



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física Gleb Wataghin



Ordem local na transição $\alpha\text{-Si:H} \rightarrow \mu\text{c-Si}$

Ariathemis Moreno Bizuti

Orientador: Prof. Dr. Leandro Russovski Tessler

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física Gleb Wataghin - IFGW,
Universidade Estadual de Campinas - Unicamp,
para a obtenção do título de Mestre em Física.

Área de Concentração:
Física da Matéria Condensada

Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

2005

Ficha Catalográfica Elaborada pela Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin - UNICAMP

Bizuti, Ariathemis Moreno
B554o Ordem local na transição a-Si:H $\rightarrow$ μ c-Si
Ariathemis Moreno Bizuti. – Campinas, SP : [s.n.], 2005.
 Orientador: Leandro Russovski Tessler. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.
 1. Silício. 2. Espectroscopia de raio X. 3. Espalhamento múltiplo (Física). 4. Raman, Espectroscopia de. I. Tessler, Leandro Russovski. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.

Título em Inglês: Local order in the transition a-Si:H $\rightarrow$ μ c-Si.

Palavras-chave em inglês (Keywords): - Silicon;

- X-ray spectroscopy;
- Multiple scattering (Physics);
- Raman spectroscopy;

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Titulação: Mestre em Física

Banca examinadora: - Prof. Leandro Rossovski Tessler;

- Prof. Richard Landers;
- Prof^a Márcia Carvalho de Abreu Fantini.

Data da defesa: 21.12.2005

Programa de Pós Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE ARIATHEMIS MORENO BIZUTI – RA 019991, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 21/12/2005.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Leandro Russovski Tessler (Orientador do Candidato)
DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Richard Landers – DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Márcia Carvalho de Abreu Fantini – IF/USP/SP

“A ignorância afirma ou nega veementemente;
a ciência duvida.” (Voltaire)

Agradecimentos

Seria muita presunção, egoísmo e ignorância, se concluísse esta etapa sem a ajuda e o apoio de minha família, amigos, professores e colegas de trabalho. Felizmente, hoje posso e estarei dizendo o meu mais sincero “Muito Obrigado!!!”

Foi nos momentos difíceis que percebi o quanto suas dúvidas e alguns incentivos me aproximavam desta pequena vitória. Só pude voar mais alto e mais serenamente porque o desafio causado por isso me fez forte. Por isso, Dani, muito obrigado e espero poder retribuir tais atitudes de uma forma mais tênue!!!

Também não poderia deixar de agradecer minha eterna torcida desorganizada. Embora confesse que essa torcida não entende muito bem o que faço, mas de qualquer forma, gostaria muito de agradecer Dona Dalva, Ana, Daives, Dona Antonia, José e todos os outros membros desta torcida que mesmo distante estavam preocupados com minha evolução e “tentavam me apoiar” em todos os momentos. Agradeço especialmente a minha mãe (Dalva) por ter me acompanhado até este momento e minha irmã (Ana) pelo exemplo transmitido. Bom, minha avó (Antonia) gostaria de dizer meu muitíssimo obrigado pelas orações.

Mas chegar à Unicamp foi uma tarefa um pouco árdua. Não posso esquecer de expressar minha eterna gratidão à família Franchi Perreira da Silva, os quais demonstraram o que é acreditar em alguém!!! Vocês também fazem parte de uma torcida mais que especial, portanto gostaria de agradecê-los por ter me recebido de braços abertos e pelas maravilhosas xícaras de capuccino e exemplos vivenciados. O meu humilde obrigado ao Wagner, Vanda, Daniela, Thiago, Gustavo.

Aos amigos da república, Márcio e Eduardo, meu muito obrigado pelos momentos de descontração e troca de experiências. Apesar de me sacanearem muito, vocês estão especialmente guardados nestes momentos.

Aos amigos da pós-graduação, o meu muito obrigado pela convivência. Especialmente, gostaria de agradecer William Amorim, Felipe Arrechte, Danilo Mustafa, Fernando Sato e Daniel Biggemann pela amizade que consolidamos no decorrer do nosso sofrimento. Quantas

noites regadas a cafés e muita física.

Aos amigos do grupo de pesquisa (Daniel e Danilo). Sem vocês eu também não conseguiria ter ido tão longe. Muito obrigado pelas trocas de informações e por quase todos os momentos terem me orientado no decorrer destes anos. Aprendi muita física com vocês e aprendi também como ser uma pessoa melhor com os exemplos de atitudes que pude presenciar. Vocês são muito especiais para mim.

Aos amigos do DFA, o meu muito obrigado pelos bons momentos. Gostaria aqui de agradecer especialmente algumas figurinhas que fazem do DFA, um lugar especial: Alexandre Pancotti, Marcelo Falsarella, William Moreira, Gustavo Rodrigues, Fernando Sato, Bruno, Danilo Mustafa, Daniel Biggemman, Carlos Figueroa e todos os outros com os quais mantive contato. Agradeço especialmente uma figurinha querida do DFA, Lúcia Cantos, pelas conversas, conselhos e “bons dias!!!”.

A todos os colegas da pós-graduação e à secretaria da pós-graduação, nas pessoas de Maria Ignêz, Armando e Cássia.

Gostaria de agradecer os técnicos da Unicamp e do LNLS, em especial Flávio Vicentini, pelo apoio prestado em todas as longas noites de síncrotron.

Também gostaria de agradecer alguns professores e pesquisadores, pelo tempo despendido para me orientar. Do DFA gostaria de agradecer os professores Richard Landers, George Kleiman, Francisco Marques e Leandro Tessler. Do DFMC, gostaria de agradecer as professoras Íris Torriani e Maria José Brasil e o professor Luiz Eduardo Oliveira. Do LNLS gostaria de agradecer Hélio Tolentino, Gustavo Azevedo, Ana, Cínthia Piamonteze e Raquel.

Gostaria de agradecer também Howard Branz e Qi Wang do NREL (*National Renewable Energy Laboratory*), bem como Peré Roca i Cabarrocas da *École Polytechnique* por cederem as amostras utilizadas neste trabalho. Aproveito para agradecer o professor Massimo Altarelli do ICTP (*The Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics*) pela longa jornada na escola de aprimoramento.

Por fim, agradeço às agências de fomento, em especial a Capes, pelo financiamento do projeto.

Resumo

Silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) é um material amplamente usado na indústria microeletrônica. Ele é normalmente preparado a partir da decomposição do silano (SiH_4). A diluição do silano em hidrogênio (H_2) resulta em a-Si:H com propriedades eletrônicas superiores devido ao ataque químico preferencial às ligações mal-formadas. Níveis elevados de diluição resultam na formação de silício microcristalino (μc -Si). O objetivo deste trabalho é estudar o ordenamento da vizinhança química do silício através da transição a-Si:H $\rightarrow$ μc -Si por espectroscopia de absorção de raios-X (XAS). Como a maior parte da desordem em a-Si:H manifesta-se na forma de variações nos ângulos de ligação, é necessário estudar o regime de espalhamento múltiplo (XANES), que corresponde às primeiras dezenas de energia (eV) acima da borda de absorção. Filmes finos de silício próximo à transição amorfo-microcristalino foram preparadas por HWCVD a partir de SiH_4 diluído em H_2 . Nas condições utilizadas, a nucleação de μc -Si ocorre a partir de uma espessura crítica de aproximadamente 100 nm. Depositando-se amostras em forma de cunha é possível obter uma superfície de a-Si:H de um lado da amostra e de μc -Si do outro.

Também foram investigadas amostras preparadas por PECVD em condições próximas à formação de pó no reator (chamadas de silício polimorfo, ou seja, entre amorfo e policristalino). Em princípio elas poderiam ter uma estrutura local mais ordenada.

Abstract

Hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) is a material very used in the microelectronics industry. It is usually prepared starting from the decomposition of the silane (SiH_4). Hydrogen dilution of the silane source gas is used to grow a-Si:H with superior electronics properties due to the preferential chemical attack to the bad formed bonding. High hydrogen levels induce the growth of microcrystalline silicon (μc -Si). The objective this work is study the order of the chemical neighborhood of the silicon through the transition a-Si:H $\rightarrow$ μc -Si for x-ray-absorption Spectroscopy (XAS). As most of the disorder in the a-Si:H shows in the form of bonding angles variation, it is necessary to study the multiple scattering regime (XANES), that corresponds to the first dozens of energy (eV) above the absorption edge. Thin silicon films close the transition amorphous-microcrystalline was prepared for hot-wire chemical vapor deposition (HWCVD). For these conditions, the nucleation of the μc -Si occurs at a critical thickness of approximately 100 nm. Deposited the samples in the wedge form, it is possible to get a-Si:H surface in the one side and μc -Si in the other side.

Also prepared samples were investigated for PECVD in close conditions to the powder formation in the reactor (calls of silicon polymorphous, a silicon sample between amorphous and polycrystalline) with the local order structure.

