeH}_2$  ou  $\text{GeH}_3$  ou pode ser causado por um aumento nas ligações  $\text{GeH}$  no interior de *voids*. Encontramos um deslocamento, para maiores energias (*blue shift*), das bandas *wagging* e *stretching* quando ocorre um aumento na concentração de hidrogênio. Este efeito pode ser atribuído à redução na constante dielétrica do material provocada pela presença de H na rede do Ge. Mostramos que é possível utilizar a banda *stretching* para uma estimativa da concentração de H ligado.

Verificamos que o aumento da incorporação de hidrogênio nos filmes provoca um crescimento na quantidade de bolhas que surgem nas amostras. Este fenômeno está associado à presença de *stress* compressivo e de hidrogênio molecular nos filmes. O valor do *stress* compressivo varia de 0.3 GPa, para filmes não hidrogenados, até cerca de 0.7 GPa, para amostras com concentração total de hidrogênio de 17%.

O *biaxial modulus* do material diminui com o aumento do conteúdo de hidrogênio nos filmes. Este resultado está de acordo com o modelo de He e Thorpe que relaciona as constantes elásticas com a coordenação média da rede. O coeficiente de dilatação térmica,  $\alpha$ , foi obtido pela primeira vez para filmes finos de germânio amorfo. Ocorre um aumento no valor de  $\alpha$  quando há um acréscimo na concentração de hidrogênio nas amostras.

## ABSTRACT

We studied the influence of hydrogen on the optical, structural, and thermomechanical properties of hydrogenated amorphous germanium thin films,  $a\text{-Ge:H}$ , prepared by rf-sputtering. Infrared spectroscopy was used to study the structure of the  $\text{GeH}_n$  sites. The samples present wagging, stretching, and bending modes related to  $\text{GeH}$ ,  $\text{GeH}_2$ , and  $\text{GeH}_3$  bonds. We also observed an increase in the microstructure parameter as the hydrogen content increased. This could be related to an increase in the  $\text{GeH}_2$  and  $\text{GeH}_3$  concentration, or  $\text{GeH}$  bonds in the voids. In addition, there is a shift to higher energies (blue shift) of the wagging and stretching bands as the hydrogen concentration increases. This shift can be explained by the reduction of the dielectric constant of the films, resulting from the presence of hydrogen in the germanium network. We also showed the possibility of using the stretching band to estimate the concentration of bonded hydrogen in the films.

We verified that the incorporation of hydrogen increases the presence of bubbles and pin holes on the films surface. This phenomenon is related to the compressive stress and the presence of molecular hydrogen in the film structure. The values for the compressive stress vary from about 0.3 GPa, for non-hydrogenated films, to about 0.7 GPa, for samples with total hydrogen concentration of about 17 at.%.

The biaxial modulus decreases with the increase in the hydrogen concentration in the films. This result is in agreement with the model developed by He and Thorpe who relate the elastic constants of the material to the mean coordination of the network. We also measured, for the first time, the thermal expansion coefficient of  $a\text{-Ge:H}$  films as a function of the hydrogen content. We observed that an increase in the hydrogen concentration led to an increase in the thermal expansion coefficient.

# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>2</b>
<b>CAPÍTULO 2 – PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS</b>	<b>3</b>
<b>2.1 – INTRODUÇÃO</b>	<b>3</b>
<b>2.2 – DESCRIÇÃO DA TÉCNICA</b>	<b>4</b>
<b>2.3 – CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO</b>	<b>5</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>8</b>
<b>CAPÍTULO 3 – PROPRIEDADES ÓPTICAS</b>	<b>10</b>
<b>3.1 – INTRODUÇÃO</b>	<b>10</b>
<b>3.2 – SUPORTE TEÓRICO</b>	<b>10</b>
<b>3.3 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>13</b>
<b>3.4 – RESULTADOS</b>	<b>17</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>21</b>
<b>CAPÍTULO 4 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS</b>	<b>22</b>
<b>4.1 – INTRODUÇÃO</b>	<b>22</b>
<b>4.2 – SUPORTE TEÓRICO</b>	<b>23</b>
<b>4.3 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>26</b>
4.3.1 – INFRAVERMELHO	26
4.3.2 – MICROSCOPIA ÓPTICA	29
4.3.3 – CONCENTRAÇÃO TOTAL DE HIDROGÊNIO	29
<b>4.4 – RESULTADOS</b>	<b>29</b>
4.4.1 – INFRAVERMELHO	29
4.4.2 – MICROSCOPIA ÓPTICA	37
4.4.3 – CONCENTRAÇÃO TOTAL DE HIDROGÊNIO	40
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>41</b>
<b>CAPÍTULO 5 – PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS</b>	<b>43</b>
<b>5.1 – INTRODUÇÃO</b>	<b>43</b>
<b>5.2 – SUPORTE TEÓRICO</b>	<b>44</b>
<b>5.3 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>48</b>
<b>5.4 – RESULTADOS</b>	<b>52</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>56</b>
<b>CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES</b>	<b>58</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>60</b>

# CAPÍTULO 1

## Introdução

A pesquisa em materiais semicondutores, que deu origem à indústria de microeletrônica existente hoje, é um dos tópicos que recebe grande atenção na área de Física da Matéria Condensada. Em particular, os semicondutores amorfos ocuparam um papel de destaque na pesquisa desenvolvida nos últimos 20 anos. A viabilidade tecnológica desse tipo de material para a fabricação de dispositivos foi mostrada por W. E. Spear e P. G. LeComber [1] quando conseguiram dopar o silício amorfo hidrogenado,  $\alpha$ -Si:H. Hoje em dia, os semicondutores amorfos são utilizados, por exemplo, em células solares, no endereçamento de telas planas de cristal líquido, na fabricação de transistores de efeito de campo, e diodos luminescentes [2]. Estima-se que a indústria do silício amorfo movimente um mercado superior a 1 bilhão de dólares por ano.

O Laboratório de Pesquisas Fotovoltáicas vem desenvolvendo desde 1985 um trabalho sistemático sobre o germânio amorfo hidrogenado,  $\alpha$ -Ge:H, e suas ligas [3-10]. O  $\alpha$ -Ge:H é um material de grande interesse pelo seu potencial em aplicações tecnológicas. Devido a sua pequena banda proibida, cerca de 1eV, é um bom material para fabricação de detectores de infravermelho ou de células solares multicamadas. Sua utilização para fabricação de dispositivos, entretanto, é limitada pela grande quantidade de *pin holes* (buracos que vão da superfície do filme até a interface com o substrato) presente no material. Estes *pin holes* normalmente provocam curto-circuito quando se tenta a realização de contatos.

O hidrogênio desempenha um papel fundamental no  $\alpha$ -Ge:H. Muitas das suas propriedades dependem da quantidade e da maneira como o H está ligado ao Ge. A utilização do hidrogênio deve-se principalmente ao fato de que, ao entrar na rede do germânio, ele passiva as ligações pendentes (*dangling bonds*) e substitui as ligações Ge-Ge mais fracas [11]. Todavia, ele pode provocar a degradação de algumas outras propriedades do material como: o aparecimento dos *pin holes* [12] e mudanças na densidade de *voids* [13]. Devido a este fato, torna-se essencial o estudo sistemático do efeito da hidrogenação no  $\alpha$ -Ge:H. O objetivo principal deste trabalho é investigar a

influência do hidrogênio nas propriedades ópticas, estruturais e termomecânicas de germânio amorfo hidrogenado.

## Referências

- <sup>1</sup> W. E. Spear e P. G. LeComber, *Solid State Communications* **17**, 1193 (1975).
- <sup>2</sup> P. G. LeComber, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **77-78**, 1081 (1986).
- <sup>3</sup> F. C. Marques, Tese de Doutorado, IFGW, Unicamp (1989). ✓
- <sup>4</sup> C. F. O. Graeff, Tese de Mestrado (1991) e Doutorado (1994), IFGW, Unicamp. ✓
- <sup>5</sup> A. R. Zanatta, Tese de Mestrado (1991) e Doutorado (1995), IFGW, Unicamp.
- <sup>6</sup> J. Vilcarromero, Tese de Mestrado, IFGW, Unicamp (1994).
- <sup>7</sup> M. Mulato, Tese de Mestrado, IFGW, Unicamp (1994).
- <sup>8</sup> R. Campomanes, Tese de Mestrado, IFGW, Unicamp (1994).
- <sup>9</sup> F. Fajardo, Tese de Doutorado, IFGW, Unicamp (1995).
- <sup>10</sup> F. T. Reis, Tese de Mestrado, IFGW, Unicamp (1997).
- <sup>11</sup> J. D. Joannopoulos e G. Lucovsky, *Hydrogenated Amorphous Silicon II* (Springer-Verlag, Berlin, 1984). ↗
- <sup>12</sup> H. R. Shanks and L. Ley, *Journal of Applied Physics*, **52** (2), 811 (1981) ✓
- <sup>13</sup> M. Mulato, I. Chambouleyron e I. L. Torriani, *Journal of Applied Physics*, **79** (8), 4453 (1996).

## CAPÍTULO 2

## Preparação de Amostras

## 2.1 – Introdução

Existem um número muito grande de técnicas disponíveis para a fabricação de filmes finos amorfos. Elas possibilitam a preparação de amostras com as mais diversas características. Dentre as mais utilizadas, podemos destacar: a evaporação térmica, a evaporação por feixe de elétrons; PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), também conhecida como *glow discharge*; *rf-sputtering* [1-3]; entre outras. O mesmo material, preparado por técnicas diferentes, pode apresentar propriedades totalmente distintas [2]. A escolha da técnica mais apropriada depende do material com o qual deseja-se trabalhar e da aplicação que se pretende. A evaporação é muito empregada para fabricação de contatos metálicos; o  $\alpha$ -Si:H, com qualidade eletrônica suficiente para fabricação de dispositivos, costuma ser fabricado por PECVD [4]; o  $\alpha$ -Ge:H de melhor qualidade eletrônica é obtido normalmente por técnicas que possibilitam o bombardeio do material durante o crescimento, como *rf-sputtering* [5,6] ou *glow discharge* depositado no catodo [7]. Além de possibilitar a preparação de amostras de  $\alpha$ -Ge:H próximas ao “estado-da-arte” (densidade de defeitos de cerca de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  [8]), a técnica de *rf-sputtering* permite a introdução de impurezas dopantes utilizando fontes sólidas [9], o que evita o uso de gases como diborana,  $\text{B}_2\text{H}_6$ , ou fosfina,  $\text{PH}_3$ , que são altamente tóxicos (se respirados, mesmo em pequenas concentrações, podem ser letais).

Como o objetivo deste trabalho é estudar a influência do hidrogênio em diversas propriedades do material, o uso do sistema de *rf-sputtering* justifica-se, principalmente, porque ele nos permite variar, de maneira controlada, a concentração de H nas amostras. Somado a isto, o Laboratório de Pesquisas Fotovoltáicas tem uma grande tradição no emprego desta técnica para fabricação de  $\alpha$ -Ge:H, o que nos possibilitou partir de condições de preparação otimizadas para obtenção de um material de boa qualidade optoeletrônica (energia de Urbach  $< 60 \text{ meV}$  e energia de ativação próxima a  $0.50 \text{ eV}$  [8]).

## 2.2 – Descrição da Técnica

Na *figura 2.1* temos um esquema que representa o sistema comercial modelo Z400, da Leybold-Heraeus. Ele é composto basicamente por: dois eletrodos, um aterrado e o outro ligado a uma fonte de rádio frequência; um sistema de bombas de vácuo; um aquecedor para os substratos; uma armadilha de  $N_2$  líquido; e controladores dos fluxos dos gases na entrada da câmara.

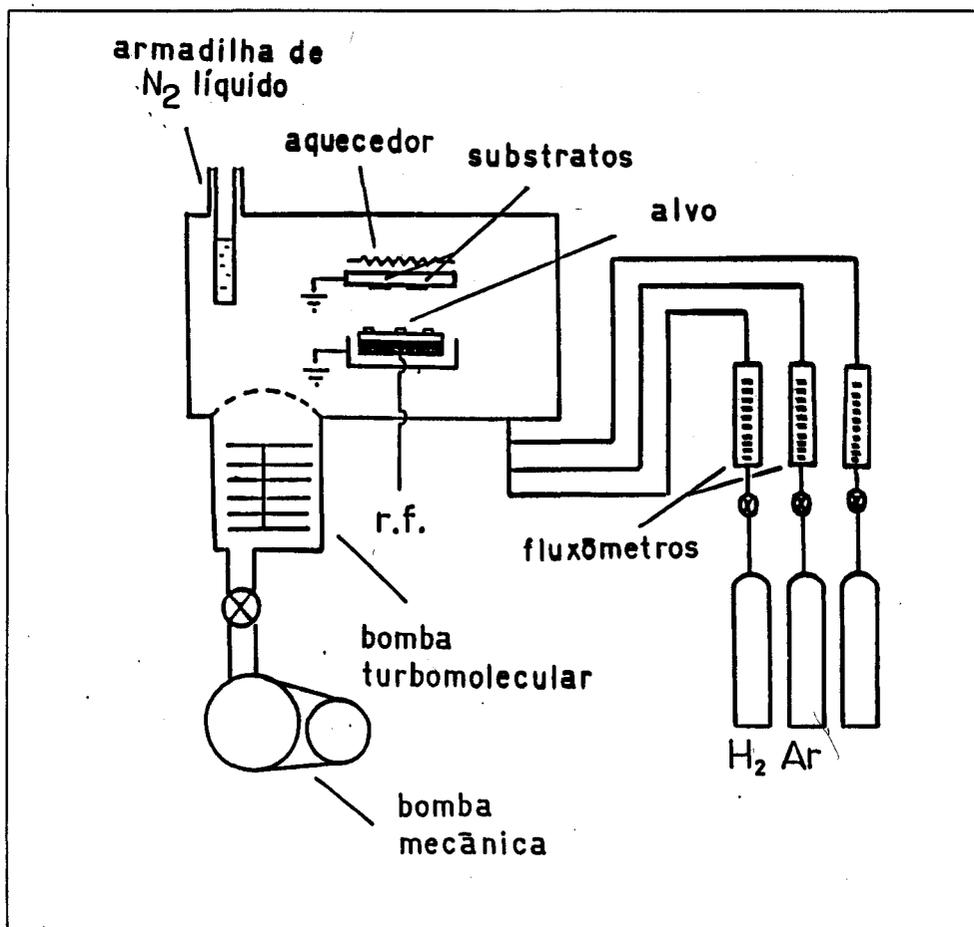


Figura 2.1 – Diagrama ilustrativo do sistema de *rf-sputtering*.

Partindo de uma pressão de base menor que  $10^{-6}$  mbar, um gás, normalmente inerte (argônio no nosso caso), é introduzido na câmara. Quando a rádio frequência é acionada, esse gás ioniza-se formando íons  $Ar^+$  que são acelerados em direção ao catodo, onde é colocado o alvo do material que será depositado (utilizamos um alvo de Ge com pureza de 99.999% de 3 polegadas de diâmetro). Ao colidir com ele, os íons de  $Ar^+$ ,

arrancam átomos da sua superfície que são depositados por toda a câmara, em particular nos substratos. O porta-substrato, em geral, é mantido aquecido a uma temperatura controlada. Para obtenção de filmes hidrogenados, adiciona-se  $H_2$  à atmosfera de argônio. A entrada dos gases na câmara é controlada por fluxômetros MKS.

A estrutura e a qualidade do material obtido dependem de vários parâmetros que devem ser controlados durante a deposição. Um dos mais importantes é a tensão de *bias*,  $V_b$ . De maneira simplificada, esta tensão é a diferença de potencial média entre os eletrodos. Quanto maior for o *bias*, maior será a energia dos íons  $Ar^+$  e, conseqüentemente, dos átomos do alvo arrancados por eles. Dependendo da energia com que os átomos do alvo chegam à superfície do filme em formação, a amostra pode apresentar estruturas muito distintas. A energia também é influenciada pela pressão do gás durante a deposição,  $P_T$ . A altas pressões, ocorre uma redução no livre caminho médio dos íons, o que provoca uma diminuição na energia cinética média dos íons. Outro parâmetro essencial, é a quantidade de  $H_2$  na câmara. Além de alterar o conteúdo de H incorporado aos filmes, a diluição do argônio com hidrogênio apresenta outros efeitos. Como veremos mais adiante, a taxa de deposição das amostras, por exemplo, é afetada pela pressão parcial de  $H_2$ , uma vez que a pressão total na câmara foi mantida fixa. A temperatura do substrato durante a deposição,  $T_d$ , é determinante para a estrutura do material, pois a concentração de hidrogênio ligado ao germânio e a densidade de *voids* dependem de modo acentuado de  $T_d$  [10,11]. Antes do início da deposição dos filmes, é importante também que o sistema esteja limpo ( $P_{base} \leq 10^{-6}$  mbar), pois moléculas residuais na atmosfera da câmara como  $N_2$  podem alterar algumas propriedades optoeletrônicas das amostras, uma vez que o nitrogênio dopa o germânio, mesmo a baixas concentrações [12].

### 2.3.– Condições de Preparação

Com a finalidade de estudar as propriedades termomecânicas dos filmes (capítulo 5), as amostras foram depositadas em substratos de Si e Ge cristalinos com orientação  $\langle 111 \rangle$ , GaAs cristalino com orientação  $\langle 100 \rangle$ , vidro 7059 da *corning glass* e quartzo fundido. Todos cortados em tiras de  $25 \times 4$  mm<sup>2</sup> de área. As análises de infravermelho (capítulo 4) foram realizadas utilizando o substrato de Si. Para o estudo de espectroscopia

na região do visível (capítulo 3), foi utilizado o substrato de vidro *corning glass*. Outro substrato de Si cristalino, de  $25 \times 10 \text{ mm}^2$ , foi empregado para realização de medidas de ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*), que serão tratadas no capítulo 4.

Escolhemos como ponto de partida para as condições de preparação de nossa série de amostras, as que produzem o material com as melhores propriedades opto-eletrônicas obtido no nosso grupo de pesquisa [13]. Com exceção do fluxo de  $\text{H}_2$  na entrada da câmara, todos os outros parâmetros foram mantidos fixos. A *tabela 2.1* mostra os valores utilizados para cada um deles.

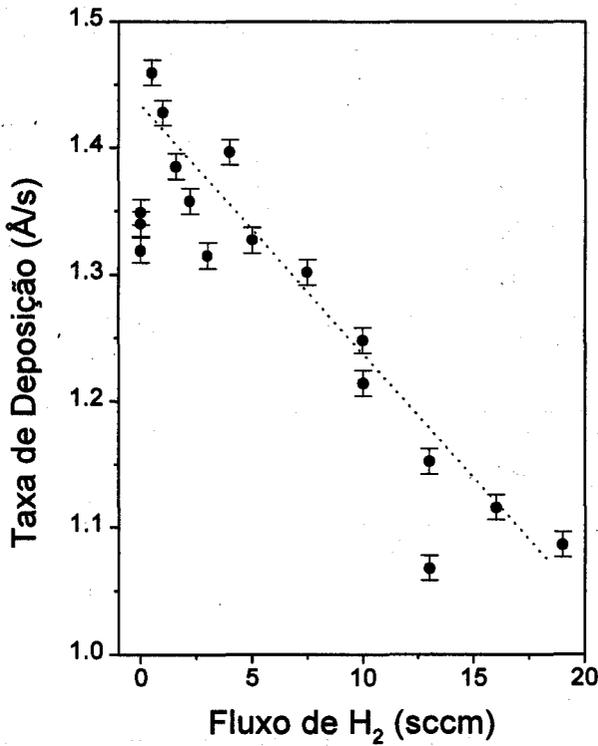
**Tabela 2.1** – Parâmetros utilizados no sistema de *rf-sputtering* durante a preparação da série de amostras.