Sumário

1	Introdução	2
2	Material	6
2.1	RDF em Silício	8
2.2	Técnicas de Crescimento de Amostras	10
2.2.1	PECVD	10
2.2.2	HWCVD	11
3	Técnicas Experimentais	15
3.1	Espectroscopia de Absorção de Raios-X - XAS	15
3.1.1	Interação da Radiação com a Matéria	15
3.1.2	Espectroscopia de Absorção de Raios-X	16
3.1.3	XANES	18
3.2	Espectroscopia Raman	22
3.2.1	Espalhamento Raman	23
3.2.2	Espalhamento Raman em Si	24
4	Resultados	26
4.1	Espectroscopia Raman	26
4.2	XAS	29
4.3	Resultados e Discussão	31
5	Conclusão	37
A	O Laboratório de Nacional de Luz Síncrotron - LNLS	38
A.0.1	Linha de luz D04A-SXS	39

Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática da amostra com sistema de coordenação utilizado [6].	4
1.2	Absorção de raios-X normalizados ao longo das amostras em forma de cunha e para um cristal de Si [5].	5
2.1	Representação de um sistema amorfo e cristalino.	6
2.2	Função de distribuição radial (RDF) para o Si [9].	7
2.3	Desenho esquemático da distância dos segundos vizinhos (b) em relação a um átomo absorvedor.	9
2.4	Exemplo de uma RDF de a-Si:H obtida por espalhamento de raios-X. O espaçamento atômico correspondente aos picos de RDF estão indicados [1]. .	9
2.5	Diagrama esquemático do sistema de HWCVD do NREL [6].	12
2.6	Diagrama esquemático do processo para fazer amostras em forma de cunha (variando-se a espessura). O obturador é colocado próximo à máscara. A velocidade do motor e a taxa de deposição determinam a espessura ao longo da amostra [6].	13
2.7	Foto de amostras de a-Si:H na transição para μ c-Si produzidas no NREL [6].	14
3.1	Coeficiente de atenuação de massa para o silício (Si). A descontinuidade no coeficiente de atenuação corresponde à borda K do silício [19].	16
3.2	Espectro de absorção esquemático (a) para um átomo isolado A e (b) para uma molécula diatômica AB [20].	17

3.3	Figura esquemática de um espectro de absorção de raios-X de Si, destacando-se as partes dominadas por espalhamento múltiplo (XANES) e retroespalhamento (EXAFS) [22].	18
3.4	Esquema dos caminhos de espalhamento múltiplos em uma célula unitária <i>fcc</i> de silício. A esfera preta indica o átomo fotoabsorvedor e as esferas chanfradas são seus primeiros vizinhos. Há dois exemplos dos 36 caminhos de espalhamento possíveis: o primeiro, tipo 1, inclui os átomos 0,1,2 todos com a primeira esfera de coordenação (há 12 caminhos deste tipo); o segundo, tipo 2, inclui os átomos 0,1,2' e envolve um átomo da segunda esfera (há 24 caminhos deste tipo) [40].	19
3.5	Espectro XAS do a-Si e do c-Si. A primeira curva apresenta a diferença do espectro [40].	20
3.6	(a) Curva experimental (χ_{exp}) comparada com o sinal EXAFS (χ_2) calculado utilizando-se a aproximação de onda esférica (SWA - <i>Spherical-Wave Approximation</i>) e com o espectro diferença (χ_{MS}). (b) A curva [a] representa o sinal total dos caminhos de espalhamentos múltiplos envolvendo 3 átomos, contendo a contribuição dos caminhos com comprimento de onda de 8.54 Å; a curva [c] representa as contribuições da primeira esfera de coordenação próximo ao átomo fotoabsorvedor [40].	21
3.7	(a) Espectro Raman de c-Si. (b) Espectro Raman de a-Si:H. (c) Soma de (a) e (b) (linha sólida) [32].	25
4.1	Amostras em forma de cunha, sendo um lado amorfo (parte azul) e outro microcristalino (parte rosa). Os números 1, 2, 3, 4 e 5 indicam os pontos medidos na espectroscopia Raman.	27
4.2	Espectro Raman de (a) a-Si:H e (b) μc -Si.	27
4.3	Espectro Raman das amostras de Si (a) S_1 e (b) S_2	28
4.4	Espectro Raman das amostras de Si (a) S_3 e (b) S_5	28
4.5	Espectro Raman das amostras de Si S_6	29

4.6	Representação esquemática de uma amostra sendo medida na linha DX04A-SXS.	30
4.7	Espectro XAS de c-Si, a-Si e XANES. Os picos A e B estão associados às contribuições da primeira esfera de coordenação; entretanto para tal contribuição, deve-se encontrar uma boa formação do pico A e um sutil surgimento do pico B. O pico C é referente às contribuições da segunda esfera.	31
4.8	Espectro XAS de Si policristalino, a-Si e a diferença.	32
4.9	(a) Espectro Raman da amostra S ₁ ; (b) Espectro XAS da amostra S ₁ na parte fina da cunha; (c) Espectro XAS da amostra S ₁ no centro da cunha. (d) Espectro XAS da amostra S ₁ na parte espessa da cunha.	33
4.10	(a) Espectro Raman da amostra S ₅ ; (b) Espectro XAS da amostra S ₅ na parte fina da cunha; (c) Espectro XAS da amostra S ₅ no centro da cunha. (d) Espectro XAS da amostra S ₅ na parte espessa da cunha.	35
4.11	Espectro XAS da amostra de Si polimorfo 325 nm. Existe uma sutil formação dos picos, sugerindo uma amostra amorfa mais ordenada.	36
A.1	Desenho dos componentes da linha SXS do LNLS [44].	40
B.1	Representação esquemática de um átomo e sua vizinhança química.	42
B.2	Esquema ilustrativo de uma RDF em função do raio [45].	42

Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros de preparação de amostra - <i>École Polytechnique</i> [7].	11
2.2	Caracterização de amostra - <i>École Polytechnique</i> [7].	11
2.3	Parâmetros de preparação de amostra desenvolvido pelo NREL.	14
4.1	Configuração da linha D04A-SXS para medidas realizadas.	29

Capítulo 1

Introdução

O silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) é um material amplamente usado na indústria microeletrônica [1]. Ele encontra suas principais aplicações na fabricação de transistores de filme fino (TFT) para mostradores (*displays*) de matriz ativa, em sensores de imagem e em células solares. O material foi muito estudado desde a descoberta da possibilidade de dopagem e conseqüente fabricação das primeiras junções e dispositivos em 1975 [2]. O a-Si:H de qualidade eletrônica é preparado a partir de um plasma frio contendo silício e hidrogênio. A técnica mais usada industrialmente é *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD). Uma técnica muito promissora devido à alta taxa de deposição é *Hot Wire Chemical Vapor Deposition* (HWCVD). Nos dois casos o gás silano (SiH_4) a baixa pressão é parcialmente decomposto, seja por uma descarga de rádio-freqüência (PECVD) ou pelos elétrons emitidos por um filamento aquecido a alta temperatura (HWCVD). A diluição do silano em hidrogênio tem como resultado a-Si:H com propriedades eletrônicas superiores [1]. Altos níveis de diluição levam ao crescimento de silício microcristalino ($\mu\text{c-Si}$). Para aplicações fotovoltaicas, as melhores células de a-Si:H são preparadas no limite entre o crescimento de material amorfo e microcristalino.

Cristais apresentam um arranjo periódico ordenado de seus átomos. Em semicondutores amorfos tetraédricos como o silício, a ordem ¹ de curto alcance é mantida, ou seja, cada átomo

¹Arranjo periódico dos átomos. Com a posição de um átomo, é possível construir toda a rede atômica. Para o caso amorfo onde há ordem de curto alcance, com a posição de um átomo, só é possível identificar a posição dos primeiros vizinhos, ou seja, só é possível identificar os átomos mais próximos do átomo fotoabsorvedor.

apresenta 4 vizinhos na primeira esfera de coordenação, a mesma coordenação apresentada pelo silício cristalino. Isso ocorre porque a desordem se manifesta principalmente na forma de variações nos ângulos entre as ligações e não como variações nas distâncias interatômicas.

Neste trabalho investigamos o ordenamento da vizinhança química do silício através da transição $\text{a-Si:H} \rightarrow \mu\text{c-Si}$ por espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) [3]. Para isso fizemos medidas de absorção de raios-X no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os estudos de XAS foram realizados na linha D04A - SXS.

Medidas de elipsometria mostraram que existe uma espessura crítica para a nucleação de $\mu\text{c-Si}$ próximo à transição [4]. A espessura crítica para uma amostra de a-Si:H de alta qualidade é da ordem de 100 nm [6]. Portanto é possível preparar amostras na forma de cunha nas quais uma parte está abaixo e outra acima da espessura crítica.

A absorção de raios-X acima de uma borda eletrônica é dominada pelo regime de múltiplo espalhamento (XANES - *X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy*). As medidas de XAS foram feitas na borda K do Si a 1.8 keV, usando um monocromador duplo de InSb $\langle 111 \rangle$, e detecção da absorção por emissão total de elétrons secundários.

A parte EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Spectroscopy*) do espectro XAS permite obter informações sobre a coordenação média, a separação interatômica e a desordem radial. No caso da transição $\text{a-Si:H} \rightarrow \mu\text{c-Si}$, as informações obtidas por EXAFS são bastante limitadas pois as variações na coordenação e na desordem radial devido à transição são muito pequenas para serem detectadas pela técnica.

A parte XANES do espectro de XAS é muito mais rica em informações em relação à parte EXAFS [3], entretanto pouco se conhece sobre o XANES do silício cristalino [8], e quase nada do $\mu\text{c-Si}$. Um resultado interessante, antecessor deste trabalho [5], [8], está apresentado na figura 1.2, mostrando o espectro XAS de uma série de amostras de Si em forma de cunha produzidas pelo NREL (*National Renewable Energy Laboratory*). Este trabalho mostrou que não havia ocorrência de espalhamento múltiplo na fração amorfa da amostra, enquanto que na fração cristalina, o XANES era dominado por espalhamentos de átomos envolvendo a segunda esfera de coordenação. Para o $\mu\text{c-Si}$, o espalhamento ocorre por dois átomos vizinhos da primeira esfera de coordenação, o que indica que a desordem no ângulo $\mu\text{c-Si}$ é suficiente

para suprimir o sinal de espalhamento múltiplo após a primeira esfera de coordenação. Foi a partir dessa observação que se tornou interessante estudar a ordem na transição $\text{a-Si:H} \rightarrow \mu\text{c-Si}$.