Parâmetro	Valor Utilizado
Temperatura	180 °C
Pressão total	$1.5 \times 10^{-2}$ mbar
Bias	640 V
Pressão de base	$\leq 10^{-6}$ mbar
Fluxo de $\text{H}_2$	Entre 0 e 24 sccm

A variação no fluxo de  $\text{H}_2$  (entre 0 e 24 sccm) foi utilizada para que pudessemos obter amostras com a máxima variação possível na concentração de H. De fato, conforme veremos no capítulo 4, mantidas as condições descritas acima, amostras preparadas com fluxos maiores que 24 sccm não apresentam um aumento na incorporação de H nos filmes. Além disso, para altos fluxos, as amostras começam a descolar-se do substrato.

Nossas amostras possuem, tipicamente, espessuras da ordem de 3  $\mu\text{m}$ . Nas condições de deposição utilizadas, a taxa de crescimento varia com o fluxo de  $\text{H}_2$  empregado dentro do intervalo entre 1 e 1.5  $\text{\AA}/\text{s}$ , como pode ser observado através da *figura 2.2*. Percebe-se que um acréscimo no valor do fluxo de  $\text{H}_2$  é acompanhado de uma diminuição na taxa de deposição. Como a pressão total na câmara manteve-se constante, um aumento no fluxo de  $\text{H}_2$  corresponde a um decréscimo na pressão de Ar. Isto provoca uma atenuação do bombardeio no alvo de Ge, reduzindo o número de átomos que são

arrancados em um determinado intervalo de tempo, com a conseqüente diminuição da taxa de deposição. Na *tabela 2.2* mostramos, além do fluxo de H<sub>2</sub> e da taxa de deposição, uma série de parâmetros que caracterizam a deposição das amostras.



**Figura 2.2** – Taxa de deposição de nossas amostras em função do fluxo de H<sub>2</sub>. A queda na taxa está associada com a diluição do Ar em H<sub>2</sub>.



- <sup>7</sup> W. A. Turner, S. J. Jones, D. Pang, B. E. Bateman, J. H. Chen, Y. M. Li, F. C. Marques, A. E. Wetsel, P. Wickboldt, W. Paul, J. Bodart, R. E. Norberg, I El Zawawi e M. L. Theye, *Journal of Applied Physics*, **67**, 7430 (1990).
- <sup>8</sup> I. Chambouleyron, C. F. Graeff, A. R. Zanatta, F. Fajardo, M. Mulato, R. Campomanes, D. Comedi e F. C. Marques, *Physica Status Solidi (b)*, **192**, 241 (1995).
- <sup>9</sup> I. Chambouleyron e D. Comedi, *Journal of Non-Crystalline Solids*, a ser publicado.
- <sup>10</sup> M. Mulato, Tese de Mestrado, IFGW, Unicamp (1994).
- <sup>11</sup> M. Mulato, I. Chambouleyron e I. L. Torriani, *Journal of Applied Physics*, **79** (8), 4453 (1996).
- <sup>12</sup> A. R. Zanatta, Tese de Mestrado, IFGW, Unicamp (1991).
- <sup>13</sup> A. R. Zanatta e I. Chambouleyron, *Physical Review B*, **46**, 2119 (1992).

## CAPÍTULO 3

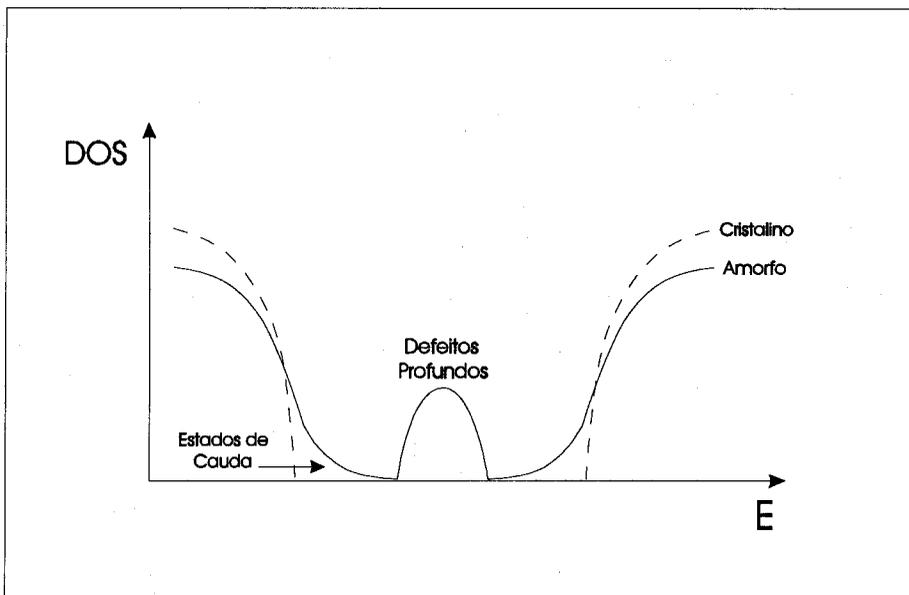
### *Propriedades Ópticas*

#### 3.1 – Introdução

Neste capítulo, trataremos de algumas propriedades do  $\alpha$ -Ge:H que são de grande influência em aplicações tecnológicas, tais como: o índice de refração,  $n$ , e a banda proibida. Como já mencionamos no capítulo 1, as principais aplicações do  $\alpha$ -Ge:H são a fabricação de detectores de infravermelho e seu uso em células solares multicamadas. Isto deve-se, basicamente, ao fato do germânio possuir uma pequena banda proibida, da ordem de 1 eV. O índice de refração também é um parâmetro de fundamental importância na fabricação de dispositivos ópticos. É necessário conhecer seu valor, por exemplo, para prever o comportamento do dispositivo, ou mesmo, verificar modelos teóricos. É importante lembrar que as propriedades ópticas são diretamente influenciadas pela hidrogenação. É comum observar que a introdução de H em uma rede amorfa produz um alargamento da banda proibida [1].

#### 3.2 – Suporte Teórico

Em semicondutores cristalinos, a banda proibida é freqüentemente explicada como sendo uma consequência da periodicidade da rede. Portanto, nos materiais amorfos, a ausência de ordem de longo alcance deveria impossibilitar o aparecimento de *gaps* (intervalos de energia proibida). Hoje no entanto, sabemos que o aparecimento de bandas é influenciado fortemente pela ordem de curto alcance, que é a mesma tanto em um cristal como em seu similar amorfo. Logo, a falta de simetria translacional pode ser considerada apenas uma perturbação na configuração eletrônica [2]. Para os semicondutores amorfos, a rigor, o termo banda proibida é um abuso de linguagem, pois, na verdade, existem estados de energia permitida dentro do *gap*. Podemos representar a densidade de estados de um material amorfo (DOS) de maneira muito semelhante a do cristalino, como pode ser visto na *figura 3.1*. Todavia, uma das principais diferenças é a substituição das bordas abruptas por caudas bem mais suaves que penetram no *gap*. Estes novos estados são gerados pelos desvios no ângulo ou no comprimento das ligações. Há ainda, estados de defeitos profundos, que aparecem próximos ao centro da banda



**Figura 3.1** – Comparação entre a densidade de estados de um semicondutor cristalino e a de um amorfo.

proibida. Normalmente, eles estão associados a defeitos de coordenação, que não existem em cristais perfeitos.

Essas mudanças na densidade de estados refletem-se na curva de absorção óptica, *figura 3.2*, que apresenta três regiões bem distintas, relacionadas às diferentes transições. As de maior energia, correspondem às excitações banda-banda (os elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução). Há uma faixa de energias intermediárias, em cuja absorção é exponencial, que diz respeito a transições cauda-cauda, banda-cauda ou cauda-banda. Por fim, na região de menores energias, as transições são banda-defeito ou defeito-banda.

No caso de materiais amorfos, a banda proibida é definida como sendo uma região cuja densidade de estados é muito baixa, quando comparada a densidade de estados de bandas. A definição dos limiares das bandas de condução e de valência, e a conseqüente determinação do *gap*, não é muito precisa. A escolha de um valor para representá-lo, de certa maneira, é arbitrária.  $E_{04}$  e  $E_{Tauc}$  são os parâmetros comumente utilizados para representar o *gap* em materiais amorfos.  $E_{04}$  é definido como sendo o

valor de energia do fóton em que o coeficiente de absorção vale  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ .  $E_{\text{Tauc}}$  é obtido a partir da equação [3]:

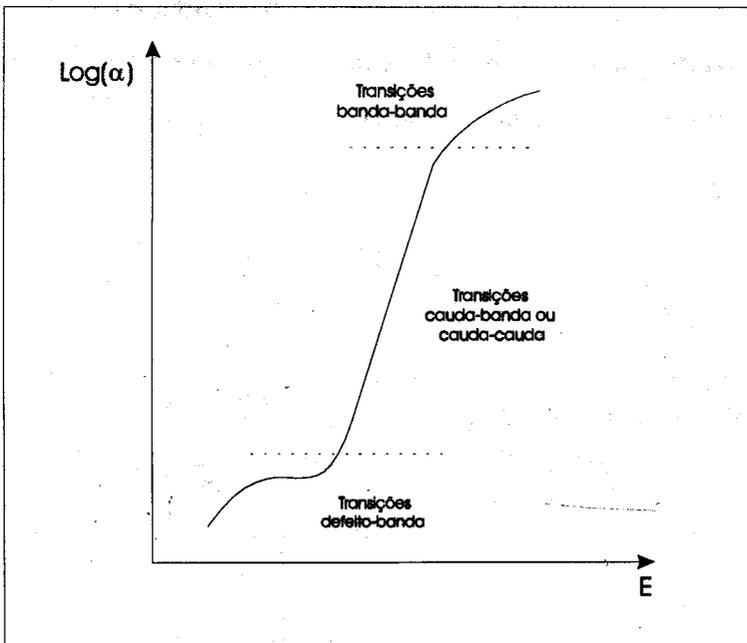
$$(\alpha E)^{1/2} = B^{1/2}(E - E_{\text{Tauc}}) \quad (3.1)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção;  $B$  é o parâmetro de Tauc, associado à matriz de transição; e  $E$  é a energia do fóton incidente. Esta expressão supõe que as densidades de estados no topo da banda de valência e no fundo da banda de condução são parabólicas.

O índice de refração complexo,  $\tilde{n}$ , de um sólido é dado por [4]:

$$\tilde{n} = n + ik \quad (3.2)$$

onde  $n$  é o índice de refração e  $k$  é o coeficiente de extinção que está associado com o



**Figura 3.2** – Representação esquemática do coeficiente de absorção de um material amorfo em função da energia da radiação incidente. Estão assinaladas as regiões que correspondem as diferentes transições.

coeficiente de absorção através da expressão  $k = \alpha\lambda/4\pi$ .

A constante dielétrica,  $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ , está relacionada com o índice de refração pela expressão:  $\tilde{n}^2 = \tilde{\epsilon}$ , de forma que [4]:

$$\epsilon_1 = (n^2 - k^2) \tag{3.3a}$$

$$\epsilon_2 = 2nk \tag{3.3b}$$

Além disto, o índice de refração varia em função do comprimento de onda da radiação incidente, de acordo com a bem conhecida expressão de Cauchy [5]:

$$n = n_0 + a/\lambda^2 \tag{3.4}$$

onde  $n_0$  é o índice de refração estático (extrapolação para comprimento de onda infinito) e  $a$  é uma constante que depende do material.

### 3.3 – Procedimentos Experimentais

As medidas das propriedades ópticas foram realizadas através da técnica de transmissão na região do visível (500 – 2500 nm). Utilizamos um espectrômetro de feixe

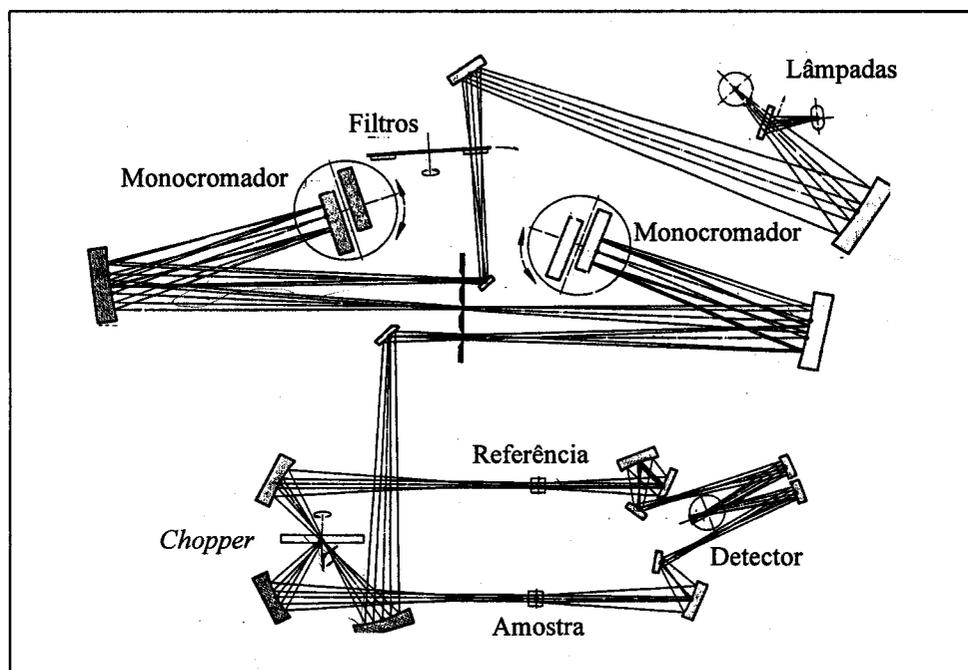
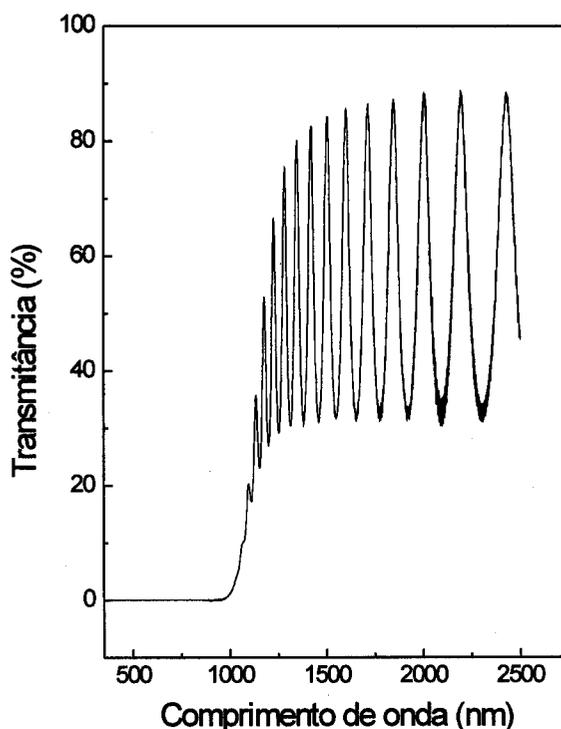


Figura 3.3 – Esquema da montagem experimental do espectrômetro  $\lambda 9$ .

duplo da marca *Perkin-Elmer*, modelo  $\lambda 9$ . A *figura 3.3* mostra um diagrama simplificado do arranjo experimental deste aparelho. A luz proveniente de uma lâmpada halógena, passa, inicialmente, por um sistema de monocromadores. O feixe monocromático, em seguida, é dividido em dois. Um incide sobre a amostra, enquanto o outro é deixado livre para que possa ser descontada a resposta óptica do sistema.

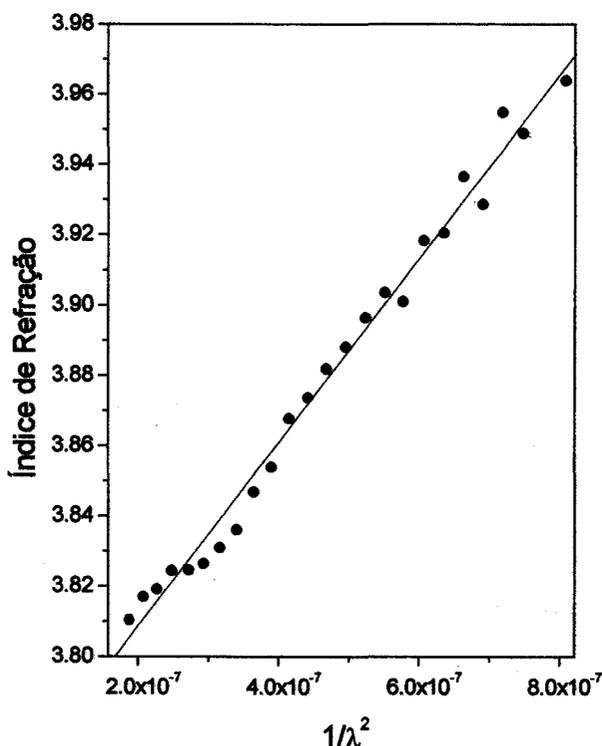
A *figura 3.4* mostra um resultado experimental típico obtido para o espectro de transmissão de uma amostra de *a-Ge:H*. Pode-se observar, claramente, as franjas de interferência provocadas pelas múltiplas reflexões na superfície do filme e na interface filme-substrato. Percebe-se, também, 3 distintas regiões de absorção. A primeira, para maiores comprimentos de onda, é transparente ( $\alpha \approx 0$ ). Depois, há uma região de fraca absorção, onde o valor do máximo de transmissão começa a cair. Por último, a absorção se torna tão alta que a interferência é destruída. Após a obtenção de um espectro como este, utilizamos o método de Swanepoel [5], para determinar o índice de refração, o coeficiente de absorção e a espessura das amostras.



**Figura 3.4** – Resultado experimental obtido para o espectro de transmissão da amostra #13, utilizando o espectrômetro  $\lambda 9$ .

De maneira simplificada, o método consiste do seguinte: para cada um dos máximos e mínimos de transmissão na região transparente, determina-se o valor de  $n$  e o correspondente valor de  $\lambda$ . Fazendo uso da expressão (3.4), podemos fazer um gráfico de  $n$  vs  $1/\lambda^2$ , como mostrado na *figura 3.5*. O valor do coeficiente linear da reta que melhor se ajusta aos valores experimentais corresponde ao valor de  $n_0$ . Através da relação entre o índice de refração e o comprimento de onda, calcula-se a espessura do filme fino, utilizando a equação básica para franjas de interferência ( $2nt_f = m\lambda$ , onde  $m$  é um inteiro para máximos, e um semi-inteiro para mínimos;  $t_f$  é a espessura do filme).  $\alpha(\lambda)$  é calculado, utilizando-se expressões que relacionam a transmissão, o índice de refração e a espessura, com o coeficiente de absorção [5].

A *figura 3.6* mostra a curva do coeficiente de absorção, obtida como descrito acima, em função da energia do fóton incidente. O valor de  $E_{04}$  está indicado na figura.



**Figura 3.5** – Obtenção de  $n(\lambda)$  através de ajuste linear da curva de  $n$  vs  $1/\lambda^2$  para amostra #13. O coeficiente linear corresponde ao índice de refração estático.

$E_{Tauc}$  é obtido a partir da região linear do gráfico de  $(\alpha n E)^{1/2}$  vs  $E$ , como pode ser visto na figura 3.7.

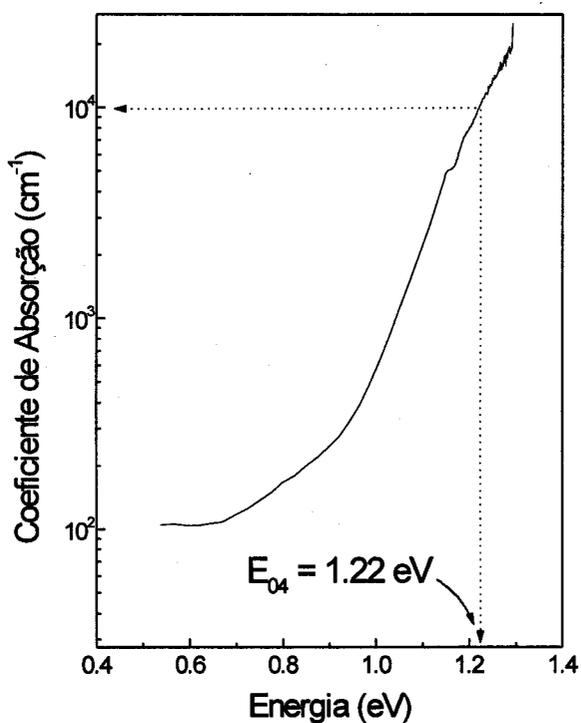


Figura 3.6 – Resultado experimental do coeficiente de absorção em função da energia do fóton incidente para a amostra #13, obtida através do método de Swanepoel. Está assinalado o valor correspondente a  $E_{04}$ .

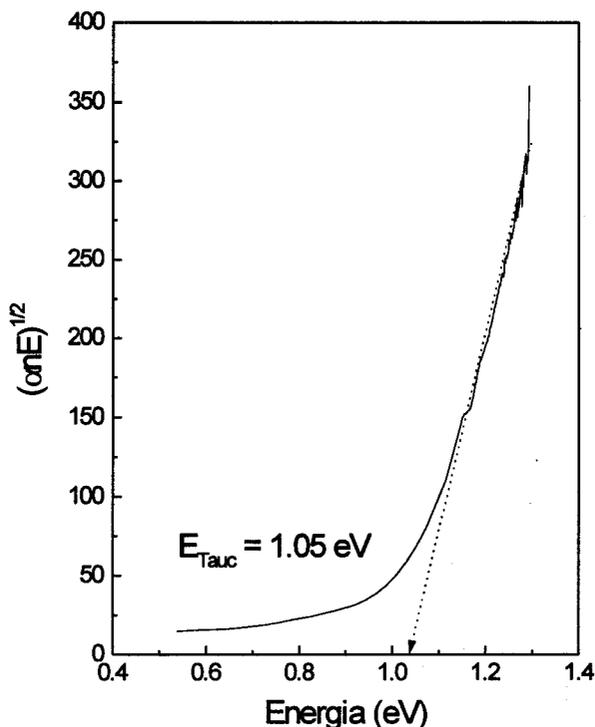


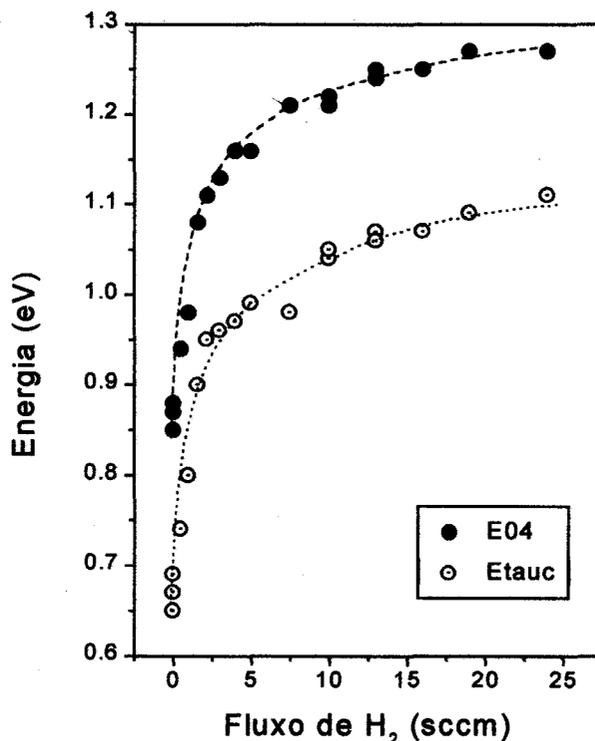
Figura 3.7 – Obtenção de  $E_{Tauc}$  através da extrapolação da região linear da curva de  $(\alpha n E)^{1/2}$  vs  $E$  para a amostra #13.

### 3.4 – Resultados

A figura 3.8 mostra a variação dos valores de  $E_{04}$  e  $E_{Tauc}$ , para filmes de  $\alpha$ -Ge:H, em função da pressão parcial de  $H_2$  na câmara durante a preparação das amostras. Podemos notar um rápido aumento no valor desses parâmetros para filmes depositados entre 0 e 3 sccm. Porém, uma saturação no valor do *gap* ocorre para amostras preparadas com fluxo de  $H_2$  superiores a 10 sccm. Isto é uma forte indicação de que, acima desse valor de fluxo, não é possível obter um aumento significativo na incorporação de hidrogênio ligado ao germânio nos filmes. Esta informação é confirmada por medidas da concentração de H ligado, como veremos no capítulo 4.

A introdução de H em filmes amorfos, normalmente, está associada a um aumento no valor do *gap* [1]. Provavelmente, este é um dos efeitos mais marcantes da hidrogenação no germânio amorfo. Quando o H entra na rede amorfa do Ge, liga-se

facilmente às *dangling bonds* (ligações pendentes), passivando-as. Esse processo reduz sensivelmente os estados de defeitos que aparecem próximos ao meio do *gap* que são centros de recombinação dos portadores, ou funcionam como armadilhas, prejudicando de maneira considerável o transporte [2]. Daí, a importância da presença do hidrogênio nas amostras. Além disto, o H substitui as ligações Ge-Ge mais fracas, que apresentam os ângulos, ou comprimento de ligação, mais distorcidos. Elas contribuem com estados de



**Figura 3.8** –  $E_{04}$  e  $E_{Tauc}$  em função da pressão parcial de  $H_2$  na câmara durante a deposição. O *gap* aumenta rapidamente até fluxos de  $H_2$  de 10sccm. Em seguida a banda proibida apresenta um comportamento que tende a saturação. As barras de erro são do tamanho dos pontos.

cauda e sua substituição por ligações GeH mais fortes (que contribuem com estados profundos na banda de valência) vem acompanhada de um conseqüente acréscimo no valor do *gap* [1]. A *figura 3.9* mostra os valores obtidos para o *gap* óptico em função do conteúdo de H ligado (obtido através de medidas de infravermelho, como veremos com mais detalhes no capítulo 4). Nossos resultados mostram, de maneira nítida, a abertura do *gap* com o aumento do conteúdo de H ligado ao Ge. Isto indica que o hidrogênio está

substituindo ligações Ge-Ge fracas o que diminui a densidade de estados de cauda e, conseqüentemente, aumenta o valor do *gap*. Outro dado interessante que pode ser observado nas figuras 3.8 e 3.9, é a correlação existente entre os valores de  $E_{04}$  e  $E_{Tauc}$ . A figura 3.10 mostra explicitamente a relação entre esses dois parâmetros. Obtivemos uma relação linear com inclinação igual a 1. Ocorre apenas o deslocamento, de um em relação ao outro, de cerca de 0.2 eV. Este resultado empírico mostra que, embora não correspondam ao *gap* de mobilidade do material,  $E_{04}$  e  $E_{Tauc}$  são parâmetros que podem ser utilizados indistintamente.

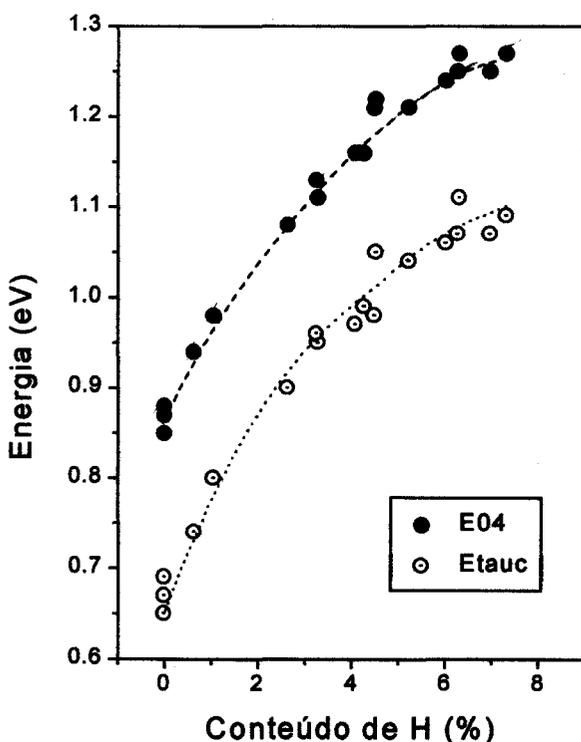


Figura 3.9 –  $E_{04}$  e  $E_{Tauc}$  em função do conteúdo de H ligado nas amostras medido por infravermelho. A abertura do *gap*, que ocorre devido a incorporação de H nos filmes, é um fenômeno desejável, pois indica uma melhora nas propriedades optoeletrônicas do material. As barras de erro são do tamanho dos pontos.

A figura 3.11 mostra os valores de  $n_o$ , em função do conteúdo de H ligado ao Ge nas amostras. Pode-se perceber um decréscimo linear nos valores do índice de refração

estático com o aumento do conteúdo de H. Este resultado é uma indicação da redução na densidade dos filmes com a incorporação de H.

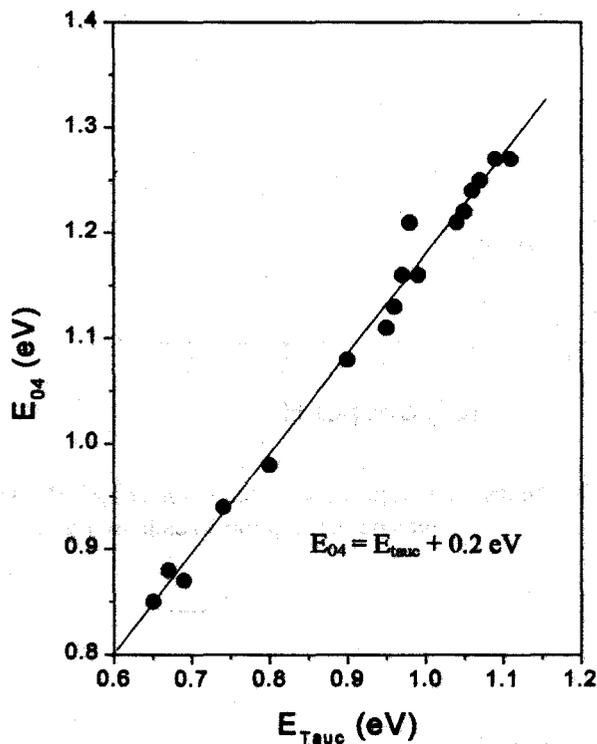


Figura 3.10 – Relação entre  $E_{04}$  e  $E_{Tauc}$ . O coeficiente angular da reta que melhor se ajusta aos valores experimentais é 1, o que mostra que os 2 parâmetros estão apenas deslocados, um em relação ao outro, cerca de 0.2 eV. As barras de erro são do tamanho dos pontos.

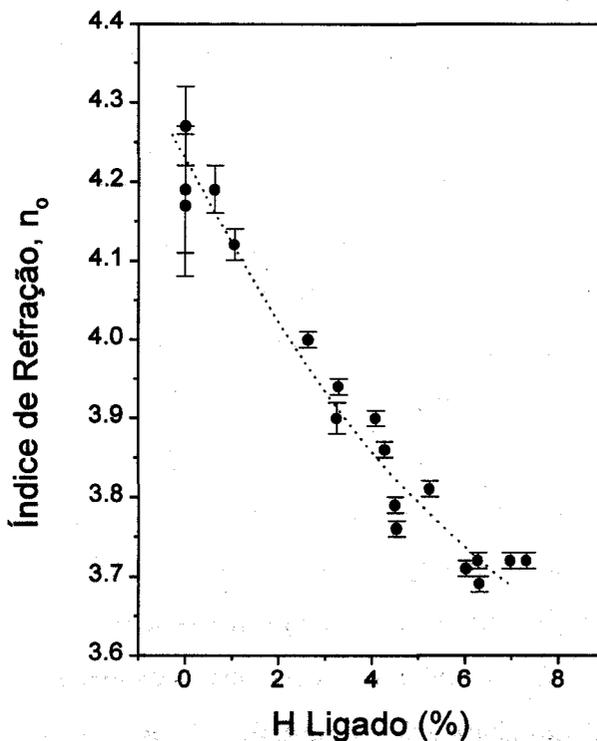


Figura 3.11 – Relação entre o índice de refração e o conteúdo de H ligado ao Ge nas amostras. A linha pontilhada é um guia para os olhos.

### Referências

- <sup>1</sup> J. D. Joannopoulos e G. Luovsky, *Hydrogenated Amorphous Silicon II* (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- <sup>2</sup> R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, Cambridge, 1991).
- <sup>3</sup> J. Tauc, R. Grigorovici e A. V. Ancu, *Physica Status Solidi*, **15**, 627 (1966).
- <sup>4</sup> F. Wooten, *Optical Properties of Solids* (Academic Press, London, 1972).
- <sup>5</sup> R. Swanepoel, *Journal of Physics E*, **16**, 1214 (1983).

## CAPÍTULO 4

### *Propriedades Estruturais*

#### 4.1 – Introdução

A estrutura do material é uma das propriedades mais afetadas pela hidrogenação. Dependendo da concentração de H, a estrutura local das ligações entre o germânio e o hidrogênio modifica-se. A densidade de *voids* e a estrutura macroscópica do filme também estão relacionadas com o conteúdo de H. O aparecimento de bolhas e *pin holes*, por exemplo, está associado à presença de hidrogênio.

Conhecer a estrutura das amostras é importante, pois a qualidade do material está diretamente relacionada a ela. Sabe-se, por exemplo, que filmes que apresentam radicais  $\text{GeH}_2$  e  $\text{GeH}_3$  em sua rede, normalmente não possuem boas propriedades eletrônicas. Amostras que têm muito hidrogênio ligado na superfície de *voids* também são de baixa qualidade. Este é dos grandes problemas tecnológicos do germânio amorfo. Deve-se adicionar H para a passivação de *dangling bonds* e substituição de ligações fracas, o que implica na melhora de algumas propriedades do material (por exemplo a abertura da banda proibida vista no capítulo 3). Por outro lado, a hidrogenação altera a estrutura das amostras, o que quase sempre induz à formação de defeitos estruturais como *voids*. É necessário conciliar estes dois efeitos o que torna essencial conhecê-los a fundo, a fim de introduzir hidrogênio com o mínimo possível de modificações estruturais indesejáveis.

A formação de *pin holes* em filmes hidrogenados é um assunto importante pois influencia diretamente a fabricação de dispositivos. Entretanto, este ponto não vem sendo suficientemente investigado. Poucos trabalhos foram publicados na literatura e, quase sempre, são sobre o  $\alpha\text{-Si:H}$  [1,2].

Neste capítulo, discutiremos como a estrutura dos filmes de  $\alpha\text{-Ge:H}$  modificam-se quando variamos a concentração de hidrogênio nas amostras. Aspectos microscópicos da estrutura foram estudados por intermédio de medidas de infravermelho. Elas nos permitem obter informações a respeito da ligação Ge-H, além de possibilitarem calcular a concentração de H ligado ao germânio. Serão mostrados também resultados sobre a estrutura macroscópica do material. Investigamos a formação de bolhas e de *pin holes* na superfície dos filmes, através de microscopia óptica.

## 4.2 – Suporte Teórico

Ao incidirmos radiação eletromagnética sobre um sólido, ocorrem fenômenos como reflexão, difração e absorção que dependem das características do material. Para alguns materiais semicondutores, na faixa de energias correspondente ao visível e ultravioleta próximo, a absorção ocorre devido à excitações eletrônicas da banda de valência para a banda de condução, como comentado no capítulo 3. Entretanto, na região do infravermelho, a absorção dá-se devido às vibrações das ligações entre os átomos constituintes do sólido. Esse fenômeno ocorre quando a energia da radiação incidente entra em ressonância com a frequência natural de oscilação da vibração. Nem todos os modos vibracionais, no entanto, são ativos. A regra de seleção é basicamente a seguinte: só são ativas vibrações que provocam variação no momento dipolar da ligação [3].

A *figura 4.1* mostra os diversos modos normais de vibração das ligações GeH, GeH<sub>2</sub> e GeH<sub>3</sub> ativos no infravermelho. A *figura 4.2* mostra um espectro de absorção para uma amostra de *a*-Ge:H com suas bandas características que correspondem aos vários tipos de vibração. A banda mais intensa, e de menor energia (cerca de 550 cm<sup>-1</sup>), corresponde a vibrações do tipo *wagging*, onde há variação no ângulo da ligação. As vibrações *stretching*, relacionadas com oscilações que envolvem variação no comprimento da ligação, aparecem em energias maiores e na verdade formam um dubleto. Em cerca de 1870 cm<sup>-1</sup> temos as vibrações de monohidretos (GeH) na forma *stretching*, conhecida como banda “*bulk-like*”. Em aproximadamente 1970 cm<sup>-1</sup> ocorrem tanto as vibrações *stretching* de polihidretos (GeH<sub>2</sub> e GeH<sub>3</sub>), como vibrações de monohidretos que encontram-se na superfície de *voids*. Esta banda é conhecida como banda “*surface-like*”. Por fim, temos a banda *bending* que é um outro dubleto, de menor intensidade, e que corresponde a oscilações do tipo *scissors* (tesoura) para dois ou três hidrogênios ligados a um germânio (a banda que ocorre em cerca de 840 cm<sup>-1</sup> está associada a GeH<sub>2</sub> e GeH<sub>3</sub> e a que ocorre em 770 cm<sup>-1</sup> apenas a GeH<sub>3</sub>). Em nosso caso, observamos apenas a banda de 840 cm<sup>-1</sup>. É importante salientar que a presença dessa banda no espectro, indica a presença de polihidretos no material, sua ausência, no entanto, não descarta esta possibilidade, uma vez que sua intensidade é bem menor e em filmes com espessura inferior a uma micra é difícil de ser observada.