As amostras em forma de cunha, estudadas neste trabalho, foram preparadas por HWCVD no NREL.

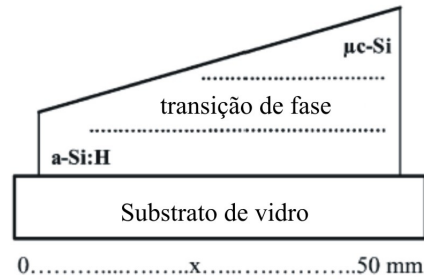


Figura 1.1: Representação esquemática da amostra com sistema de coordenação utilizado [6].

As amostras preparadas por PECVD próximas do regime de formação de pó, formando um material amorfo melhor estruturado, foram chamadas polimorfas e consequentemente podem ter uma maior ordem local [7]. Estas amostras foram preparadas na *École Polytechnique de Palaiseau*, França.

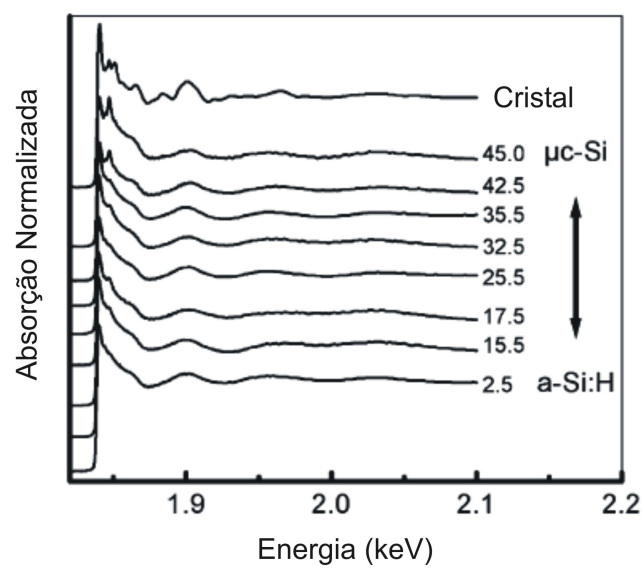


Figura 1.2: Absorção de raios-X normalizados ao longo das amostras em forma de cunha e para um cristal de Si [5].

Capítulo 2

Material

Um cristal ideal e infinito é caracterizado pela disposição regular dos átomos ao longo de sua rede [9]. Estruturas cristalinas sempre apresentam algum tipo de perturbação, seja devido à extensão finita do cristal, às excitações elementares ou às imperfeições na rede. Um material amorfo é caracterizado como um arranjo irregular dos átomos. Entretanto alguns amorfos apresentam estruturas com ordem local (ordem de curto alcance) [10]. A figura 2.1 representa esquematicamente um arranjo ordenado de átomos obtido por cálculo de dinâmica molecular (sistema cristalino) e um arranjo com os primeiros vizinhos dos átomos ordenados (sistema amorfo)[11].

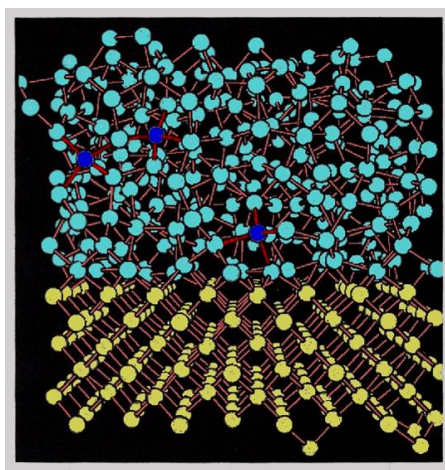


Figura 2.1: Representação de um sistema amorfo e cristalino.

A ordem de um sistema pode ser estudada pela função de distribuição radial (RDF) dos átomos. A RDF é a probabilidade de encontrar um átomo a uma distância R de outro

átomo. A figura 2.2 apresenta um resultado de uma medida experimental da RDF para o Si.

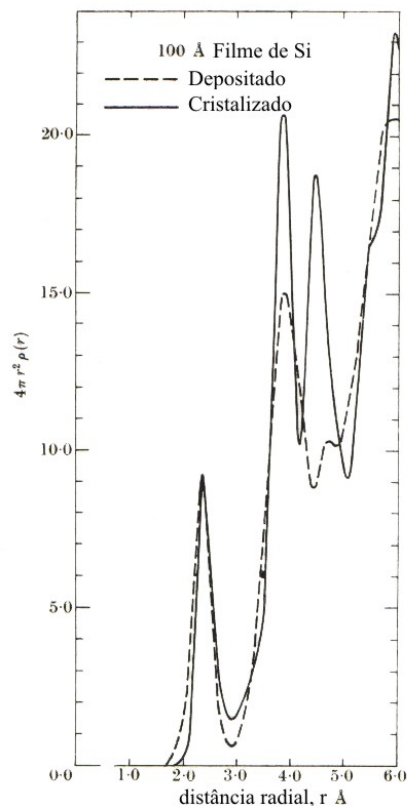


Figura 2.2: Função de distribuição radial (RDF) para o Si [9].

Na figura 2.2, os primeiros vizinhos dos átomos (amorfo e cristalino) estão muito próximos de sua posição ideal, conforme mostrado na figura 2.2 onde o primeiro pico para o arranjo amorfo e cristalino apresentam mesma distribuição radial; para os segundos vizinhos, representado pelos segundos picos na figura 2.2, embora estejam em posições próximas, estão mais afastados dessa posição ideal, havendo uma diferença em suas amplitudes, e à medida que o espaçamento interatômico aumenta, ocorrendo o afastamento dos primeiros vizinhos, perde-se a periodicidade do material [1]. Um material é dito amorfo quando apresenta apenas ordem de curto alcance, ou seja, o arranjo de átomos está bem ordenado para os primeiros vizinhos, enquanto que a ordem de longo alcance, presente em materiais cristalinos, não é preservada para o material amorfo, pois após os primeiros vizinhos, a estrutura torna-se

desordenada (sem periodicidade). A diferença de uma material amorfo em relação à um material cristalino está relacionada aos comprimentos e ângulos de ligações, que não são constantes no caso amorfo.

2.1 RDF em Silício

O padrão de difração do a-Si apresenta anéis difusos característicos de materiais amorfos, com intensidade radial $I(k)$ para um vetor de onda espalhado ($k = \frac{2\pi \sin\theta}{\lambda}$), onde θ é o ângulo de espalhamento e λ é o comprimento de onda [1]. Para a análise dos dados, considere uma função de espalhamento reduzida:

$$F(k) = k \left[\frac{I(k)}{f^2(k) - 1} \right] \quad (2.1)$$

onde $f(k)$ é conhecido como fator atômico. Aplicando a transformada de Fourier em $F(k)$, encontra-se a RDF em sua forma reduzida:

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int F(k) \sin(kr) dk \quad (2.2)$$

onde ρ_0 é a densidade atômica média. A RDF, $J(r)$, é obtida da equação anterior por:

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (2.3)$$

A RDF reduzida para a-Si:H, mostrada na figura 2.2, tem estruturas estreitas em pequenas distâncias atômicas, apresentando picos menos definidos à medida em que se aumenta a distância, estando descaracterizada acima de 10 Å[9]. Isto reflete uma propriedade comum a todo semiconductor amorfo covalente, no qual existe um alto grau de ordem de curto alcance nos primeiros e segundos vizinhos.

O comprimento de ligação a , representado na figura 2.3, é dado pelo primeiro pico na RDF (figura 2.2), sendo equivalente ao silício cristalino (2.35 Å). A intensidade deste pico confirma uma coordenação 4 para os átomos. A largura do pico se dá pela extensão das distorções dos comprimentos de ligação, mas as vibrações térmicas e as limitações dos dados também contribuem para a medida da largura.

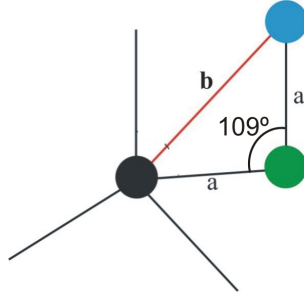


Figura 2.3: Desenho esquemático da distância dos segundos vizinhos (**b**) em relação a um átomo absorvedor.

O segundo pico na RDF é devido aos átomos dos segundos vizinhos a uma distância ($2asen\frac{\theta}{2}$), onde θ é o ângulo de ligação (figura 2.4). A distância média de $3.8 \text{ \AA}$ é similar ao c-Si, correspondendo a um ângulo médio de 109° , e estabelecendo uma ligação tetraédrica. O segundo pico é significativamente mais largo do que no caso cristalino, indicando uma desordem no ângulo de ligação de $\pm 10^\circ$.

O pico de terceiro vizinho na RDF é ainda mais largo. A distância depende do ângulo diedral ϕ (figura 2.4), e uma distribuição aleatória dos ângulos é deduzida das posições e larguras dos picos. O pico de terceiro vizinho e as demais esferas se sobrepõem a capacidade de resolução.