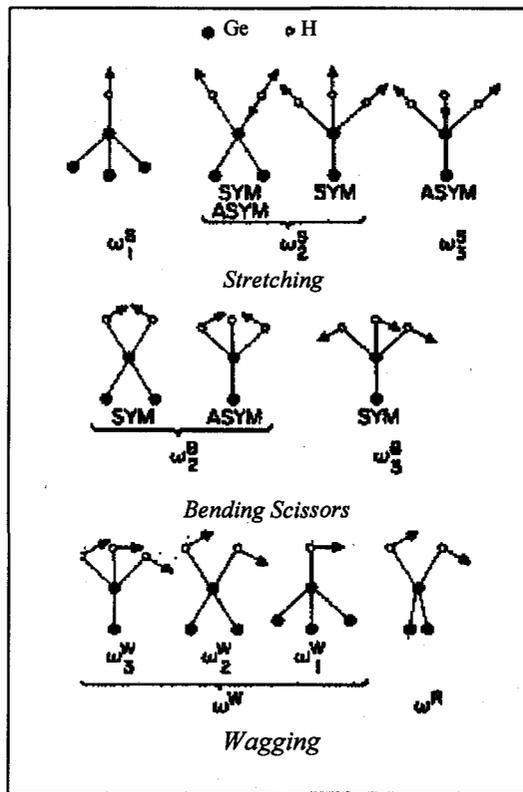


Figura 4.1 – Diagrama ilustrativo das vibrações GeH, GeH<sub>2</sub> e GeH<sub>3</sub> que são ativas no infravermelho.

A frequência das vibrações pode ser alterada por variações: na constante dielétrica do sólido,  $\epsilon$ ; no raio da cavidade onde encontra-se o H,  $r$ ; e na carga efetiva do dipolo,  $e^*$ . A expressão que nos fornece o deslocamento na frequência de oscilação,  $\Delta\omega$ , devido a estes parâmetros é [4]:

$$\Delta\omega = -e^*{}^2/2mc^2r^3\omega_0(\epsilon-1)/(2\epsilon+1) \tag{4.1}$$

onde  $m$  é a massa do hidrogênio,  $c$  é a velocidade da luz e  $\omega_0$  é a frequência de vibração no vácuo.

Brodsky, Cardona e Cuomo mostraram a possibilidade de encontrar a concentração de hidrogênio ligado ao silício em filmes de  $\alpha$ -Si:H através da área integrada da banda *wagging*. Segundo eles, o número de osciladores SiH,  $N_H$ , é dado por [5]:

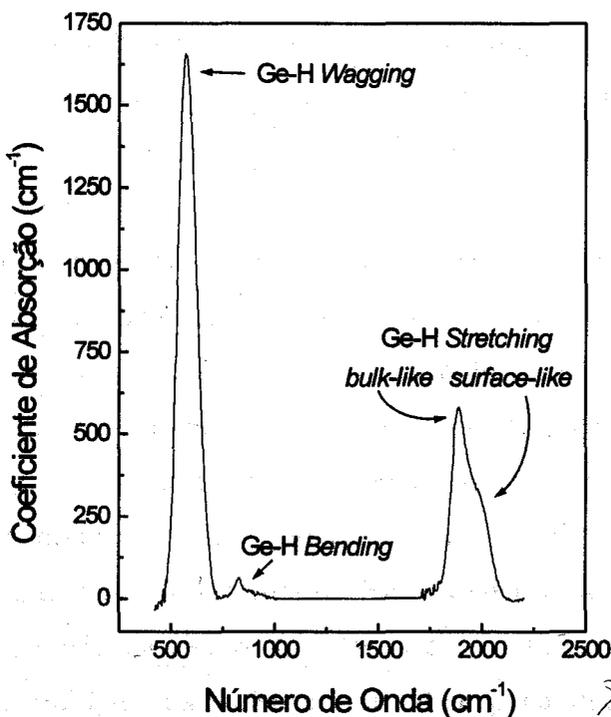


Figura 4.2 –Espectro típico de absorção na região do infravermelho para amostras de *a*-Ge:H feitas por *rf-sputtering*.

$$N_H = A_{wag} I_{wag} \tag{4.2}$$

onde

$$I_{wag} = \int \alpha(\omega) / \omega d\omega \tag{4.3}$$

$A_{wag}$  é uma constante de proporcionalidade que se supõe independente da concentração de hidrogênio e  $\alpha(\omega)$  é o coeficiente de absorção em função da frequência de oscilação. Para o *a*-Ge:H, a constante  $A_{wag}$  foi determinada por Fang *et al.* [6] e vale  $1.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ .

## 4.3 – Procedimentos Experimentais

### 4.3.1 – Infravermelho

Os resultados de infravermelho foram obtidos através de um equipamento FTIR (*Fourier Transform Infra Red*) da marca *Bomen*. A análise nos permitiu obter espectros de transmissão na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . A *figura 4.3* mostra um esquema do arranjo experimental deste sistema.

Na *figura 4.4* temos o espectro de transmissão do substrato de silício cristalino mais a resposta óptica do sistema que é denominado *background* e é utilizado como referência. Percebe-se a absorção das vibrações das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  que estão na atmosfera. As bandas devido ao  $\text{SiO}_2$  do substrato também podem ser vistas. A curva de transmissão obtida para o filme+substrato é normalizada por este espectro de referência para que possamos obter o espectro de transmissão do filme com suas bandas de absorção, independentemente da resposta do banco óptico e de absorções do substrato, como pode ser observado na *figura 4.5*. Aparecem ainda as franjas de interferência devido a reflexões múltiplas na superfície do filme e na interface do filme com o substrato que são eliminadas através de um ajuste de linha base. A partir da transmitância, o coeficiente de absorção é calculado utilizando as expressões de Swanepoel [7].

Para cada amostra, determinamos o valor da área integrada de cada uma das bandas sempre no mesmo intervalo de números de onda. Para banda *wagging* definimos a região considerada para integração como sendo entre 450 e 750  $\text{cm}^{-1}$ . Para banda *bending*, entre 750 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  e para *stretching*, entre 1750 e 2100  $\text{cm}^{-1}$ . No caso da banda *stretching*, para obter o parâmetro de microestrutura (razão entre a área da banda “*surface-like*” e a área total da banda *stretching*), fizemos um ajuste utilizando duas gaussianas na região definida acima. A de mais alta energia está associada à banda “*surface-like*” e a de menor energia, à banda “*bulk-like*”. A *figura 4.6* ilustra este procedimento.

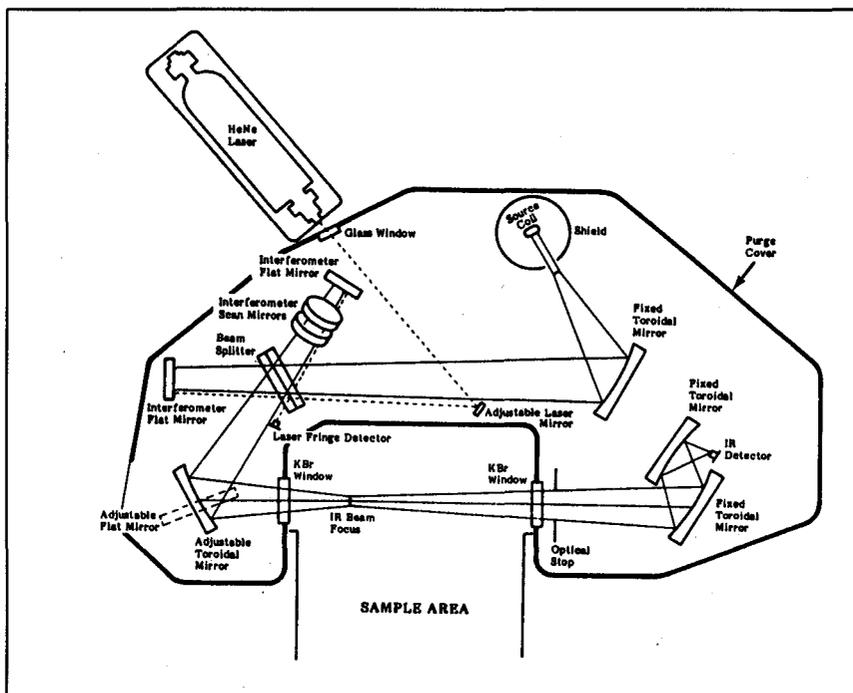


Figura 4.3 – Diagrama ilustrativo da montagem de um FTIR típico.

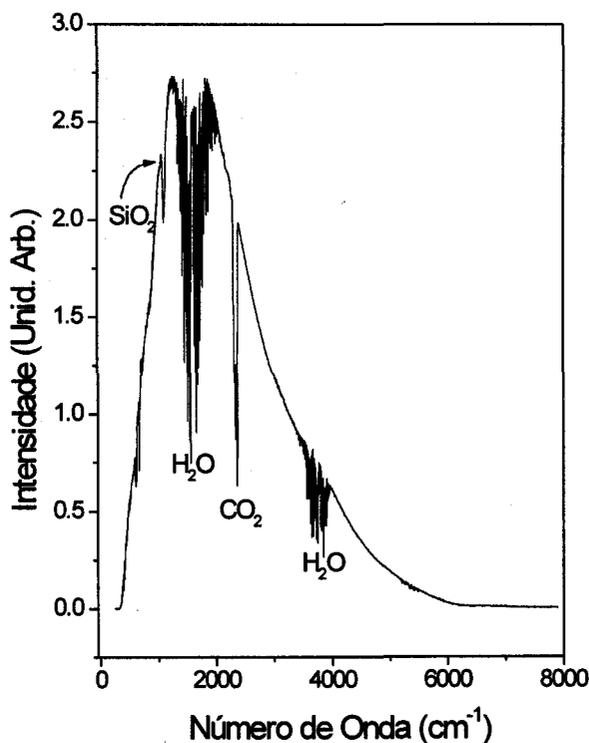


Figura 4.4 – Espectro de transmissão do substrato de silício mais resposta óptica do sistema (*background*). É possível observar as bandas de absorção devido a água e ao gás carbônico da atmosfera, além de uma banda provocada pelo dióxido de silício formado no substrato.

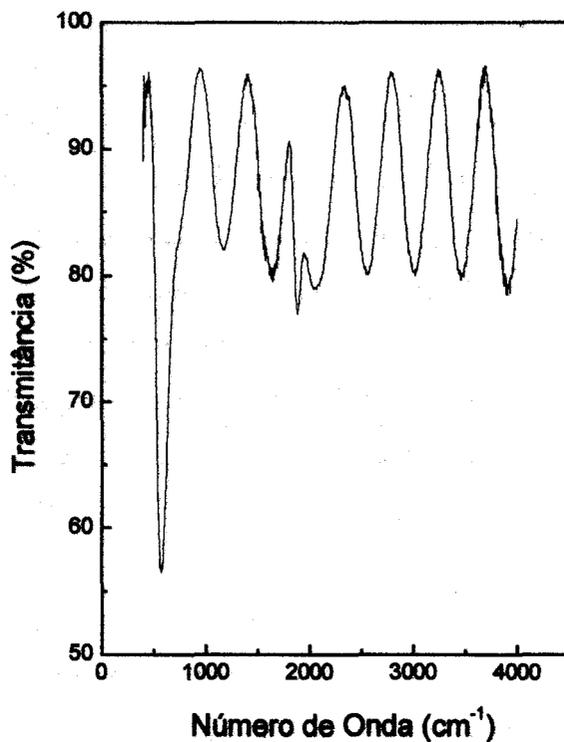


Figura 4.5 – Transmitância de uma amostra de  $\alpha$ -Ge:H depositada em um substrato de silício. É possível observar as franjas de interferência e as bandas de absorção.

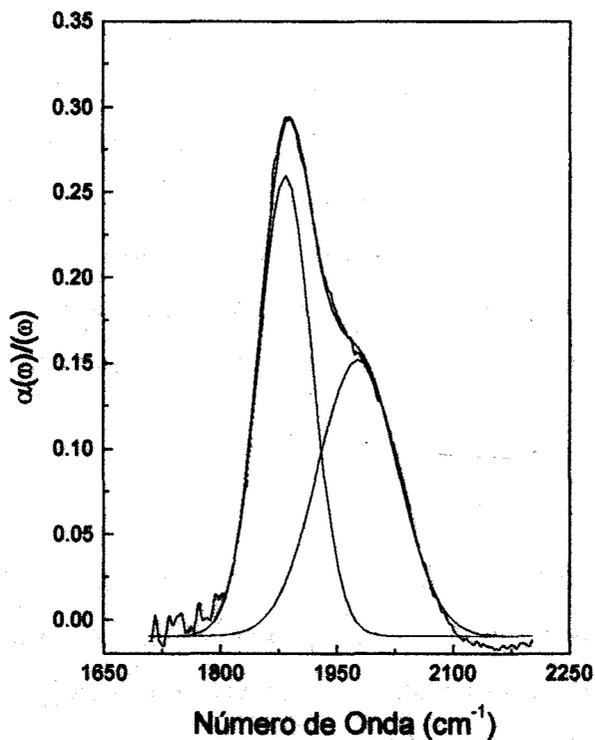


Figura 4.6 – Exemplo do ajuste de duas gaussianas utilizado para obtenção da área integrada correspondente às bandas "surface-like" e "bulk-like".

### 4.3.2 – Microscopia Óptica

Para obter informações sobre o número e a dimensão das bolhas e *pin holes* presentes no material, utilizamos um microscópio óptico. O procedimento para realização desta análise é o seguinte: tiramos fotografias de duas regiões representativas da superfície das amostras, com uma ampliação de 75x que são utilizadas para determinar o número médio de bolhas por unidade de área. Uma terceira fotografia, com ampliação de 300x, é usada para obtenção do diâmetro médio destas estruturas. A partir dessas fotografias, o percentual da área da superfície dos filmes recoberto por *pin holes* e bolhas pode ser determinado.

### 4.3.3 – Concentração Total de Hidrogênio

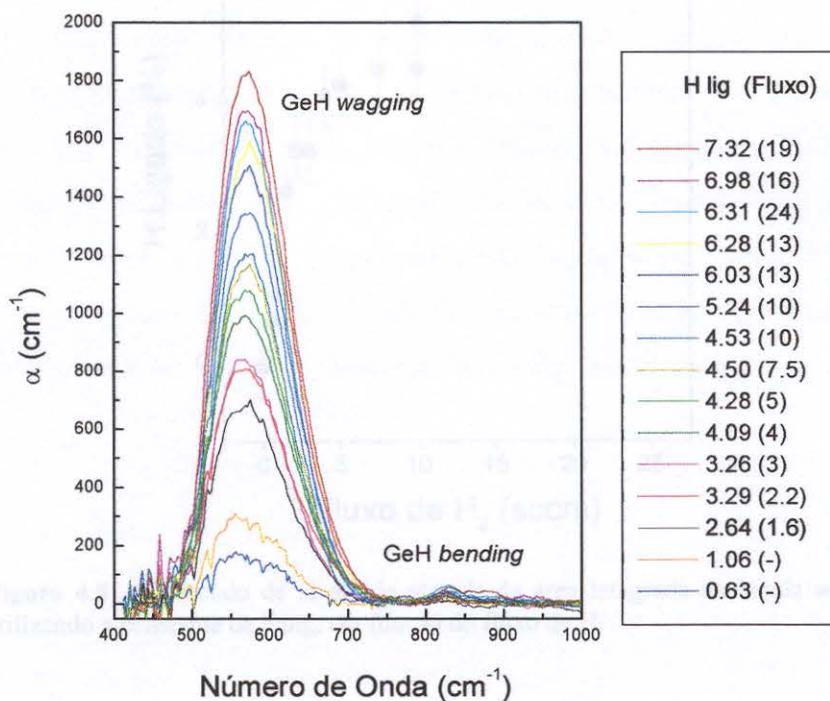
Para verificar se existe hidrogênio molecular nas amostras, fizemos medidas de ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*) em colaboração com o prof. F. L. Freire da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Nesta técnica, as amostras são bombardeadas por um feixe de partículas alfa (íons  $\text{He}^+$ ) com energia controlada e incidência rasante à superfície dos filmes. Algumas dessas partículas colidem elasticamente com átomos de hidrogênio que são então espalhados frontalmente. A concentração total de hidrogênio na amostra é determinada através do número de átomos de H detectados em um determinado intervalo de tempo. Como a técnica detecta apenas núcleos de H, mede-se o total de hidrogênio na amostras sem se fazer distinção entre um átomo de hidrogênio que estava ligado ao germânio ou que estava na forma de  $\text{H}_2$ . Em conjunto com as medidas de infravermelho (que obtém apenas o hidrogênio ligado) podemos estimar a concentração de hidrogênio molecular nos filmes.

## 4.4 – Resultados

### 4.4.1 – Infravermelho

Na *figura 4.7* mostramos a região entre 450 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde às bandas *wagging* e *bending* das amostras preparadas com diferentes fluxos de  $\text{H}_2$ . A área integrada da banda *wagging* é proporcional ao conteúdo de H ligado ao Ge nos filmes, conforme descrito na seção 4.2. Os resultados obtidos para a concentração de H podem ser vistos na legenda da *figura 4.7*. Entre parênteses estão os valores do fluxo de  $\text{H}_2$ . A

relação entre o fluxo de  $H_2$  (condição de preparação modificada) e o conteúdo de H ligado pode ser vista na *figura 4.8*. Com as condições de temperatura, *bias* e pressão total que fixamos durante a preparação desta série de amostras, o fluxo de  $H_2$  foi alterado para varrer toda a faixa possível de concentração de hidrogênio ligado. Como comentado no



**Figura 4.7** – Banda *wagging* para amostras de  $\alpha$ -Ge:H com diferentes conteúdos de H. Na legenda, temos o conteúdo de H em % calculado através da área integrada utilizando a constante de Fang. Entre parênteses encontra-se o fluxo no qual a amostra foi preparada em sccm.

capítulo 2, a amostra preparada com fluxo de 24 sccm (fluxo mais alto a que chegamos) não apresenta um aumento na incorporação de H, mas sim uma pequena redução na concentração de H ligado. Associamos esta redução a algum processo de *etching* provocado pelo excesso de  $H_2$  presente na câmara durante a deposição. Este fenômeno já foi observado anteriormente em outras séries de amostras preparadas em nosso grupo de pesquisa [8,9].

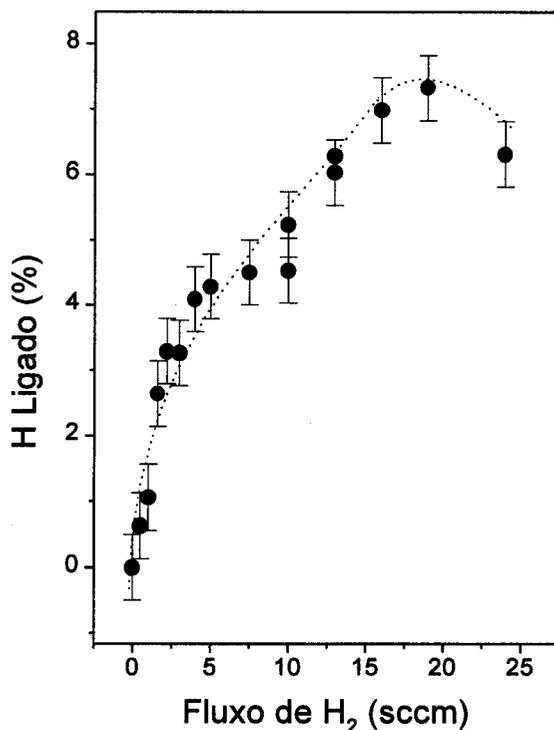
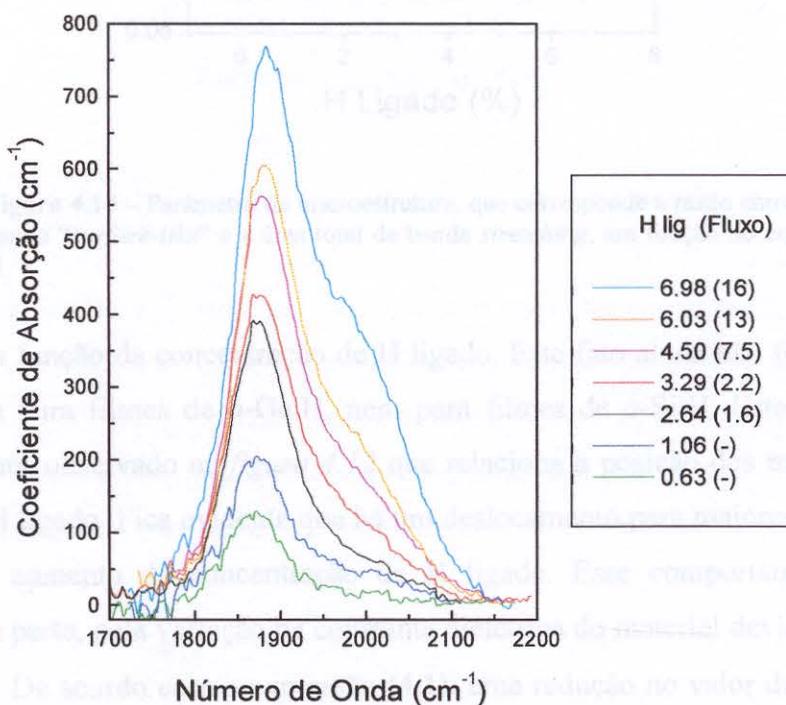


Figura 4.8 – Conteúdo de H obtido através da área integrada da banda *wagging* utilizando a constante de Fang, em função do fluxo de H.

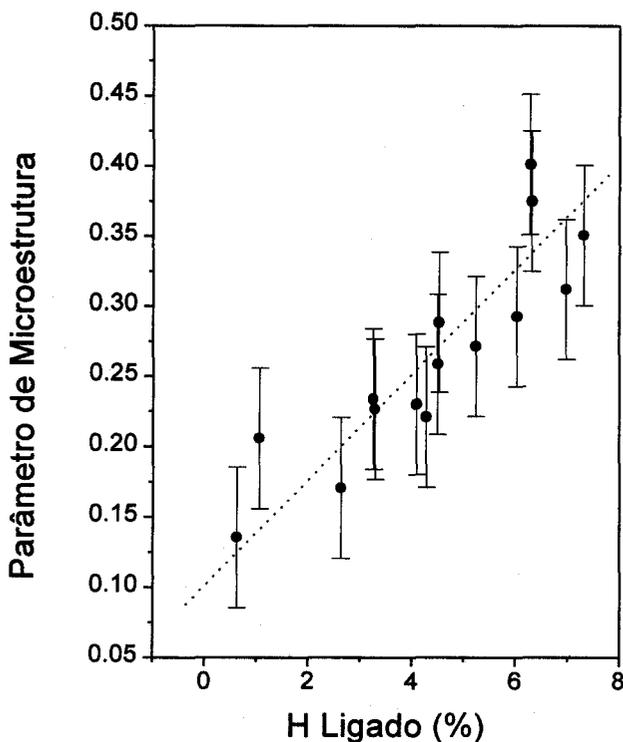
Na *figura 4.9* apresentamos o comportamento da banda *stretching* para algumas amostras com diferentes conteúdos de H. A medida que o conteúdo de H aumenta, a banda centrada em cerca de  $1970\text{ cm}^{-1}$  (banda “*surface-like*”) torna-se cada vez mais significativa. A *figura 4.10* mostra a variação do parâmetro de microestrutura em função do conteúdo de H ligado nos filmes. Como comentado na seção 4.2, a presença da banda “*surface-like*” pode estar associada tanto às vibrações de  $\text{GeH}_2$  ou  $\text{GeH}_3$  *stretching*, como às vibrações  $\text{GeH}$  *stretching*, mas no interior de *voids*. Vimos na *figura 4.7* que nossas amostras apresentam a banda *bending* em  $840\text{ cm}^{-1}$  (relacionada às vibrações  $\text{GeH}_2$  e  $\text{GeH}_3$ ). A *figura 4.11* mostra a relação entre a área integrada da banda *bending* com a da banda “*surface-like*” *stretching*. Observamos que, apesar da dispersão dos pontos (causada pela pequena intensidade da banda *bending*), existe uma correlação entre as duas bandas. Quanto às alterações na estrutura e na quantidade de *voids* do material, Mulato *et al.* [10] mostraram que para filmes de  $\alpha\text{-Ge:H}$ , preparados em condições semelhantes às nossas, a densidade de *voids* aumenta com o conteúdo de H ligado.

Devemos, portanto, ter a contribuição dos dois fenômenos para o aumento do parâmetro de microestrutura. É importante lembrar que amostras que possuem altos valores para este parâmetro, não importando se devido à presença de polihidretos ou de H no interior de *voids*, apresentam baixa qualidade eletrônica. A melhora em algumas propriedades, como a abertura no *gap* (vista no capítulo 3), não podem ser analisadas isoladamente. É necessário encontrar uma maneira de adicionar H nas amostras sem degradar as propriedades estruturais do material. Isto foi obtido em amostras de *a*-Ge:H feitas por PECVD [11] e por IBAD (*Ion Beam Assisted Deposition*) [12], sem o feixe de íons auxiliar. Entretanto, ainda não foram publicados na literatura filmes de germânio amorfo feitos por *rf-sputtering* que não apresentassem banda “*surface-like*” *stretching*.

De volta às *figuras 4.7 e 4.9*, é possível observar que existe um deslocamento da posição do coeficiente de absorção máximo, tanto da banda *wagging* como da banda



**Figura 4.9** – Banda *stretching* para amostras de *a*-Ge:H com diferentes conteúdos de H ligado. Na legenda, temos o conteúdo de H em % calculado através da área integrada da banda *wagging*. Entre parênteses encontra-se o fluxo no qual a amostra foi preparada em sccm.



**Figura 4.10** – Parâmetro de microestrutura, que corresponde a razão entre a área da banda “*surface-like*” e a área total da banda *stretching*, em função do conteúdo de H.

*stretching*, em função da concentração de H ligado. Este fato ainda não foi publicado na literatura nem para filmes de *a-Ge:H*, nem para filmes de *a-Si:H*. Este deslocamento, pode ser melhor observado na *figura 4.12* que relaciona a posição dos máximos, com o conteúdo de H ligado. Fica evidente que há um deslocamento para maiores energias (*blue shift*) com o aumento da concentração de H ligado. Esse comportamento pode ser explicado, em parte, pela variação na constante dielétrica do material devido à introdução de H na rede. De acordo com a expressão (4.1), uma redução no valor de  $\epsilon$  provoca um *blue shift* na posição das bandas. No capítulo 3, vimos que o índice de refração e a constante dielétrica relacionam-se através das expressões (3.3a) e (3.3b). Os resultados experimentais obtidos para o índice de refração, como vimos na *figura 3.11*, apresentam uma sensível redução no valor de  $n_0$  conforme o conteúdo de H ligado ao Ge aumenta. Apesar de não ser uma medida direta de  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$ , este resultado é uma forte indicação de

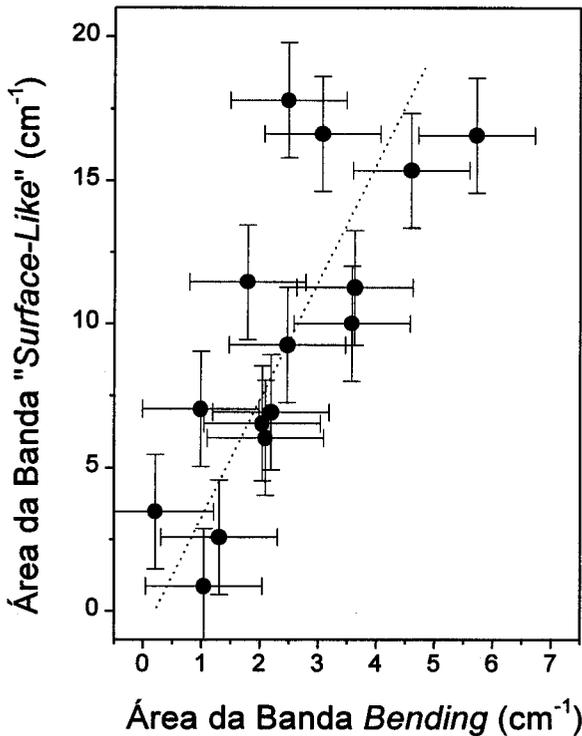


Figura 4.11 – Relação entre a área integrada da banda “*surface-like*” e a área integrada da banda *bending*.

que a constante dielétrica do material decresce com o aumento da presença de hidrogênio na rede. O deslocamento da posição de máximo das bandas, para energias maiores, pode ser atribuído à redução na constante dielétrica provocada pela presença de H no material. Cardona [4] havia previsto que devido à hidrogenação, um pequeno *shift* poderia ocorrer para filmes de *a*-Si:H. Entretanto, este resultado ainda não foi publicado nem para filmes de *a*-Ge:H nem de *a*-Si:H.

Outra informação importante que pode ser obtida através das figuras 4.8 e 4.10 é a relação existente entre a área integrada da banda *wagging* e a da banda *stretching*. Existe uma grande controvérsia na literatura a este respeito. Oguz *et al.* [13] afirmam que a constante de força da vibração *stretching* “*bulk-like*”, para o *a*-Si:H, depende das condições de preparação. Portanto não seria possível a utilização da banda *stretching* para o cálculo da concentração de hidrogênio em amostras preparada em condições distintas. Langford *et al.* [14], entretanto, calcularam a concentração de hidrogênio para amostras

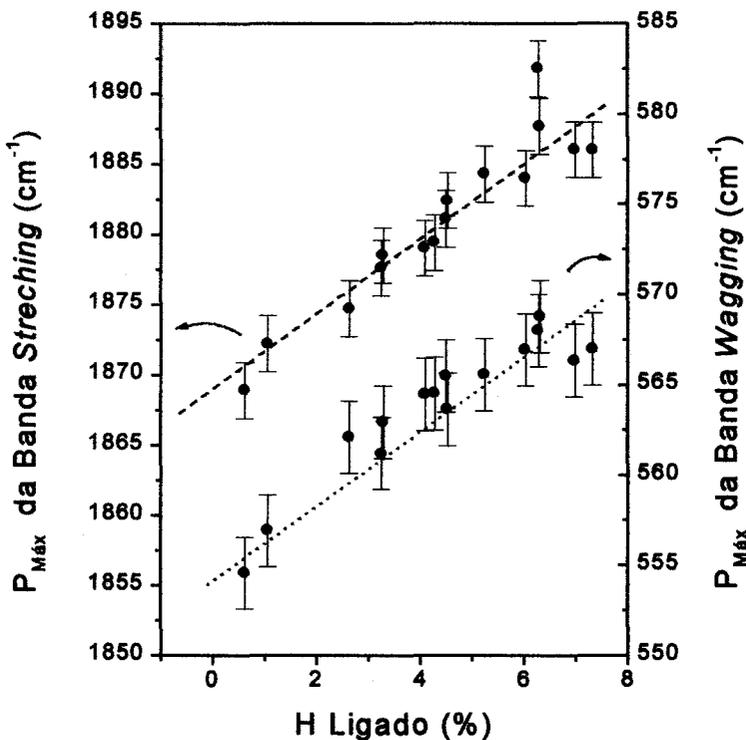


Figura 4.12 – Deslocamento da posição de pico das bandas *wagging* e *stretching* em função do conteúdo de H nas amostras.

preparadas nas mais diversas condições, incluindo as de Oguz *et al.*, através da banda *stretching* e obtiveram uma excelente concordância com a concentração de hidrogênio obtida pela banda *wagging*. Para isto, Langford *et al.* propuseram que, para a banda *stretching*, o conteúdo de H pode ser obtido através da expressão [14]:

$$N_H = A_{\text{bulk}} I_{\text{bulk}} + A_{\text{SiH}_{\text{void}}} I_{\text{SiH}_{\text{void}}} + A_{\text{SiH}_2/\text{SiH}_3} I_{\text{SiH}_2/\text{SiH}_3} \quad (4.6)$$

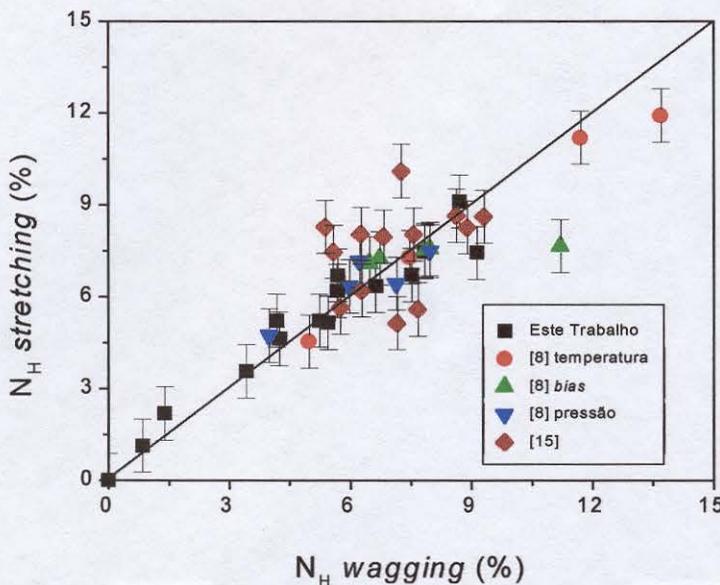
onde *I* é a área integrada da banda e *A* é a constante de proporcionalidade. Os índices “bulk”, “SiH<sub>void</sub>” e “SiH<sub>2</sub>/SiH<sub>3</sub>” referem-se à banda “*bulk-like*”, aos monohidretos no interior de *voids* e aos polihidretos, respectivamente. Os dois últimos termos, no entanto, não podem ser obtidos separadamente pois ambos correspondem a banda “*surface-like*”. Todavia, se os átomos de H dispõem-se de maneira aleatória ao longo dos possíveis sítios disponíveis na rede, Langford *et al.* [14] mostraram que há uma relação de

proporcionalidade entre os polihidretos ( $\text{SiH}_2$  e  $\text{SiH}_3$ ) e os monohidretos ( $\text{SiH}$ ) no interior de *voids*. Ou seja,  $I_{\text{SiHvoid}} = k I_{\text{SiH}_2/\text{SiH}_3}$  onde  $k$  é uma constante. Fazendo  $A_{\text{surf}} = (k A_{\text{SiHvoid}} + A_{\text{SiH}_2/\text{SiH}_3}) / (k+1)$  e  $I_{\text{surf}} = I_{\text{SiHvoid}} + I_{\text{SiH}_2/\text{SiH}_3}$ , a equação (4.6) pode então ser reescrita como sendo [14]:

$$N_{\text{H}} = A_{\text{bulk}} I_{\text{bulk}} + A_{\text{surf}} I_{\text{surf}} \quad (4.7).$$

Usando esta nova relação, Langford *et al.* encontraram os valores de  $A_{\text{bulk}}$  e  $A_{\text{surf}}$  para uma série de amostras de *a*-Si:H feitas por diferentes técnicas em diversos laboratórios e obtiveram uma boa concordância entre a concentração de H medida através da banda *wagging* e através da banda *stretching*.

Utilizamos o mesmo raciocínio para o germânio amorfo e calculamos o valor das constantes  $A_{\text{bulk}}$  e  $A_{\text{surf}}$  a partir dos valores obtidos para a área integrada das bandas “*bulk-like*” e “*surface-like*”. Para que o resultado obtido pudesse ser o mais geral possível, além de nossas amostras, utilizamos outras séries de amostras de *a*-Ge:H preparadas em condições diferentes. Três séries foram feitas por M. Mulato [8] no mesmo sistema de *rf-sputtering* que nós utilizamos. Na primeira série, a temperatura foi variada entre 75 e 340 °C; na segunda, o *bias* variou entre 450 e 1250 V; e na terceira, a pressão parcial de  $\text{H}_2$  variou entre 1 e 33%. Por fim, amostras também depositadas no sistema de *rf-sputtering*, mas que não formam uma série (as condições de preparação das amostras não têm relação entre si) [15]. A partir dos valores da área integrada da banda *wagging* e das bandas *stretching* “*surface-like*” e “*bulk-like*” de todas essas amostras, utilizamos o método de regressão múltipla e obtivemos  $A_{\text{bulk}} = 8.0 \pm 0.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  e  $A_{\text{surf}} = 6.5 \pm 0.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ . A *figura 4.13* mostra a relação entre a concentração de hidrogênio ligado ao germânio calculada através da banda *wagging*, utilizando a constante de Fang, e a concentração calculada a partir da banda *stretching*, como descrito acima. Pode-se observar que apesar da dispersão de alguns pontos, a reta com inclinação 1 se ajusta bem aos resultados experimentais. Apesar das possíveis variações nas constantes “*bulk-like*” e “*surface-like*” provocadas por modificações no entorno da ligação GeH decorrentes das diferentes condições de preparação, pode-se determinar a concentração de H a partir da banda *stretching* dentro de uma certa margem de erro. Este resultado pode ser bastante

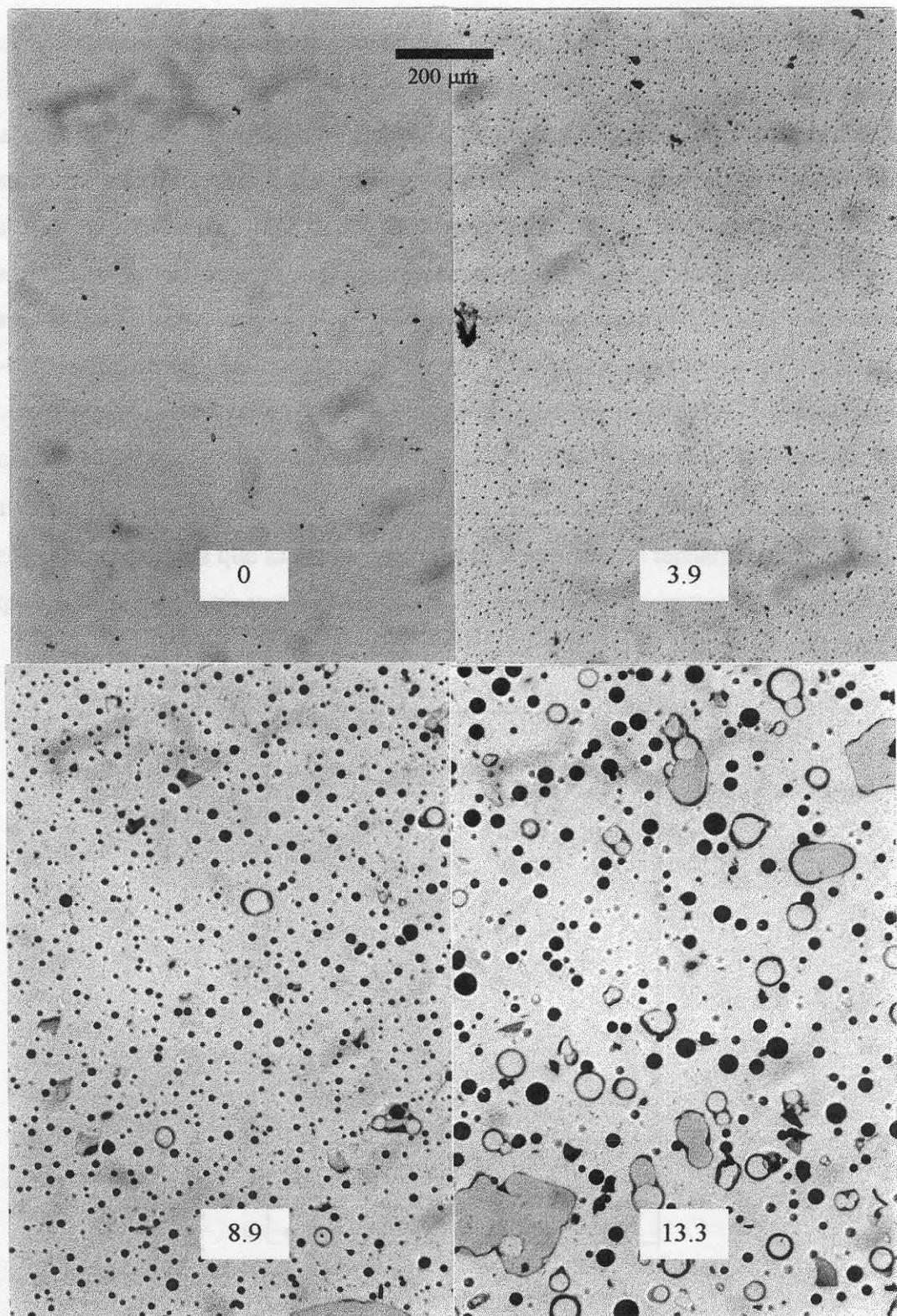


**Figura 4.13** – Concentração de H ligado calculada a partir da banda *stretching* em função da concentração de H calculada a partir da banda *wagging*, utilizando a constante de Fang. Os pontos pretos são as amostras deste trabalho; os pontos vermelhos, verdes e azuis são séries de filmes preparados por M. Mulato [8], em um sistema de *rf-sputtering* variando a temperatura, o *bias* e a pressão, respectivamente; os pontos vinho são amostras também preparadas em um sistema de *rf-sputtering* por M. Mulato [15], porém sem nenhuma relação entre si. A linha preta é a reta de inclinação 1.

relevante, principalmente, para o estudo de ligas de germânio. No caso do  $a\text{-GeC}_x\text{:H}$ , por exemplo, existe uma banda superposta a banda  $\text{GeH}$  *wagging*, impossibilitando o seu uso para o cálculo da concentração de hidrogênio [16]. A banda *stretching* seria, então, uma alternativa para a determinação do conteúdo de hidrogênio ligado ao germânio.