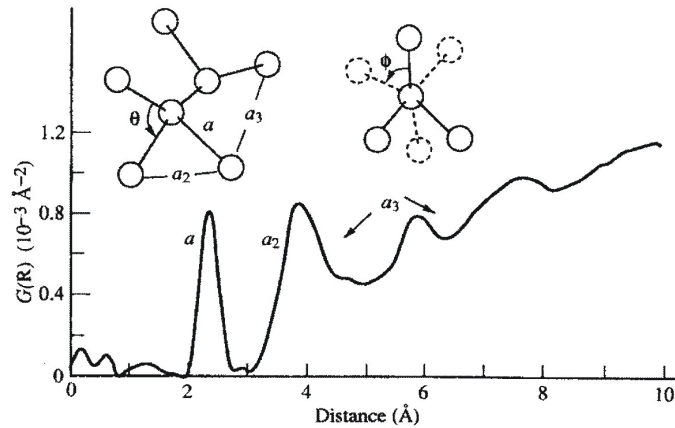


Figura 2.4: Exemplo de uma RDF de a-Si:H obtida por espalhamento de raios-X. O espaçamento atômico correspondente aos picos de RDF estão indicados [1].

2.2 Técnicas de Crescimento de Amostras

Como materiais amorfos não apresentam uma estrutura atômica regular, o arranjo específico das ligações dentro de um volume particular do material representa uma das muitas configurações possíveis. Muitas características da estrutura de rede do a-Si:H são definidos durante o crescimento e portanto dependem dos detalhes dos processos de deposição.

O método usual de deposição de a-Si:H é o de decomposição por plasma de gás silano, SiH_4 , com outros gases adicionados para dopagem. O primeiro sistema de deposição a plasma para silício amorfo foi desenvolvido por Chittick *et al*, e era um sistema indutivo de rádio frequência (rf) no qual uma bobina de indução fora da câmara de deposição criava um plasma [10]. Muitos reatores subseqüentes foram projetados em uma configuração de diodo na qual o plasma era confinado entre dois eletrodos paralelos. A deposição geralmente é feita a uma pressão de 0.1 - 1 Torr. O reator consiste de um arranjo de entrada de gás, a câmara de deposição a qual prende o substrato, um sistema de bomba e a fonte para a descarga. Este processo de deposição é conhecido como PECVD.

Os processos de deposição utilizados neste trabalho são: a Deposição Química de Vapor Assistida por Plasma (PECVD - *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) e Deposição Química de Vapor por Filamento Aquecido (HWCVD - *Hot Wire Chemical Vapor Deposition*).

2.2.1 PECVD

A característica fundamental dos reatores CVD assistido por plasma (PECVD) é que a energia é suprida por uma descarga luminosa (plasma) gerada por um campo de rf. No plasma, ocorre dissociação, ionização e excitação dos reagentes, fazendo com que a superfície do filme adsorva os radicais das espécies dos gases envolvidos no sistema. Os elétrons excitados pelo sistema fornecem energia suficiente aos gases reagentes, causando a quebra de ligações das moléculas, transformando-as em espécies ativas como radicais neutros e ionizados.

PECVD é a técnica padrão para a deposição de a-Si:H e silício microcristalino ($\mu\text{c-Si}$). Foi este processo que o *Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces - École*

Tabela 2.1: Parâmetros de preparação de amostra - *École Polytechnique* [7].

Material	SiH_4 (sccm)	H_2 (sccm)	Pressão (mTorr)	Potência RF (W)
a-Si:H	10	0	45	6
μc -Si	3	140	550-925	20
pm-Si:H	3	140	1000-2400	20

Tabela 2.2: Caracterização de amostra - *École Polytechnique* [7].

	Espesura (nm)	Pressão (mTorr)
Si polimorfo	325	1200

Polytechnique utilizou para crescer os filmes de silício polimorfo (pm-Si). As amostras de pm-Si são crescidas a partir de uma matriz de μc -Si a alta pressão (entre 750 mTorr - 1750 mTorr). O fluxo de silano é duas vezes maior que a utilizada no crescimento de μc -Si e a taxa de crescimento é de 1.5 a 2 vezes maior [7].

Silício amorfo (a-Si) foi depositado através da dissociação de silano puro (10 sccm) a uma pressão de 45 mTorr com uma potência de rf de 6 W. Silício polimorfo e microcristalino foram obtidos através de uma dissociação de 3 sccm de silano diluído em 140 sccm de hidrogênio, sob uma potência de RF de 20 W [7]. Um resumo dos parâmetros de preparação das amostras está mostrado na tabela 2.1 e os parâmetros de caracterização das amostras estão na tabela 2.2. Neste trabalho, apenas as amostras polimorfas foram estudadas.

2.2.2 HWCVD

A técnica HWCVD consiste na deposição de um filme de silício sobre um substrato a partir da decomposição de silano ou di-silano por um filamento de tungstênio aquecido a alta temperatura. Essa técnica foi introduzida em 1979 por Wiesmann, mostrando a decomposição térmica de silano (SiH_4) por um filamento de tungstênio aquecido a 1600 °C [14]. Matsumura propôs que a dissociação de SiH_4 em um filamento de tungstênio aquecido é um processo catalítico e chamou a técnica de Cat-CVD [15]. Em 1991, Mahan melhorou a qualidade dos dispositivos preparados por HWCVD, mantendo o filamento a 1900 °C, fluxo de SiH_4 de 20 sccm e baixa pressão na câmara, minimizando as colisões entre as moléculas dos gases antes

de atingirem o substrato, gerando uma baixa concentração de H [16]. Parâmetros como temperatura do substrato, pressão durante o processo e composição do gás (razão silano e hidrogênio) determinam a estrutura do filme [17].

O sistema de HWCVD do NREL (figura 2.5) consiste em um reator ligado a uma bomba de vácuo através de uma válvula de estrangulamento, onde são introduzidos os gases silano e hidrogênio, e um filamento de tungstênio de 0.5 mm de diâmetro e 13 cm de comprimento, o qual pode atingir uma temperatura de até 2000 °C. O filamento é colocado 5 cm abaixo do substrato.

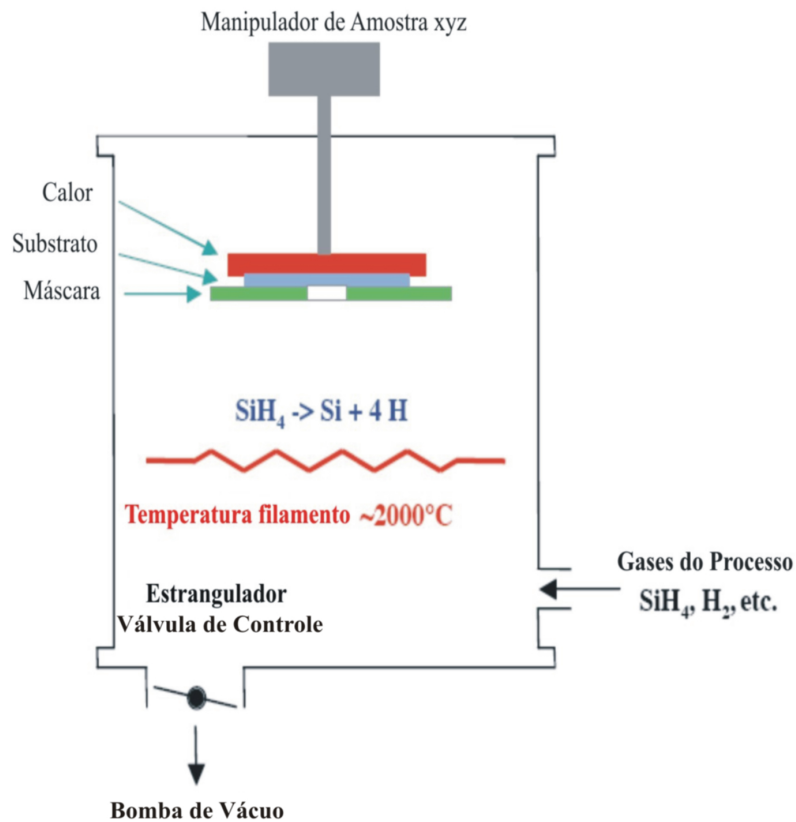


Figura 2.5: Diagrama esquemático do sistema de HWCVD do NREL [6].

A figura 2.5 representa o esquema de um sistema HWCVD como o utilizado pelo NREL. Neste sistema uma máscara ou um conjunto de máscaras é utilizado na deposição do filme. Através da máscara é possível selecionar uma área do substrato onde se deseja depositar o

filme. O manipulador de amostras (xyz) permite que o filme seja depositado em qualquer lugar do substrato.

A figura 2.6 mostra um esquema do sistema utilizado para a preparação das amostras com espessura variável caracterizadas neste trabalho. Para a preparação das amostras (tiras), uma máscara com abertura retangular (5 mm x 50 mm) e um obturador motorizado são utilizados. A função do obturador é mover o substrato em relação ao plasma, controlando-se a espessura da tira pela velocidade do motor e taxa de deposição. Depois de depositado uma tira de filme, o substrato pode ser movido para outra posição para se depositar uma outra tira. Ainda neste sistema, a temperatura do substrato e a composição do gás podem ser variados, controlando-se a taxa de deposição.