#### 4.4.2 – Microscopia Óptica

O surgimento de bolhas normalmente é atribuído à presença de  $\text{H}_2$  na interface entre o filme e o substrato. A pressão exercida por estas moléculas seria responsável pelo aparecimento das bolhas [1,2]. Outros trabalhos que estudam o material após tratamento térmico, também indicam que há relação entre o hidrogênio e o aparecimento das bolhas [17,18]. A *figura 4.14* mostra algumas fotografias da superfície das amostras depositadas com diferentes pressões parciais de  $\text{H}_2$  na câmara. Existe um nítido aumento na região



**Figura 4.14** – Fotografias, obtidas por meio de um microscópio óptico, da superfície de amostras preparadas com diferentes pressões parciais de H<sub>2</sub> (indicados nos quadradinhos, em %). Os círculos pretos na figura são bolhas, enquanto os círculos vazios são buracos que vão até o substrato.

coberta por bolhas quando ocorre um acréscimo na pressão parcial de hidrogênio. Para altos valores de pressão parcial, grande parte das bolhas, na verdade, apresentam-se estouradas, formando *pin holes*. A *figura 4.15* mostra o percentual da superfície das amostras coberta por bolhas e *pin holes* em função da pressão parcial de H<sub>2</sub>, na qual as amostras foram depositadas. Na *figura 4.16* podemos observar em escala logarítmica que o crescimento da área coberta por bolhas é exponencial com a pressão parcial de H<sub>2</sub> na câmara. É interessante notar que as amostras que possuem as melhores propriedades opto-eletrônicas obtidas em nosso grupo normalmente são depositadas com um fluxo de 14 sccm (pressão parcial acima de 8.5%) [19] e já estão em uma região cuja área coberta de bolhas é maior que 10%. Uma vez que nossa série de amostras tem espessura de 3µm, ao invés de 1µm como é típico, e a área coberta por bolhas cresce com a espessura dos filmes [1] não se espera que as amostras preparadas usualmente tenham tantas bolhas. De qualquer forma, mais uma vez fica claro que no momento de preparar um dispositivo, é

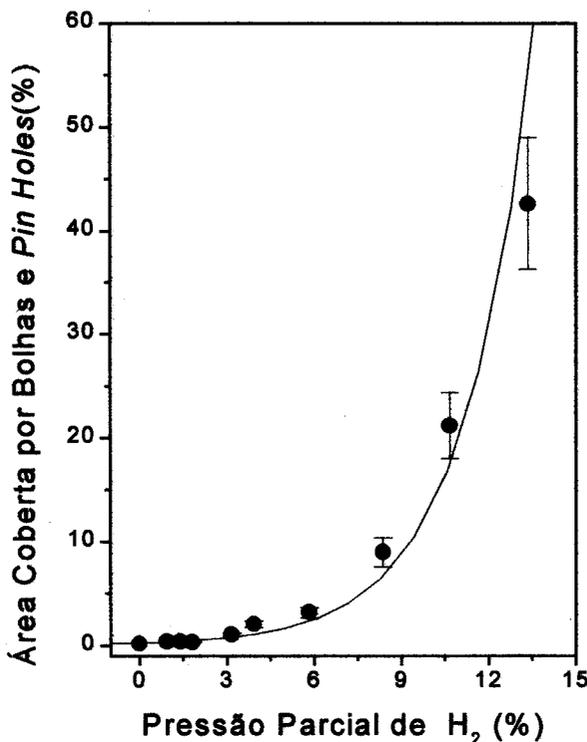
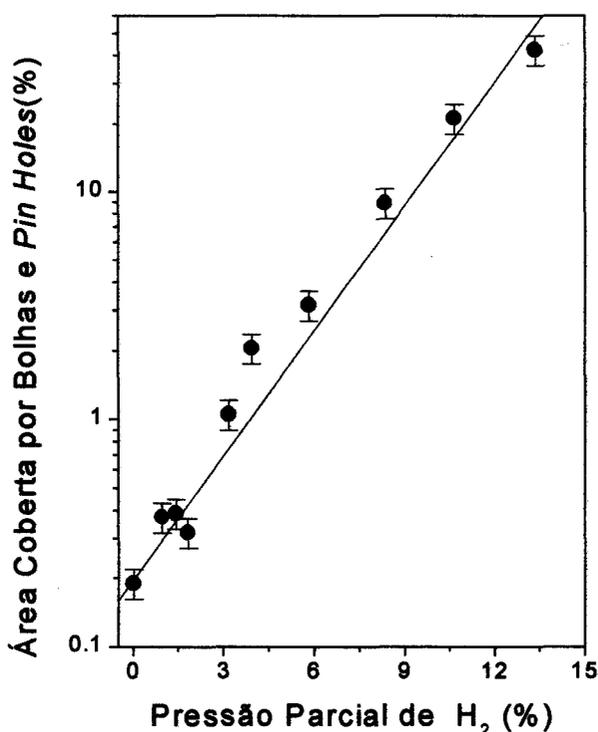


Figura 4.15 – Área coberta por bolhas e *pin holes* em função da pressão parcial de H<sub>2</sub> na câmara, em %, durante a preparação das amostras.

necessário procurar um equilíbrio entre a melhora nas propriedades opto-eletrônicas e a degradação das propriedades estruturais. É importante notar que o aparecimento destas bolhas, além de associado à presença de hidrogênio, está relacionado com o *stress* compressivo que ocorre neste material. Após descolarem do substrato devido a presença de  $H_2$ , os filmes que apresentavam-se comprimidos após sua preparação expandem-se dando origem à bolha. No capítulo 5 será abordado em mais detalhes o *stress* destes materiais.



**Figura 4.16** – Área coberta por bolhas e *pin holes* em escala logarítmica em função da pressão parcial de  $H_2$ , em %.

#### 4.4.3 – Concentração Total de Hidrogênio

Para verificar a presença de hidrogênio molecular em nossas amostras, fizemos medidas de ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*). A figura 4.17 mostra o resultado obtido para a concentração total de hidrogênio em função do conteúdo de hidrogênio ligado ao germânio. Obtivemos que em toda a faixa de variação, o hidrogênio total é aproximadamente o dobro do ligado. Com isto, percebemos que todas as nossas amostras

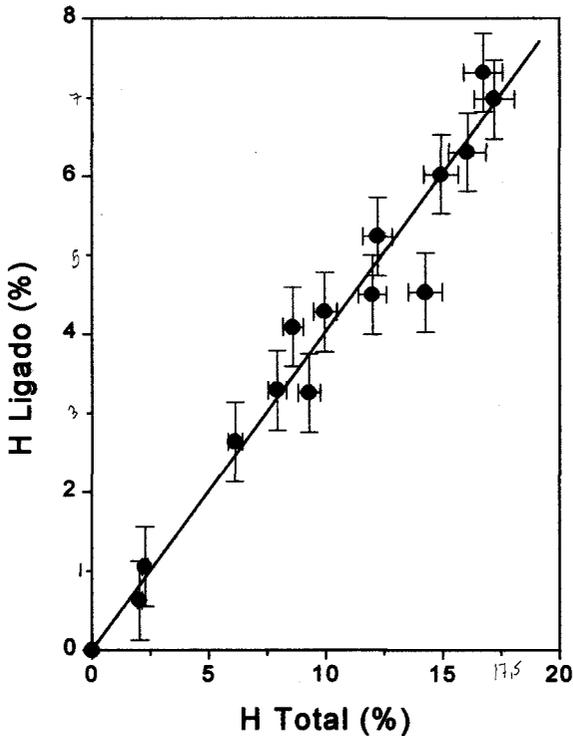


Figura 4.17 – Conteúdo de hidrogênio ligado ao germânio, medido por infravermelho, em função do conteúdo total de hidrogênio, medido por ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*).

possuem  $H_2$  e que aparentemente há uma situação de equilíbrio. Para cada molécula de hidrogênio existem cerca de dois átomos de H ligados ao Ge. Este fato ainda não foi relatado na literatura e necessita ser investigado mais a fundo.

## Referências

- <sup>1</sup> H. R. Shanks e L. Ley, *Journal of Applied Physics*, **52** (2), 811 (1981).
- <sup>2</sup> Y. Mishima e T. Yagishita, *Journal of Applied Physics*, **64** (8), 3972 (1988).
- <sup>3</sup> Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand Company, 1945)
- <sup>4</sup> M. Cardona, *Physica Status Solidi (b)*, **118**, 463 (1983).
- <sup>5</sup> M. H. Brodsky, M. Cardona e J. J. Cuomo, *Physical Review B*, **16**, 3556 (1977).
- <sup>6</sup> C. J. Fang, K. J. Gruntz, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond, G. Müller e S. Kalbitzer, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **35 & 36**, 255 (1980).
- <sup>7</sup> R. Swanepoel, *Journal of Physics E*, **16**, 1214 (1983).

- <sup>8</sup> M. Mulato, Tese de Mestrado, IFGW, Unicamp (1994).
- <sup>9</sup> M. M. de Lima Jr. e F. C. Marques, Não publicado.
- <sup>10</sup> M. Mulato, I. Chambouleyron e I. L. Torriani, *Journal of Applied Physics*, **79** (8), 4453 (1996).
- <sup>11</sup> W. A. Turner, S. J. Jones, D. Pang, B. E. Bateman, J. H. Chen, Y. M. Li, F. C. Marques, A. E. Wetsel, P. Wickboldt, W. Paul, J. Bodart, R. E. Norberg, I El Zawawi e M. L. Theye, *Journal of Applied Physics*, **67**, 7430 (1990).
- <sup>12</sup> F. D. Origo, Comunicação Pessoal.
- <sup>13</sup> S. Oguz, D. A. Anderson, W. Paul e H. J. Stein, *Physical Review B*, **22**, 880 (1980).
- <sup>14</sup> A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A. Lanford e N. Maley, *Physical Review B*, **45** (23), 13367 (1992).
- <sup>15</sup> M. Mulato, Comunicação Pessoal.
- <sup>16</sup> J. Vilcarromero, Comunicação Pessoal.
- <sup>17</sup> A.R. Zanatta, Tese de Doutorado, IFGW, Unicamp (1995). ✓
- <sup>18</sup> C. F. O. Graeff, F. L. Freire e I. Chambouleyron, *Philosophical Magazine B*, **67** (5), 691 (1993). ✓
- <sup>19</sup> A. R. Zanatta e I. Chambouleyron, *Physical Review B*, **46**, 2119 (1992). ✓

## CAPÍTULO 5

*Propriedades Termomecânicas*

## 5.1 – Introdução

Para a preparação de dispositivos, é importante conhecer as propriedades termomecânicas dos filmes, a fim de: aumentar a confiabilidade e a estabilidade dos dispositivos fabricados; possibilitar uma melhor escolha dos substratos; conhecer as limitações nos processos de fabricação; etc. Usualmente, filmes finos apresentam *stress* mecânico,  $\sigma$ , após sua preparação. É importante que os filmes possuam baixos valores de *stress*, caso contrário, podem perder a aderência com o substrato, ou induzirem à formação de *pin holes*. Este último é um dos principais problemas tecnológicos do  $\alpha$ -Ge:H. Vários trabalhos foram publicados mostrando a influência do *stress* em diversas propriedades do material [1,2,3]. No entanto, o mecanismo de formação do *stress* e os fatores que o influenciam ainda não estão claramente entendidos.

Outras propriedades mecânicas importantes, são o módulo de Young,  $E$ , e o coeficiente de dilatação térmica,  $\alpha$ . O módulo de Young está relacionado com a dureza do material [4], podendo ser uma medida indireta da mesma. O coeficiente de dilatação térmica é essencial na escolha do substrato, já que se deseja um bom casamento entre este e o filme. Além disso,  $E$  e  $\alpha$  são importantes para determinação da contribuição térmica do *stress*. Apesar do interesse, não existe na literatura muita informação a respeito desses parâmetros para filmes finos. Isto está associado, principalmente, com a dificuldade experimental de obtê-los. Medidas como nanoindentação ou espalhamento Brillouin fornecem valores que envolvem uma relação entre o módulo de Young e a razão de Poisson,  $\nu$  [5,6]. Para se obter os valores de  $E$  e  $\nu$  isoladamente, é necessário a utilização de pelo menos duas técnicas diferentes. Já o coeficiente de dilatação térmica é usualmente medido em materiais mais espessos, que não precisam de um substrato para serem depositados. No caso de filmes finos, ainda não se encontram valores do módulo de Young e do coeficiente de dilatação térmica publicados para a maioria dos materiais.

Neste trabalho, montamos um sistema extremamente simples e barato, capaz de medir o *stress* como função da temperatura. Com isto, é possível obter o *biaxial modulus*,

$E/(1-\nu)$ , uma das relações entre o módulo de Young e a razão de Poisson, que é utilizada em diversos problemas práticos, além do coeficiente de dilatação térmica, que não pode ser obtido por espalhamento Brillouin e nanoindentação.

## 5.2 – Suporte Teórico

Para dar uma breve introdução sobre as propriedades elásticas e sobre o *stress* de materiais amorfos, vamos fazer algumas considerações sobre estas propriedades para o caso geral de um sólido qualquer e depois, particularmente, de cristais cúbicos (caso de alguns dos substratos que utilizamos) e de materiais isotrópicos (caso dos outros substratos e dos filmes). Iniciaremos com algumas noções sobre os conceitos de *stress* e elasticidade, em seguida daremos uma breve explicação de como a teoria de elasticidade é aplicada para chegar nas expressões que utilizamos.

Por simplicidade, vamos limitar nosso comentário ao caso em que o *stress* é homogêneo ao longo do corpo; todas as partes do corpo estão em equilíbrio estático e não há torque externo. Considerando então um cubo, como na *figura 5.1*, cujas extremidades estão paralelas aos eixos  $Ox_1$ ,  $Ox_2$  e  $Ox_3$ . Sobre cada uma de suas faces é aplicada uma força que pode ser decomposta em três componentes. Denotamos por  $\sigma_{ij}$  a componente da força na direção  $+Ox_i$  que se transmite através da face do cubo que é perpendicular a direção  $Ox_j$ . Se o *stress* é homogêneo, as forças exercidas nas outras faces possuem o mesmo módulo e sentido oposto daqueles mostrados na *figura 5.1*. As componentes  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  e  $\sigma_{33}$  são chamadas de componentes normais e as demais de componentes *shear*. Pode-se ainda mostrar que  $\sigma_{ij}$  forma um tensor de *rank 2* [7] e que a definição acima está de acordo com a convenção de que *stress* tensorial corresponde a valores positivos de  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  e  $\sigma_{33}$  (esta é a convenção utilizada na maioria dos livros modernos de elasticidade). Além disto, levando-se em conta que o corpo está em equilíbrio, é possível mostrar que  $\sigma_{12} = \sigma_{21}$ ,  $\sigma_{23} = \sigma_{32}$  e  $\sigma_{13} = \sigma_{31}$ , ou de modo compacto,  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$  [7]. O que significa dizer que o tensor de *stress* é simétrico.

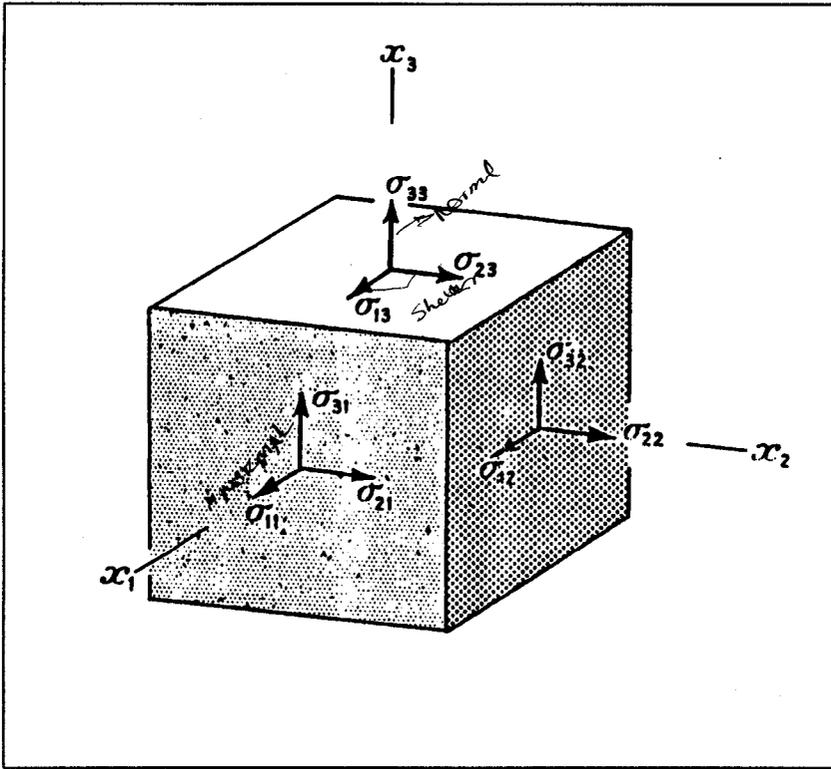


Figura 5.1 – Representação do tensor de stress,  $\sigma_{ij}$ .

Podemos então sujeitar um sólido a um *stress* e observar as mudanças que ele sofrerá em seu formato. Se aplicarmos uma força nas extremidades de uma barra de um material isotrópico, conforme esquematizado na *figura 5.2*, necessitamos de um único parâmetro para escrever o tensor de *stress* que será  $\sigma$ . Se estivermos dentro do limite elástico (onde vale a lei de Hooke) o *strain* axial  $\epsilon_a = \Delta l/l$  (que é a deformação sofrida nesta direção) será proporcional a  $\sigma$  e esta constante de proporcionalidade é denominada de módulo de Young, E. Além disto, a razão entre o *strain* radial  $\epsilon_r$  e o *strain* axial  $\epsilon_a$  é denominada de razão de Poisson,  $\nu$ . Na verdade,  $\nu = -\epsilon_r/\epsilon_a$ , para que  $\nu$  seja normalmente positivo, uma vez que para a maioria dos materiais  $\epsilon_r$  será sempre negativo caso  $\epsilon_a$  seja positivo e vice-versa (o raio final será menor que o original caso o comprimento tenha sido aumentado).

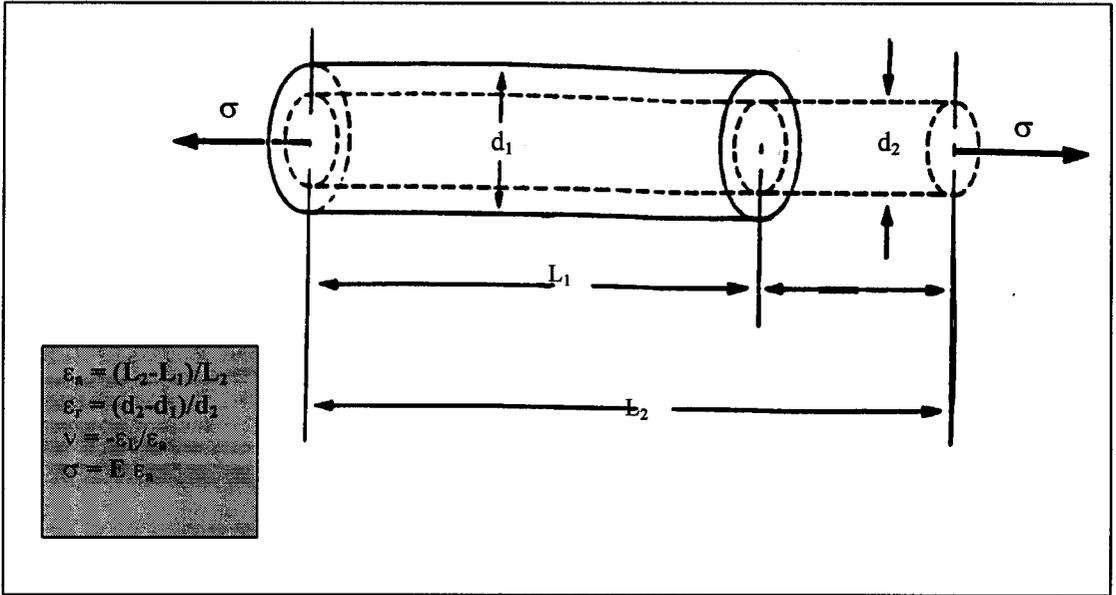


Figura 5.2 – Esquema ilustrativo das deformações provocadas pela aplicação de um stress em um cilindro isotrópico.

Para um caso geral, as deformações sofridas por um sólido são representadas por um tensor simétrico e de rank 2, chamado de tensor de strain  $\epsilon_{ij}$  [7]. Neste caso, podemos escrever uma expressão generalizada para a lei de Hooke:

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \epsilon_{kl} \tag{5.1a}$$

ou

$$\epsilon_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl} \tag{5.1b}$$

onde  $c_{ijkl}$  e  $s_{ijkl}$  são tensores de rank 4 chamados respectivamente de *stiffness* e *compliances*, que são as constantes elásticas para um sólido qualquer. O número de termos não nulos de  $c_{ij}$  varia de acordo com a simetria do sólido considerado. No caso de cristais de simetria cúbica há apenas três constantes a serem determinadas, que são:  $c_{1111} \equiv c_{11}$ ,  $c_{1122} \equiv c_{12}$  e  $c_{1212} \equiv c_{44}$  (o uso desta notação mais compacta é comum na literatura). Para materiais isotrópicos, apenas  $c_{11}$  e  $c_{12}$  são linearmente independentes [7]. O módulo de Young e a razão de Poisson são definidos a partir destas constantes. Para o caso de cristais cúbicos, dependem da orientação cristalina considerada [7]. Felizmente,

para cristais cúbicos tanto  $E$  quanto  $\nu$  são invariantes em todas as direções quando se tomam os planos de orientação  $\langle 111 \rangle$ . Ainda para simetria cúbica, embora  $E$  e  $\nu$  não sejam isotrópicos na direção  $\langle 100 \rangle$ , a razão  $E/(1-\nu)$  permanece sendo [8]. Nossos filmes foram depositados em cristais com orientação  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  ou em materiais isotrópicos.

No caso de um filme fino depositado sobre um substrato em forma de uma fita fina, a condição de mínima energia, levando-se em conta o vínculo de que o filme deve permanecer sobre o substrato, faz com que o sistema (filme+substrato) apresente-se curvado. O *stress*, neste caso, é dado pela equação de Stoney [9,10]:

$$\sigma = E_s/(1-\nu_s) t_s^2/6t_f R \tag{5.3}$$

onde  $R$  é o raio de curvatura do sistema filme + substrato.  $E$  é o módulo de Young,  $\nu$  é a razão de Poisson e  $t$  é a espessura. Os índices “s” e “f” indicam, respectivamente, substrato e filme. Este *stress* pode ser compressivo (sinal negativo), normalmente encontrado em materiais amorfos com boas propriedades opto-eletrônicas [11], ou pode ser do tipo tensivo (sinal positivo), usualmente observado em materiais que apresentam

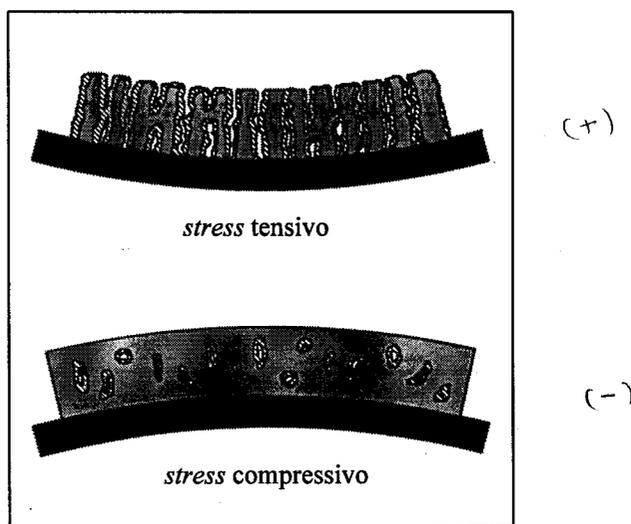


Figura 5.3 – Visão esquemática de amostras sob *stress*. Amostras extremamente defeituosas apresentam stress tensivo, enquanto amostras com poucos defeitos normalmente são compressivas.

grande quantidade de defeitos (*voids* ou estrutura colunar, por exemplo) [11]. A *figura 5.3* mostra esquematicamente filmes com estes dois tipos de *stress*.

Geralmente, os filmes amorfos são depositados a temperaturas acima da ambiente (tipicamente entre 150 e 300 °C). Uma vez que o  $\alpha$  do filme é diferente do  $\alpha$  do substrato, a dilatação térmica sofrida por um é distinta da sofrida pelo outro. O vínculo que os mantém ligados gera um *stress* que depende da temperatura, chamado de *stress* térmico. O *stress* também pode ser gerado por contaminações ou reações após a deposição dos filmes. Todavia, o *stress* mais importante é o *stress* intrínseco, que se deve ao próprio mecanismo de crescimento do filme.

A contribuição térmica do *stress* pode ser obtida a partir da expressão [12]:

$$\frac{d\sigma}{dT} = [E_f / (1-\nu_f)] (\alpha_s - \alpha_f) \quad (5.4)$$

que relaciona a variação do *stress* em função da temperatura com as constantes elásticas do filme e os coeficientes de dilatação térmica do filme e do substrato. Esta expressão envolve três termos desconhecidos:  $E_f$ ,  $\nu_f$  e  $\alpha_f$ . Entretanto, conhecendo  $d\sigma/dT$  para o mesmo filme, depositado sobre dois substratos com diferentes valores de  $\alpha_s$ , é possível resolver a equação e obter  $[E/(1-\nu)]_f$  e  $\alpha_f$  separadamente. Nesse caso, o módulo de Young e a razão de Poisson não podem ser determinados de modo independente.

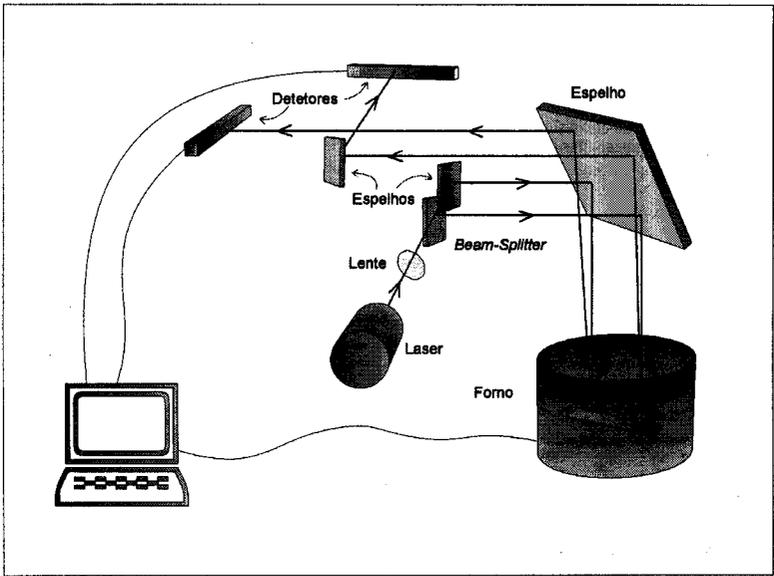
### 5.3 – Procedimentos Experimentais

Para obtermos informações a respeito das propriedades termomecânicas (*biaxial modulus*, coeficiente de dilatação térmica e *stress*) de nossas amostras, desenvolvemos em nosso laboratório um sistema que nos fornece a curvatura dos filmes em função da temperatura, de maneira contínua. Como pode ser visto na *figura 5.4*, nosso sistema consiste basicamente de um laser, um conjunto de espelhos, um *beam splitter* (divisor de feixe), uma lente, um forno, dois detetores, e a eletrônica para coleta dos dados.

O feixe proveniente do laser passa por uma lente que o focaliza nos detetores. Em seguida, por intermédio de um *beam splitter*, é dividido em dois e cada parte é direcionada para pontos diferentes da amostra. Como ela é curva, os feixes são ligeiramente desviados

da direção de incidência. Ao atingirem os detectores de posição, as deflexões são medidas e através delas é feito o cálculo da curvatura da amostra. Um forno é utilizado para a realização de medidas em função da temperatura, que podem ser feitas em vácuo ou utilizando alguma atmosfera específica. Para evitar a contribuição da curvatura dos espelhos, é necessário que eles sejam planos. Em nosso caso, a planicidade é de  $\lambda/8$ . Os detectores de posição da marca *UDT Sensors*, que foram utilizados em nossa montagem, possuem uma área de  $3 \times 30 \text{ mm}^2$ .

A ausência de movimentação mecânica do sistema acima é a principal diferença em relação aos sistemas normalmente utilizados em outros laboratórios [13,14]. Nessas montagens, utiliza-se apenas um feixe de laser e a amostra (ou o feixe) varia de posição. A utilização de dois feixes permite que a medida seja realizada de maneira estática, reduzindo significativamente o tempo necessário para efetuar-la, o que possibilita a obtenção de curvas contínuas em caracterizações realizadas em função da temperatura.



**Figura 5.4** – Diagrama esquemático do sistema de medição da curvatura em função da temperatura. Suas principais características são a ausência de movimentação mecânica e a utilização de dois feixes e dois detectores. Esta montagem permite a obtenção do *stress*, do *biaxial modulus* e do coeficiente de dilatação térmica.

Para a obtenção da curvatura utilizando esse sistema, é necessário o uso de uma amostra padrão, que serve como referência para a medida. Em nosso caso, utilizamos um substrato de silício cuja curvatura foi previamente determinada através de um

profilômetro. Conhecendo a posição em que o feixe incide, em cada um dos detectores, para a referência, podemos determinar a curvatura de qualquer outra amostra através da expressão:

$$1/R = 1/R_0 + \{\Delta X_1 + \Delta X_2\}/2ld \quad (5.5)$$

onde  $R_0$  é o raio de curvatura da referência;  $l$  é o caminho óptico entre a amostra e os detectores (55 cm, no nosso caso);  $d$  é a distância entre os feixes (utilizamos o valor de 1 cm); e  $\Delta X$  é a diferença entre a posição medida para a referência e a posição medida para amostra, os índices “1” e “2” representam os dois detectores.

A figura 5.5 mostra um resultado típico da medida do *stress* em função da temperatura,  $T$ , para um filme de  $\alpha$ -Ge:H depositado sobre um substrato de vidro. O

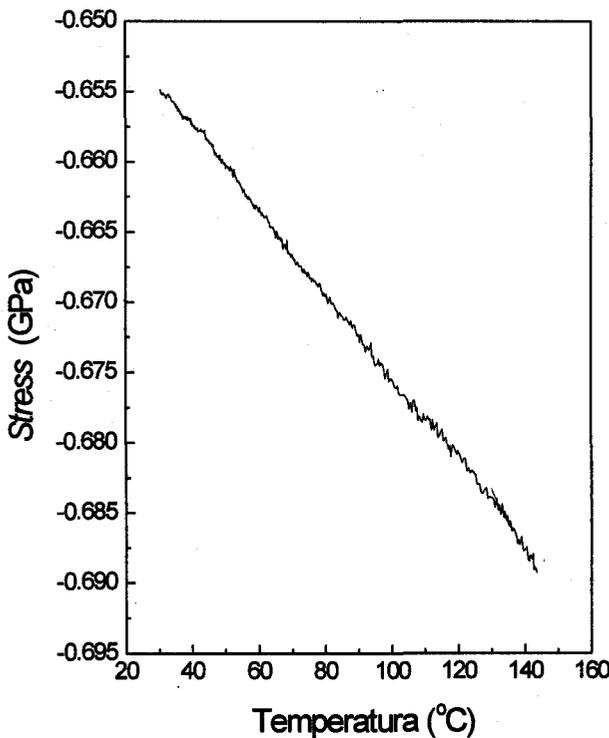
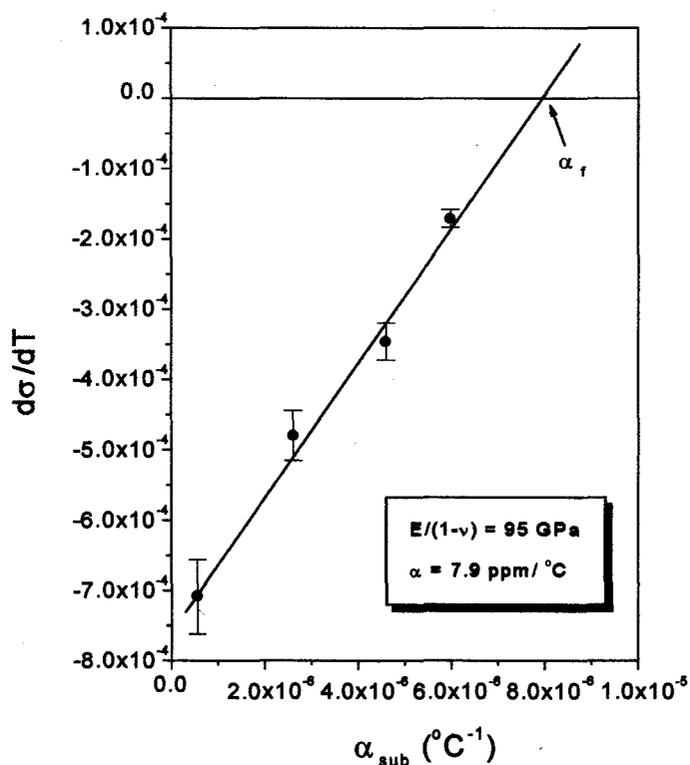


Figura 5.5 – Medida típica de *stress*,  $\sigma$ , em função da temperatura, para um filme de  $\alpha$ -Ge:H. O valor negativo significa *stress* do tipo compressivo. A variação,  $d\sigma/dT$ , é utilizada para obtenção do coeficiente de dilatação térmica e do *biaxial modulus*.

decréscimo no valor do *stress* com o aumento da temperatura é devido ao coeficiente de dilatação térmica do filme ser maior do que o do substrato.

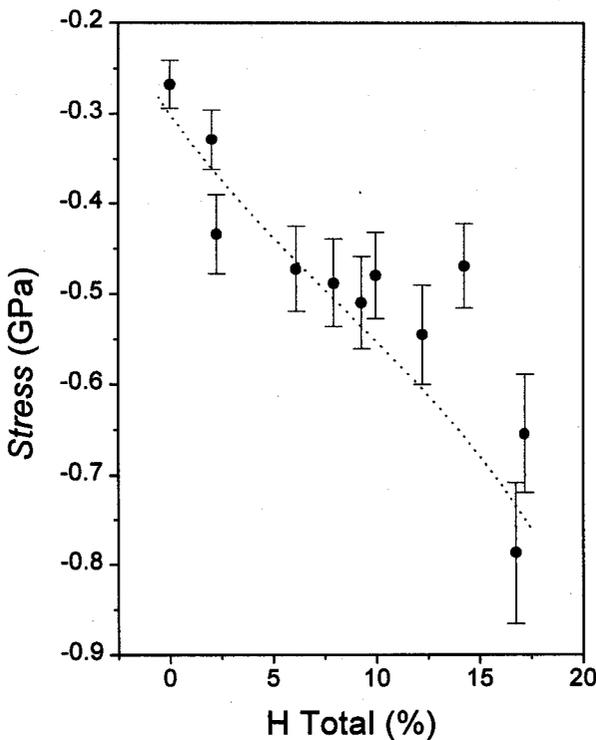
Para obter uma boa precisão nos resultados, utilizamos o fato do mesmo filme, depositado em diversos substratos com distintos valores de  $\alpha_s$ , apresentar diferentes inclinações para a curva  $\sigma \times T$ . A *figura 5.6* mostra um gráfico de  $d\sigma/dT$  (obtido entre 40 e 120 °C) em função do coeficiente de dilatação térmica do substrato. Através deste gráfico, podemos determinar  $E_f/(1-\nu_f)$  e  $\alpha_f$ . Eles correspondem, respectivamente, ao coeficiente angular da reta que melhor se ajusta aos pontos experimentais e ao ponto onde esta reta corta o eixo “x”. Essa relação é obtida da expressão (5.4), que nos fornece o *stress* térmico. Este procedimento gráfico é original e difere daqueles utilizados em outros laboratórios que utilizam apenas dois substratos diferentes para resolver o sistema de duas incógnitas. Esse procedimento melhora consideravelmente a precisão dos resultados.