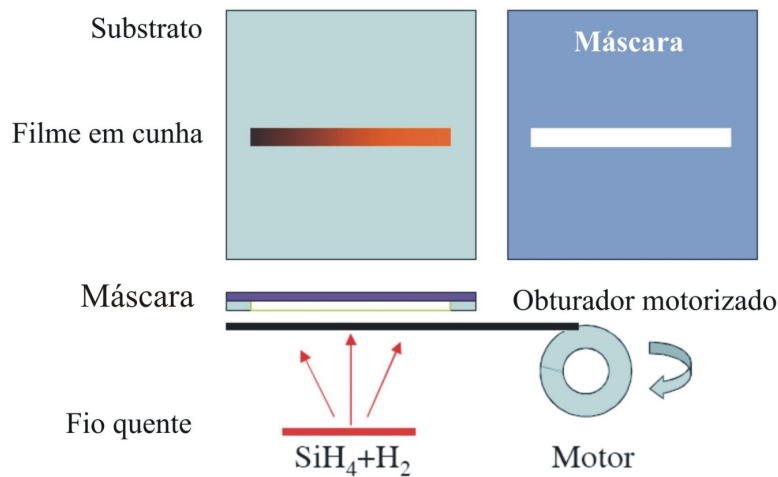


Figura 2.6: Diagrama esquemático do processo para fazer amostras em forma de cunha (variando-se a espessura). O obturador é colocado próximo à máscara. A velocidade do motor e a taxa de deposição determinam a espessura ao longo da amostra [6].

As amostras utilizadas neste trabalhos exibem a forma de cunha, conforme a figura 1.1, algumas apresentando em uma extremidade a-Si:H (Silício amorfo hidrogenado) e do outro μ c-Si (Silício microcristalino).

Os parâmetros utilizados para a preparação das amostras em forma de cunha estão expressas na tabela 2.3 e a sua foto está apresentada na figura 2.7.

Tabela 2.3: Parâmetros de preparação de amostra desenvolvido pelo NREL.

	Fita	tempo deposição (min)	SiH_4 (sccm)	H_2 (sccm)	$\frac{H_2}{SiH_4}$
01.	S_1	7.5	8	14.4	1.8
02.	S_2	7.5	8	16.2	2.0
03.	S_3	7.2	8	18.0	2.3
04.	S_4	7.0	8	0.0	0.0
05.	S_5	7.0	8	19.8	2.5
06.	S_6	7.0	8	21.6	2.7
07.	S_7	7.0	3	54	18.0

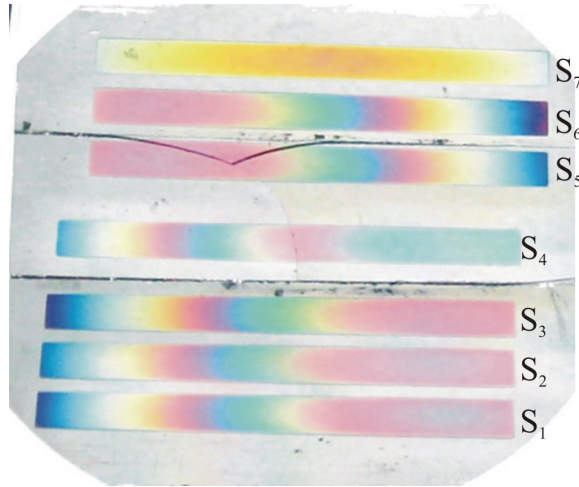


Figura 2.7: Foto de amostras de a-Si:H na transição para μc -Si produzidas no NREL [6].

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

3.1 Espectroscopia de Absorção de Raios-X - XAS

3.1.1 Interação da Radiação com a Matéria

A interação da radiação com a matéria pode ocorrer por quatro diferentes processos: efeito fotoelétrico, produção de pares, espalhamento Thomson e espalhamento Compton. Nos dois primeiros processos, o fóton cede toda sua energia aos elétrons, sendo absorvido completamente. Nos dois últimos processos os fótons são espalhados, ocorrendo emissão de um fóton de energia menor (Compton) ou igual (Thomson) à do fóton incidente [18].

A probabilidade de ocorrência de cada um desses processos é dada pelo coeficiente de atenuação de massa (ou pela seção de choque de absorção), que depende tanto da energia do fóton incidente como da natureza do átomo absorvedor. A figura 3.1 apresenta o coeficiente de atenuação para o átomo de silício (Si). O efeito fotoelétrico é dominante para energias até $\approx 10^5$ eV, sendo portanto o processo de absorção para os fótons utilizados neste trabalho.

O espectro de absorção apresenta saltos súbitos, conhecidos como bordas de absorção a determinadas energias. O nível de energia $n=1$ corresponde a borda K; o nível de energia $n=2$ corresponde à borda L, que é dividida em L_I (referente aos níveis 2s), L_{II} (referente aos níveis $2p_{\frac{1}{2}}$) e L_{III} (referente aos níveis $2p_{\frac{3}{2}}$); a borda M corresponde ao nível $n=3$ e assim por diante [18].

No efeito fotoelétrico o fóton incidente é totalmente absorvido, transferindo sua energia para um elétron do material. Caso a energia do fóton supere a energia de ligação do elétron,

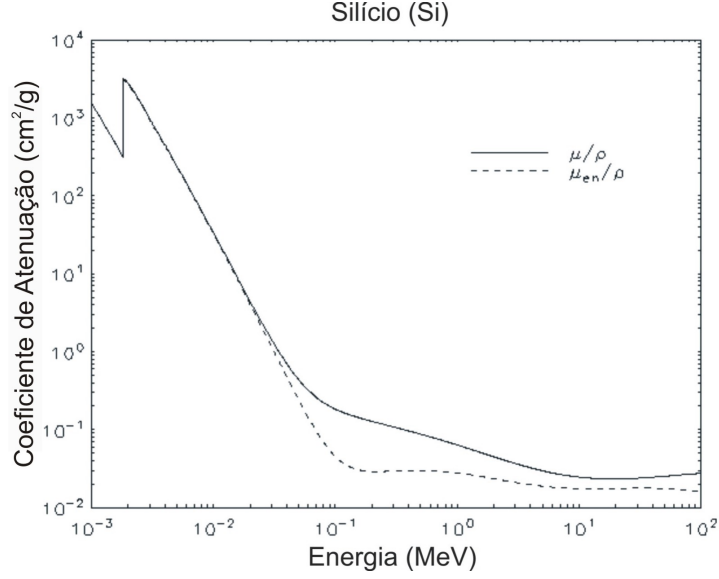


Figura 3.1: Coeficiente de atenuação de massa para o silício (Si). A descontinuidade no coeficiente de atenuação corresponde à borda K do silício [19].

este será ejetado com uma energia cinética dada por:

$$\frac{p^2}{2m} = h\nu - E_0 \quad (3.1)$$

onde E_0 é a energia de ligação do elétron e $h\nu$ a energia do fóton incidente.

3.1.2 Espectroscopia de Absorção de Raios-X

Quando um átomo absorvedor não possuir nenhum vizinho suficientemente próximo, o espectro de absorção terá um aumento abrupto na borda de absorção e após esta, uma queda suave, conforme a figura 3.2(a). Considerando por exemplo a interação de uma molécula diatômica AB [figura 3.2(b)], o fotoelétron emitido por A pode ser tratado como um elétron quase livre e sua onda será uma onda quase plana. Quando esta onda atinge o potencial do átomo vizinho B, ela é espalhada para todas as direções com certa amplitude $[f(\alpha, k)]$, que depende da direção e da energia cinética do elétron. A onda retroespalhada retorna ao átomo A com uma diferença de fase dada pelo caminho óptico percorrido até B (ida e volta), mais uma diferença de fase por atravessar duas vezes o potencial do átomo A.

As oscilações observadas no espectro de absorção resultam de interferências construtivas

e destrutivas entre a onda emitida e a retroespalhada, conforme a figura 3.2(b).

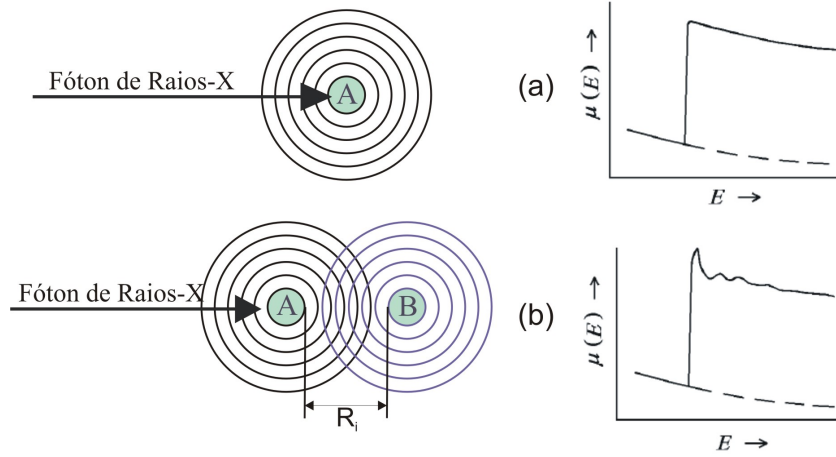


Figura 3.2: Espectro de absorção esquemático (a) para um átomo isolado A e (b) para uma molécula diatômica AB [20].

As oscilações do coeficiente de absorção de raio-X (μ) provenientes da interação do fotoelétron criado no processo de absorção com os átomos vizinhos ao átomo absorvedor, podem se alongar até 1000 eV além da borda, com uma magnitude de até cerca de 10 % [21], [22]. Esse fenômeno foi explicado por Kronig como sendo resultado da modificação do estado final do fotoelétron para átomos rodeados de outros átomos excitados [23], [24].