**Figura 5.6** – Resultado de  $d\sigma/dT$  em função de  $\alpha_s$  para um filme de  $\alpha$ -Ge:H depositado em substratos com diferentes coeficientes de dilatação térmica. O coeficiente angular da reta corresponde ao *biaxial modulus* do filme enquanto o coeficiente de dilatação térmica é dado pelo ponto em que a reta cruza o eixo “x”.

## 5.4 – Resultados

A *figura 5.7* mostra a variação do *stress*, à temperatura ambiente, em função da concentração de H total nas amostras (inclui  $H_2$  e H ligado ao Ge), medida por ERDA, para filmes depositados em substratos de Si cristalino com orientação  $\langle 111 \rangle$ . O sinal negativo, pela convenção mencionada na seção 5.2, indica *stress* do tipo compressivo. Na *figura 5.7* há uma clara dependência entre  $\sigma$  e a quantidade de H presente nos filmes. A relação entre o aumento no valor do *stress* compressivo e o acréscimo na concentração de H ligado nos filmes foi observada por Padusheck *et al.* [15], para amostras de *a*-Si:H. No entanto, para o *a*-Ge:H preparado por PECVD, Marques *et al.* [16] encontraram, a partir de um conjunto muito grande de amostras preparadas utilizando diversas condições de deposição, que o *stress* compressivo depende mais da concentração de  $H_2$  do que do conteúdo H ligado. Uma vez que nossas amostras apresentam uma relação linear entre o



**Figura 5.7** – *Stress* em função da concentração de H total nas amostras. O conteúdo de H foi medido por ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*). A linha pontilhada é apenas um guia para os olhos.

conteúdo de hidrogênio ligado e molecular, como mostramos na seção 4.4.3, não conseguimos apontar qual das duas contribuições é mais significativa em nosso caso.

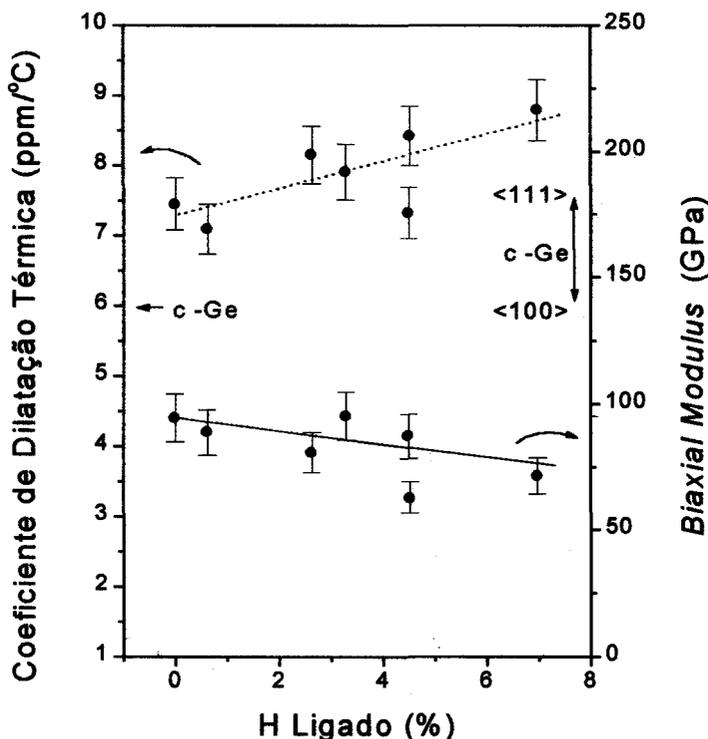
Cabe lembrar que as bolhas e *pin holes* que surgem com a incorporação de hidrogênio aos filmes, como mostrado na seção 4.4.2, estão também associados com o *stress* compressivo presente nas amostras. Atribuímos o aparecimento das bolhas à presença de H<sub>2</sub> na interface do filme com o substrato. Este hidrogênio molecular é o responsável pelo descolamento do filme do substrato. Entretanto, acreditamos que a formação de bolhas ocorre porque o material possui *stress* compressivo. Ao descolar-se do substrato, o filme perde o vínculo com ele e pode, então, expandir-se, dando origem a bolha.

Os resultados obtidos para o *biaxial modulus* e o coeficiente de dilatação térmica dos filmes em função da concentração de H ligado estão representados na *figura 5.8*. Apesar da dispersão dos pontos, pode ser observado um ligeiro decréscimo no valor de  $E/(1-\nu)$  com o aumento da concentração de hidrogênio. Quando o H entra na rede substituindo ligações Ge-Ge, ele atenua a rigidez da rede e produz uma conseqüente diminuição nas constantes elásticas. Este comportamento já foi observado para o *a*-Si:H [17].

H. He e M. F. Thorpe propuseram um modelo que relaciona a coordenação média da rede com as constantes elásticas do material [18]:

$$E \propto (r-2.4)^{1.5} \quad (5.6)$$

onde  $E$  é o módulo de Young e  $r$  é a coordenação média. O número 2.4 é resultado do modelo proposto por J. C. Philips [19] e M. F. Thorpe [20]. Este modelo mostra que a coordenação média para a qual o material amorfo fica livre de tensões corresponde àquele valor. O modelo de He e Thorpe vem sendo aplicado com sucesso para explicar o comportamento do módulo de Young do carbono amorfo hidrogenado, *a*-C:H [21]. Utilizando a relação (5.6), com o *biaxial modulus* no lugar do módulo de Young, obtivemos a curva cheia mostrada na *figura 5.8*. O resultado foi obtido considerando uma rede composta apenas por Ge (coordenação 4) e H (coordenação 1) e está normalizado pela amostra não hidrogenada. Com este procedimento, estamos assumindo que a razão



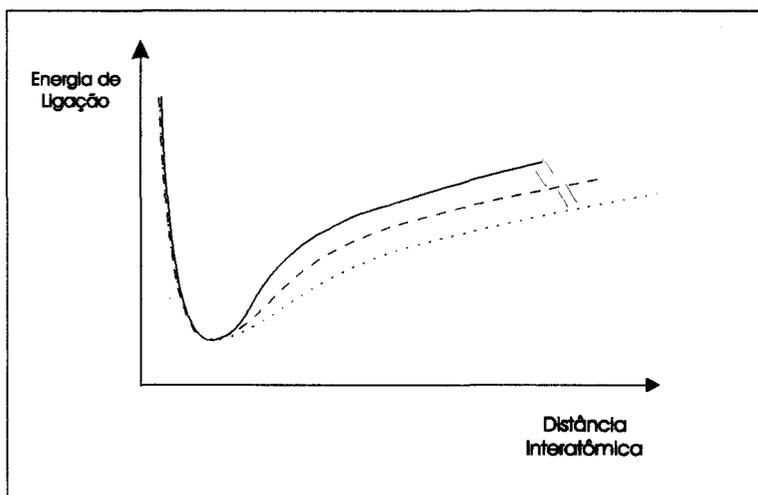
**Figura 5.8** – Coeficiente de dilatação térmica e *biaxial modulus* obtidos utilizando o procedimento descrito no texto. O *biaxial modulus* diminui com o acréscimo do conteúdo de H, enquanto o coeficiente de dilatação térmica aumenta. A faixa assinalada no eixo da direita corresponde aos valores do *biaxial modulus* para o Ge cristalino que vale 142 GPa para a orientação <100> e 184 GPa para a orientação <111>. No eixo esquerdo está indicado o valor do coeficiente de dilatação térmica para o Ge cristalino. A linha cheia corresponde a aplicação do modelo de Thorpe e He, enquanto a linha pontilhada é apenas um guia para os olhos.

de Poisson não varia significativamente com o conteúdo de H, fato que já foi observado para o *a*-Si:H [17].

Como as constantes elásticas são proporcionais à derivada segunda do potencial de interação entre os átomos do sólido [7], a redução no valor do *biaxial modulus* para amostras com conteúdos de hidrogênio maiores, mostrada na *figura 5.8*, indica que ocorre um alargamento no potencial (menor derivada segunda em torno do mínimo) para filmes com maior hidrogenação, como indicado de maneira esquemática na *figura 5.9*.

O coeficiente de dilatação térmica de sólidos está relacionado com a assimetria do potencial de ligação entre os átomos que o formam. Quanto mais assimétrico for esse potencial, maior será o valor de  $\alpha$  [22]. Isto ocorre porque o aumento da energia térmica

da rede provoca um aumento na distância interatômica média, devido à assimetria do potencial. O acréscimo nos valores de  $\alpha$  com o aumento do conteúdo de H ligado está qualitativamente de acordo com os resultados encontrados para o *biaxial modulus*, ambos indicam um alargamento no potencial médio de ligação entre os átomos, com a introdução de H na rede.



**Figura 5.9** – Visão pictórica do alargamento do potencial de atração entre os átomos de  $\alpha$ -Ge:H, que ocorre quando se incorpora H à rede.

Outro resultado interessante é que todas as amostras, incluindo as não hidrogenadas, apresentam valores de  $E/(1-\nu)$  menores que os publicados para o caso do germânio cristalino, c-Ge, que varia entre 184 GPa (direção  $\langle 111 \rangle$ ) e 147 GPa (direção  $\langle 100 \rangle$ ) [8]. Na *figura 5.8* estão assinalados os valores que o *biaxial modulus* pode assumir no caso do c-Ge, dependendo da orientação cristalina considerada. Como discutido anteriormente, o material amorfo, por ser desordenado, possui várias ligações Ge-Ge distorcidas além de ligações pendentes (*dangling bonds*). Isto se reflete na rigidez da rede, reduzindo o valor das constantes elásticas. Pelos mesmos argumentos descritos acima, devemos esperar um comportamento inverso para o coeficiente de dilatação térmica. De fato, os valores de  $\alpha$ , mostrados na *figura 5.8*, são sempre maiores do que o valor publicados para o coeficiente de dilatação térmica do germânio cristalino ( $6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) [23].

Com os valores obtidos para o *biaxial modulus* e para o coeficiente de dilatação térmica, calculamos o valor da contribuição térmica do *stress* utilizando a expressão (5.4). Para este cálculo levamos em conta que a temperatura de deposição foi de 180 °C e a temperatura ambiente é de 25 °C. Encontramos que, em nossos filmes, o *stress* térmico varia entre 20 kPa (para a amostra não hidrogenada) e 30 kPa (para amostra com maior conteúdo de hidrogênio). Além disso, esta componente é tensiva, pois o coeficiente de dilatação térmica do filme é maior que o do substrato. Estes valores correspondem no máximo a 10% do valor final do *stress* de nossas amostras e não podem justificar a variação que ocorre com a incorporação de hidrogênio nos filmes.

## Referências

- <sup>1</sup> M. Stutzmann, *Applied Physics Letters*, **47** (1), 21 (1985).
- <sup>2</sup> M. Utsunomiya, A. Yoshida, *Applied Physics Letters*, **53** (23), 2296 (1988).
- <sup>3</sup> W. E. Spear e M. Heintze, *Philosophical Magazine B*, **54** (5), 343 (1986).
- <sup>4</sup> X. Jiang, K. Reichelt e B. Strizker, *Journal of Applied Physics*, **66** (12), 5805 (1989).
- <sup>5</sup> X. Jiang, J. W. Zou, K. Reichelt e P. Grünberg, *Journal of Applied Physics*, **67** (10), 4729 (1990).
- <sup>6</sup> X. Jiang, B. Goranchev, K. Schmidt, P. Grünberg e K. Reichelt, *Journal Applied Physics*, **67** (11), 6772 (1990).
- <sup>7</sup> J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1957).
- <sup>8</sup> W. A. Brantley, *Journal of Applied Physics*, **44** (1), 534 (1973).
- <sup>9</sup> G. C. Stoney, *Proc. Roy. Soc. London*, **A32**, 172 (1909).
- <sup>10</sup> R. W. Hoffman, *Physics of Thin Films*, vol 3 (Academic, New York, 1966).
- <sup>11</sup> P. Wickboldt, S. J. Jones, F. C. Marques, D. Pang, W. A. Turner, A. E. Wetsel, W. Paul e J. H. Chen, *Philosophical Magazine B*, **64** (6), 655 (1991).
- <sup>12</sup> R. W. Hoffman, *Physics of Non-Metallic Thin Films*, Vol. B-14 (Plenum, New York, 1970).
- <sup>13</sup> P. A. Flinn, D. S. Gardner e W. D. Nix, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **ED-34** (3), 689 (1987).
- <sup>14</sup> A. Witvrouw e F. Spaepen, *MRS Spring Meeting 1990*, San Francisco – USA.
- <sup>15</sup> P. Padusheck, CH. Höpfl, H. Mitlehner, *Thin Solid films*, **110**, 291 (1983).
- <sup>16</sup> F. C. Marques, P. Wickboldt, D. Pang, J. H. Chen e W. Paul, a ser publicado.
- <sup>17</sup> X. Jiang, B. Goranchev, K. Schmidt, P. Grünberg e K. Reichelt, *Journal of Applied Physics*, **67** (11), 6772 (1990).
- <sup>18</sup> H. He e M. F. Thorpe, *Physical Review Letters*, **54** (19), 2107 (1985).
- <sup>19</sup> J. C. Phillips, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **34**, 153 (1979).
- <sup>20</sup> M. F. Thorpe, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **57**, 355 (1983).

<sup>21</sup> J. Robertson, *Physical Review Letters*, **68**, 220 (1992).

<sup>22</sup> C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, New York, 1996).

<sup>23</sup> O. Madelung, M. Schulz e H. Weiss, *Landolt-Börnestein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol III17-a (Springer-Verlog Berlim, 1982).

## CAPÍTULO 6

## Conclusões

Realizamos um estudo sobre a influência do hidrogênio nas propriedades ópticas, estruturais e termomecânicas de germânio amorfo hidrogenado. Os filmes foram depositados pela técnica de *rf-sputtering* nas condições de preparação que permitem obter o  $\alpha$ -Ge:H de melhores propriedades opto-eletrônicas [1].

Observamos que o aumento na incorporação de hidrogênio nesse material gera uma abertura na banda proibida. Este fato é bastante conhecido e indica uma melhora nas propriedades opto-eletrônicas devido à substituição de ligações Ge-Ge distorcidas por ligações Ge-H, o que elimina estados de cauda e implica na abertura do *gap* [2]. O índice de refração dos filmes diminui com o aumento da concentração de hidrogênio, indicando que ocorre uma redução na densidade do material.

A estrutura das ligações Ge-H foi estudada por meio de espectroscopia na região do infravermelho. O conteúdo de H ligado ao germânio foi medido através da banda GeH *wagging*. Encontramos que a posição dos máximos da banda *wagging* e da banda *stretching* deslocam-se para maiores energias (*blue shift*) quando a concentração de hidrogênio aumenta. Acreditamos que este comportamento, que foi medido pela primeira vez, está associado com a redução na constante dielétrica do material devido a presença do hidrogênio. Apesar de não termos realizado medidas diretas de  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$ , a variação no índice de refração nos dá uma forte indicação de que esta redução deve ocorrer. Outra mudança estrutural que observamos nas amostras com a introdução de hidrogênio é o aumento no valor do parâmetro de microestrutura. Este fato está relacionado com o aumento de hidrogênio na forma de polihidretos e com o aumento de monohidretos no interior de *voids* e mostra a degradação da estrutura do material para amostras feitas com altos conteúdos de hidrogênio.

Determinamos, para a banda GeH *stretching*, duas constantes de proporcionalidade entre a área integrada e o conteúdo de hidrogênio ligado, uma para a banda *stretching* “*surface-like*” ( $6.5 \pm 0.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ ) e outra para a banda *stretching* “*bulk-like*” ( $8.0 \pm 0.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ ). Estas constantes foram determinadas utilizando regressão múltipla dos valores obtidos para a área integrada dessas bandas em nossos

filmes e em outras amostras preparadas em diferentes condições por M. Mulato [3,4]. Para estas séries de amostras, o cálculo da concentração de hidrogênio realizado a partir da banda *stretching*, com as nossas constantes, está de acordo com o calculado a partir da banda *wagging*. Este resultado mostra que para amostras nestas condições, a banda *stretching* pode ser utilizada para o cálculo da concentração de H. Este fato pode ser de bastante utilidade para o estudo do conteúdo de hidrogênio ligado ao germânio em ligas do Ge, já que muitas vezes a banda GeH *wagging* não pode ser utilizada porque encontra-se sobreposta a outras [5].

Estudamos a formação de bolhas e *pin holes* no material. Encontramos que a área coberta por estas estruturas aumenta exponencialmente com a pressão parcial de H<sub>2</sub> na câmara. Para amostras preparadas com altos fluxos de H<sub>2</sub> a superfície do filme encontra-se bastante degradada. Atribuímos o aparecimento destas bolhas a presença de hidrogênio molecular e de *stress* compressivo no material. Todas as nossas amostras contém H<sub>2</sub>. Os resultados de ERDA analisados em conjunto com os de infravermelho mostraram que para cada molécula de H<sub>2</sub> presente no material temos aproximadamente dois hidrogênios ligados a germânio.

Todos os filmes apresentam *stress* do tipo compressivo variando entre cerca de 0.3 GPa, para amostras não hidrogenadas, e cerca de 0.7 GPa, para amostras com conteúdo total de hidrogênio de aproximadamente 17%. Como a relação entre o hidrogênio ligado e o molecular é linear, não foi possível determinar qual dos dois contribui mais para o aumento do *stress* em nossas amostras. A contribuição térmica do *stress* é tensiva em todos os nossos filmes e varia entre 20 e 30 kPa. Ela corresponde no máximo a 10% do valor final do *stress* e não justifica a variação sofrida em função da concentração de hidrogênio.

Medimos pela primeira vez o *biaxial modulus* e o coeficiente de dilatação térmica de filmes de *a*-Ge:H em função do conteúdo de hidrogênio. Obtivemos que o *biaxial modulus* diminui com a concentração de H, de acordo com o modelo da coordenação média de He e Thorpe [6]. Este comportamento indica que ocorre um alargamento no potencial de atração entre os átomos do sólido. O coeficiente de dilatação térmica apresenta a relação inversa, ou seja, aumenta com o acréscimo de hidrogênio. Esta variação também está de acordo com o alargamento do potencial.

## Referências

---

- <sup>1</sup> A. R. Zanatta e I. Chambouleyron, *Physical Review B*, **46**, 2119 (1992).
- <sup>2</sup> J. D. Joannopoulos e G. Lucovsky, *Hydrogenated Amorphous Silicon II* (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- <sup>3</sup> M. Mulato, Tese de Mestrado, IFGW, Unicamp (1994).
- <sup>4</sup> M. Mulato, Comunicação Pessoal.
- <sup>5</sup> J. Vilcarromero, Comunicação Pessoal.
- <sup>6</sup> H. He e M. F. Thorpe, *Physical Review Letters*, **54** (19), 2107 (1985).