Um espectro de absorção de raios-X pode ser dividido em 3 regiões, como indicado na figura 3.3, que representa esquematicamente um espectro para o Si. A primeira região é conhecida como região de baixas transições (pré-borda) e ocorre quando os fótons não têm energia suficiente para ejetar um elétron do material, ou seja, $E < E_0$. Após a borda de absorção, há uma região onde o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas, fazendo com que o seu livre caminho médio seja longo o suficiente para que ocorram espalhamentos múltiplos (XANES). Finalmente, existe uma região onde há interação entre um átomo absorvedor e outro retroespalhado (uma esfera vizinha), tendo como efeito dominante, espalhamentos simples. Para essa região, a aproximação de espalhamento simples (EXAFS) torna-se inválida. Informações sobre a distância atômica e o número de vizinhos ao redor do átomo absorvedor podem ser obtidas na região EXAFS.

Para o caso do silício amorfo, a região EXAFS não permite distinguí-lo do cristal. Ape-

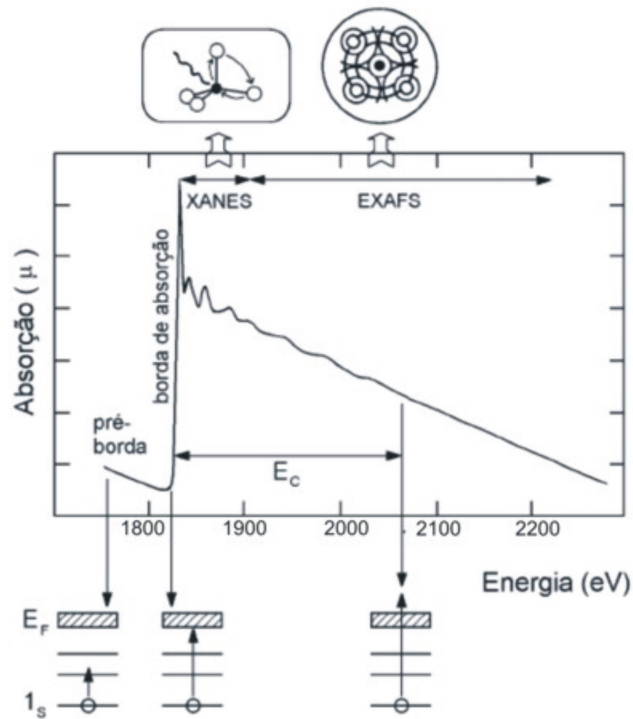


Figura 3.3: Figura esquemática de um espectro de absorção de raios-X de Si, destacando-se as partes dominadas por espalhamento múltiplo (XANES) e retroespalhamento (EXAFS) [22].

nas o XANES pode ter informações sobre a desordem dos ângulos de ligação, pois nela o fotoelétron deve ser espalhado pelo menos duas vezes. Para saber se ocorreu ou não variação no ângulo, utilizando a técnica XANES, foi considerada a diferença de fase, subtraindo-se o espectro amorfo padrão do espectro microcristalino.

3.1.3 XANES

Na região XANES os efeitos de espalhamentos múltiplos são dominantes, tornando a região sensível ao arranjo geométrico dos átomos.

Em um cristal uma transição óptica é descrita em termos da regra de ouro de Fermi (espaço k), o que equivale à descrição de espalhamento múltiplo no espaço real para um pequeno aglomerado (*cluster*) próximo ao átomo fotoabsorvedor [25].

O sinal XANES do silício cristalino foi estudado por Bianconi et al. [40], onde foi veri-

ficado duas famílias gerais de caminhos de espalhamento, representadas na figura 3.4, que apresenta um esquema dos caminhos de espalhamento múltiplos em uma célula unitária *fcc* de Si. A primeira família de caminhos foi chamada de tipo 1, consistindo em configurações dentro da primeira esfera de coordenação (caminho (012)). A segunda família foi chamada de tipo 2, consistindo em configurações não colineares envolvendo a segunda esfera de coordenação (caminho (012')).

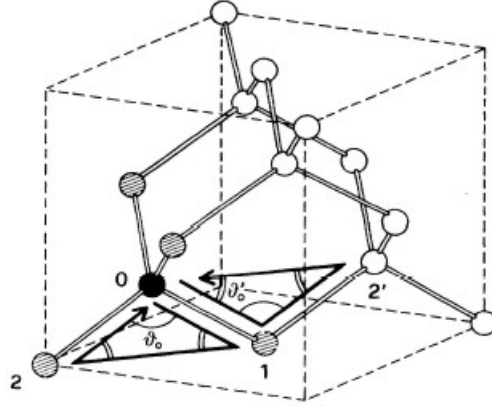


Figura 3.4: Esquema dos caminhos de espalhamento múltiplos em uma célula unitária *fcc* de silício. A esfera preta indica o átomo fotoabsorvedor e as esferas chanfradas são seus primeiros vizinhos. Há dois exemplos dos 36 caminhos de espalhamento possíveis: o primeiro, tipo 1, inclui os átomos 0,1,2 todos com a primeira esfera de coordenação (há 12 caminhos deste tipo); o segundo, tipo 2, inclui os átomos 0,1,2' e envolve um átomo da segunda esfera (há 24 caminhos deste tipo) [40].

XANES considera a evolução de um sistema em um Hamiltoniano, dado por [27]:

$$H = H_0 + V \quad (3.2)$$

onde H_0 é a energia cinética do sistema e V é o potencial (*muffin-tin*) a que o fotoelétron é submetido.

A região XANES é o resultado da inversão de uma matriz de espalhamento múltiplo, podendo ser representada pela série do coeficiente de absorção para um estado final ℓ [40]:

$$\alpha(k) = \alpha_0(k) \left[1 + \sum_{n=2} \chi_n^\ell(k) \right] \quad (3.3)$$

O termo α_0 é o coeficiente de absorção sem estrutura de um átomo de fotoabsorção e $\chi_n(k)$ representa a contribuição de todos os caminhos de espalhamento múltiplo que se iniciam em p_n e terminam no átomo central, envolvendo uma vizinhança (n-1).

Os termos decorrentes do espalhamento múltiplo surgem de todos os caminhos triangulares com o vértice no átomo central [conforme a figura 3.4 (012) e (012')] e são expressos pela equação:

$$\chi_n^\ell(k) = \sum_{p_n} A_n^\ell(k, p_n) \sin[kR_{p_n} + \phi_n^\ell(k, p_n) + 2\delta_\ell^0] \quad (3.4)$$

onde a dependência da amplitude (A_n^ℓ) e da função de fase (ϕ_n^ℓ) no caminho particular está indicada para todos os caminhos de espalhamentos múltiplos (p_n). O átomo central é expresso por δ_ℓ^0 .

A figura 3.5 apresenta um espectro experimental de XAS para o silício cristalino (c-Si) e silício amorfizado (a-Si). Para isolar os efeitos de espalhamentos múltiplos foi realizada a subtração entre os espectro do a-Si e do c-Si. Como há desordem entre os ângulos de ligação para o a-Si, os efeitos de espalhamentos múltiplos são anulados e com isso atenua-se as informações dos espalhamentos múltiplos provenientes de um arranjo mais ordenado, como o caso do c-Si.

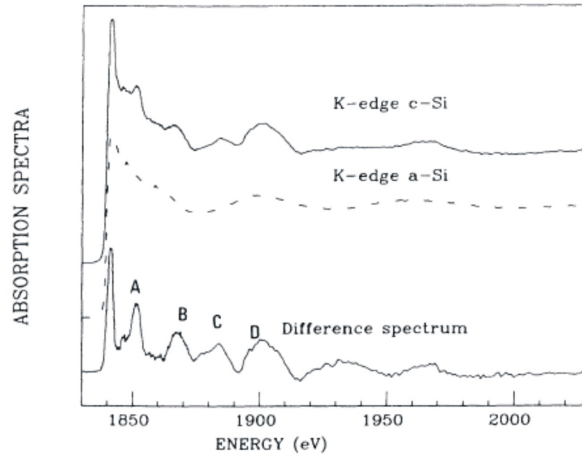


Figura 3.5: Espectro XAS do a-Si e do c-Si. A primeira curva apresenta a diferença do espectro [40].

Na diferença de espectros (figura 3.5) quatro picos (A, B, C e D) foram identificados e relacionados com os efeitos de espalhamentos da primeira e segunda esfera de coordenação. Os picos A, B, C e D são relacionados aos efeitos de espalhamentos múltiplos. O pico D ocorre numa região onde há espalhamentos múltiplos (XANES) e espalhamentos simples (EXAFS). A figura 3.6(a) apresenta o sinal experimental (χ_{exp}) comparado com o sinal calculado de EXAFS [χ_2], envolvendo apenas 2 átomos) e a diferença entre estes sinais representados por (χ_{MS}).

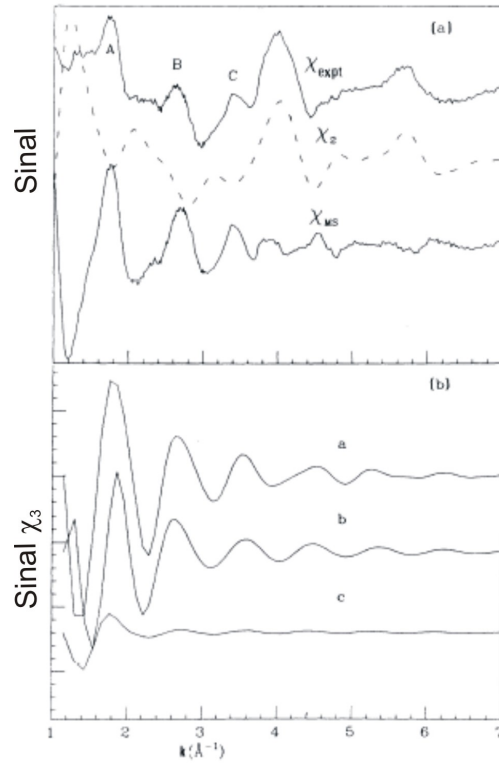


Figura 3.6: (a) Curva experimental (χ_{exp}) comparada com o sinal EXAFS (χ_2) calculado utilizando-se a aproximação de onda esférica (SWA - *Spherical-Wave Approximation*) e com o espectro diferença (χ_{MS}). (b) A curva [a] representa o sinal total dos caminhos de espalhamentos múltiplos envolvendo 3 átomos, contendo a contribuição dos caminhos com comprimento de onda de 8.54 Å; a curva [c] representa as contribuições da primeira esfera de coordenação próximo ao átomo fotoabsorvedor [40].

Na figura 3.6(b), a curva [a] representa o sinal total devido a todos os caminhos de espalhamentos múltiplos com a primeira e a terceira esfera, estando muito próximo do χ_{exp} experimental de (a). A curva [b] apresenta a contribuição devido a todos os caminhos da

primeira e segunda esfera [conforme figura 3.4 - (012) e (012')] com 8.54 Å[40]. Na curva [c], apenas as contribuições referentes à primeira esfera de coordenação são representadas.

Mais recentemente, Tessler *et al.* [28] encontraram a ocorrência apenas do pico A em amostras semelhantes às estudadas aqui, e interpretaram isso como devido a cristais muito mal-formados (com tal desordem na segunda esfera de coordenação que apenas o sinal da primeira esfera sobrevive). Neste trabalho estudamos em detalhe a ordem local na transição amorfo-microcristalino e em amostras de silício polimorfo, supostamente mais ordenadas do que as de silício amorfo.

3.2 Espectroscopia Raman

Foi após a descoberta do espalhamento inelástico da luz que a técnica de espectroscopia Raman começou a ser aplicada em estudos de caracterização de estruturas, níveis de energia e ligações químicas [29]. Para sólidos, esta se tornou uma importante ferramenta para o estudo de excitações (fônons e plasmons). A espectroscopia permite realizar estudos do espalhamento inelástico da luz por excitações elementares de interesse [30].

Em um experimento típico, um feixe monocromático incide em uma amostra e a radiação espalhada é coletada através de um detector.

No espalhamento Raman, uma radiação geralmente visível ou ultravioleta, interage com o sólido e é espalhada com frequência ligeiramente modificada [31]. Essa frequência observada é determinada pela diferença entre as frequências da radiação espalhada e a da radiação incidente. A diferença de frequência corresponde à diferença de energia entre dois estados vibracionais.

De todo feixe incidente, apenas uma pequena parte sofrerá efeito Raman. O uso de fontes intensas, como laser, e detectores sensíveis, como detectores multicanais, ajudaram muito no avanço do desenvolvimento desta técnica.

3.2.1 Espalhamento Raman

No processo de espalhamento, o fóton incidente transfere parte de sua energia $h\nu_i$ para a rede na forma de um fônon de energia $h\nu_0$, sendo emitido com uma energia menor $h\nu_S$ [32], dado por:

$$h\nu_S = h\nu_i \pm h\nu_0 \quad (3.5)$$

O deslocamento da frequência para baixo resulta no espalhamento de Stokes, ou linha de Stokes. Isso ocorre quando um fóton incidente excita um fônon. O fóton excitado pode levar um elétron para um nível virtual do qual a radiação espalhada é emitida.

O deslocamento da frequência para cima resulta no espalhamento anti-Stokes. A intensidade do modo anti-Stokes deve ser muito menor que a componente de Stokes, devido a menor quantidade de fônons que são absorvidos em relação à densidade de fônons que são emitidos, portanto a probabilidade de absorção é menor que a probabilidade de emissão. Os fônons resultantes do processo Stokes (emissão de fônon) podem participar do processo anti-Stokes (absorção de fônon).

A energia e o momento devem ser conservados no processo de espalhamento. O espectro de dispersão fônon-óptico $[h\nu_0(\mathbf{k})]$ é praticamente constante sobre a escala de interesse, desde que o momento do fóton incidente se estenda somente para k_i . A condição para que haja conservação é,

$$h\nu_S = h\nu_i \pm h\nu_0 \quad (3.6)$$

$$k_{s1} = k_i + k_0 \quad (3.7)$$

onde o sinal menos é usado para o deslocamento de Stokes e o sinal mais se aplica ao caso anti-Stokes. O fóton resultante de energia $h\nu$ pode interagir com a rede para produzir um segundo fóton de energia ainda menor,

$$h\nu_{S2} = h\nu_{S1} - h\nu_0 = h\nu_i - 2h\nu_0 \quad (3.8)$$

Este processo cascata pode ser repetido m vezes, emitindo

$$h\nu_{Sm} = h\nu_i - mh\nu_0 \quad (3.9)$$

3.2.2 Espalhamento Raman em Si

Como a Espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva, ela pode ser utilizada para caracterização de estruturas de materiais amorfs [33].

No caso de um sólido cristalino, as leis de conservação do momento selecionam somente fônons com momento igual a zero, pois o momento do fóton pode ser desprezado. Para o caso do silício monocristalino (Si), somente fônons ópticos com energia de 64 meV têm momento zero, criando um pico agudo com deslocamento Raman de 520 cm^{-1} , conforme a figura 3.7(a). Para o caso do silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), a regra de seleção do momento diminui e uma variedade de modos de fônons e energias são permitidas. Dessa forma, o espectro Raman desse elemento terá um pico largo centrado em 480 cm^{-1} , conforme figura 3.7(b). Considera-se como resultado para o silício microcristalino ($\mu\text{c-Si}$) a mistura do espectro do c-Si e do a-Si:H [32].

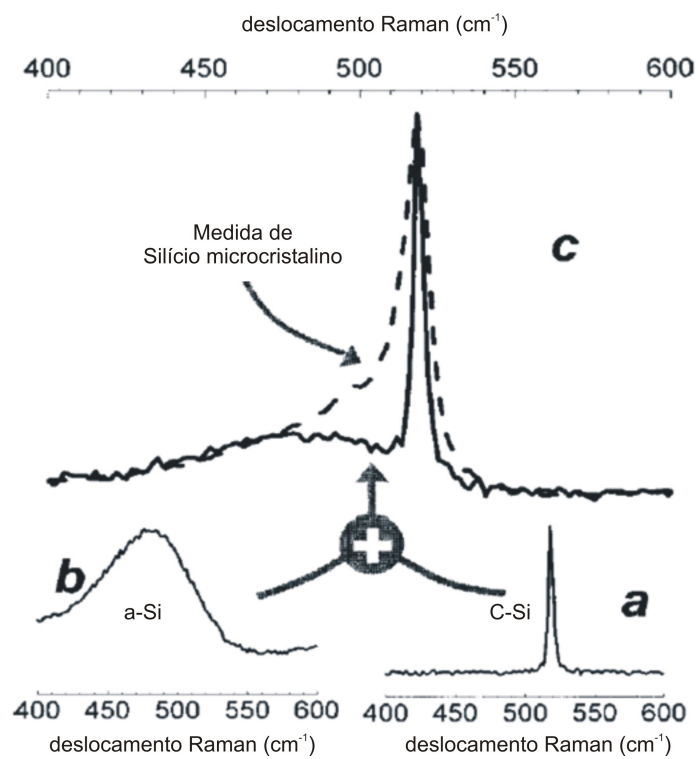


Figura 3.7: (a) Espectro Raman de c-Si. (b) Espectro Raman de a-Si:H. (c) Soma de (a) e (b) (linha sólida) [32].

Capítulo 4

Resultados

4.1 Espectroscopia Raman

O grau de cristalinidade ao longo das amostras em forma de cunha foi medido por espectroscopia Raman. As medidas foram realizadas no Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física de São Carlos - IFSC, da Universidade de São Paulo - USP, em colaboração com o Prof. Ricardo Zanatta e a Dra. Cristina Ribeiro. As aquisições foram feitas utilizando um feixe de laser de He-Ne (632 nm) com diâmetro de $\sim 8 \mu\text{m}$ e potência de $350 \mu\text{W}$, correspondendo a um comprimento de penetração ($\propto d$) da ordem de 0,1. Foram feitas 5 aquisições de 30 s cada. A figura 4.1 apresenta as posições correspondentes a cada medida realizada nas amostras. Note que na figura 4.1 há uma inversão da escala (de 1 a 5) e isso ocorre devido a alteração de posicionamento da matriz de Si no crescimento das amostras. Nas amostras S_1 , S_2 , S_3 e S_4 , o lado azul representando a fase amorfa da amostra e está à esquerda, enquanto que nas amostras S_5 , S_6 e S_7 , a fase amorfa (lado azul) está à direita.

A figura 4.2(a) apresenta o espectro Raman da amostra S_4 . Esse espectro corresponde ao a-Si:H puro, compatível com o fato de a amostra ter sido preparada sem diluição. A estrutura larga em torno de 480 cm^{-1} é característica para o a-Si:H [32]. Em contraste, a amostra S_7 da figura 4.2(b), preparada sob alta diluição de H, apresenta um pico agudo em 520 cm^{-1} , correspondente ao fônon TO do Si cristalino [32].

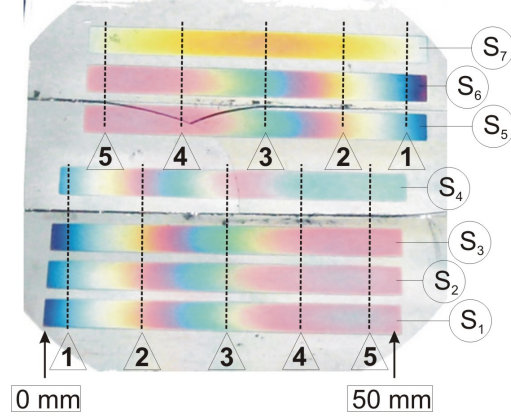


Figura 4.1: Amostras em forma de cunha, sendo um lado amorfo (parte azul) e outro microcristalino (parte rosa). Os números 1, 2, 3, 4 e 5 indicam os pontos medidos na espectroscopia Raman.

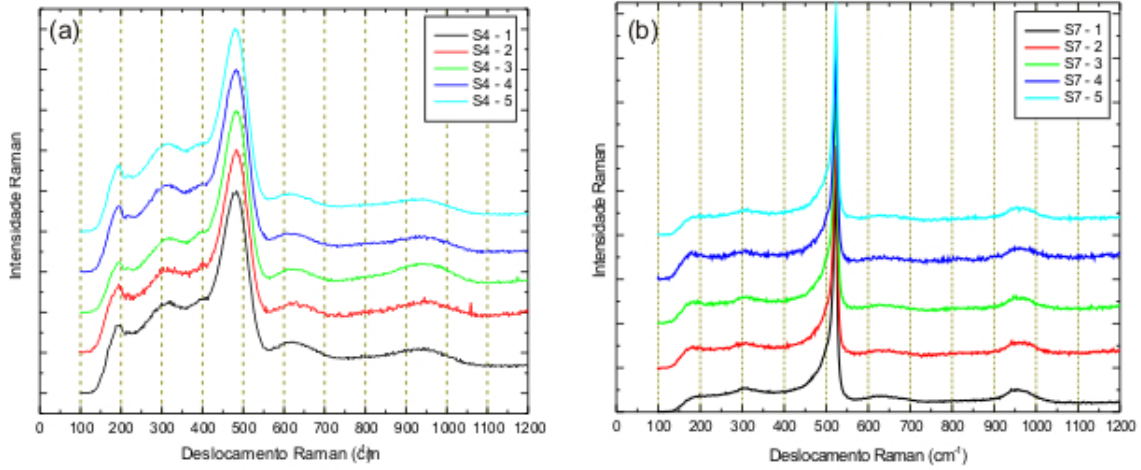


Figura 4.2: Espectro Raman de (a) a-Si:H e (b) μc -Si.

A figura 4.3(a) representa o espectro Raman ao longo da amostra S_1 , preparada com uma diluição $\left[\frac{H_2}{SiH_4}\right]$ de 1.8 - conforme a tabela 2.3. Nos pontos 1 (0 mm) e 2 (12.5 mm), encontrou-se apenas o pico correspondente ao a-Si:H. Entre os pontos 3 (25 mm) e 5 (50 mm), notou-se a presença de picos associados à microcristais de Si. Portanto, esta é uma amostra que apresenta uma pequena fração cristalina.

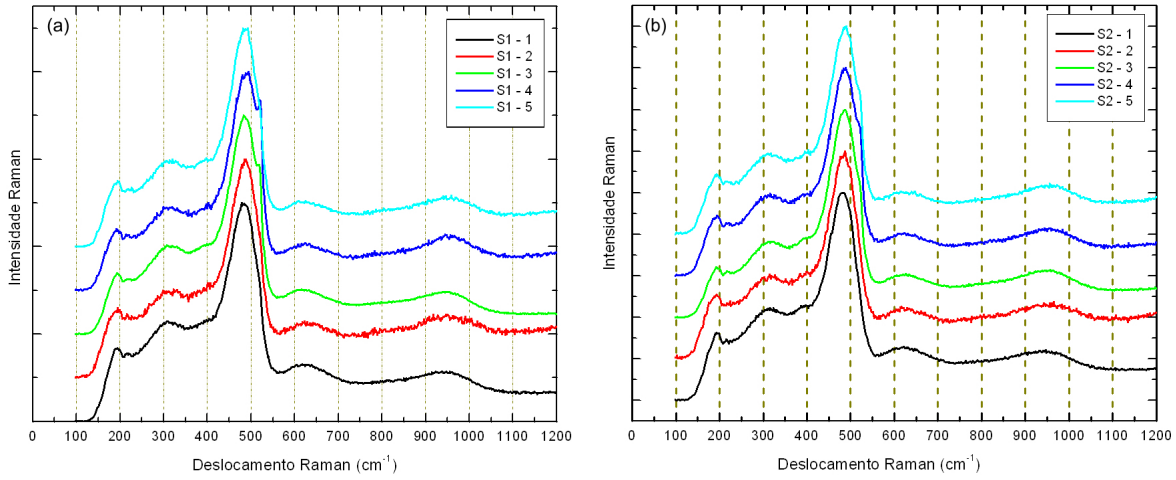


Figura 4.3: Espectro Raman das amostras de Si (a) S_1 e (b) S_2 .

As figuras 4.3(b), figura 4.4(a) e (b) apresentam os mesmos dados para as amostras S_2 , S_3 e S_5 . A probabilidade de se obter uma maior quantidade de microcristais está relacionada ao aumento da espessura da amostra e ao aumento da diluição de silano em hidrogênio. Nesses espectros o pico em 520 cm^{-1} fica mais intenso, confirmando que a cristalinidade foi atenuando-se à medida que sua espessura e diluição aumentaram.

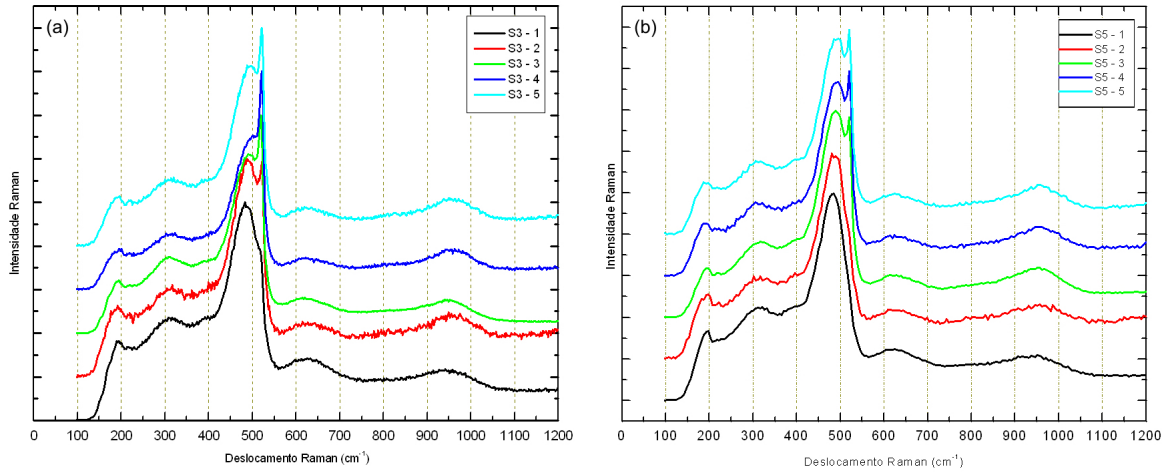


Figura 4.4: Espectro Raman das amostras de Si (a) S_3 e (b) S_5 .

A figura 4.5 apresenta o espectro Raman da amostra S_6 . Devido a sua alta taxa de diluição, $\left[\frac{H_2}{SiH_4}\right]$ de 2.7, essa amostra apresenta um maior grau de cristalinidade dentre as

amostras em transição ($a\text{-Si:H} \rightarrow \mu c\text{-Si}$). Pela figura 4.5 pode-se confirmar esta tendência de cristalinidade devido aos picos agudos em torno de 520 cm^{-1} .

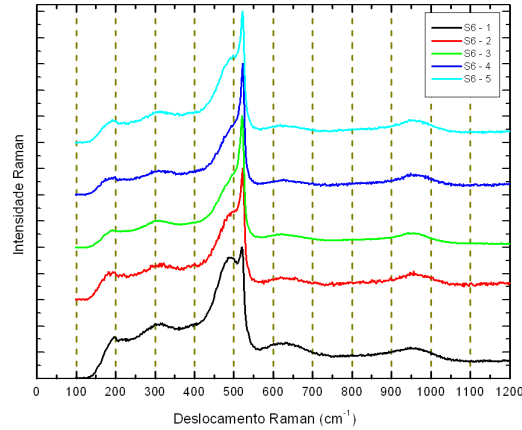


Figura 4.5: Espectro Raman das amostras de Si S₆.

4.2 XAS

As medidas de XAS foram realizadas na linha DX04A - SXS do LNLS por coleta total de elétrons secundários, ou seja, foi medido a reposição dos elétrons no sistema. Para isso foi importante manter as amostras em ultra alto vácuo (da ordem de 10^{-8} mbar). Além disso, o comprimento de escape dos elétrons é bastante curto e, portanto foi necessário remover o óxido da superfície das amostras e passivá-las com hidrogênio. Isso foi feito mergulhando-as em ácido fluorídrico 5 % por alguns segundos. Para diminuir os efeitos de desordem devido a fônons, as medidas foram realizadas à baixa temperatura ($\approx 120 \text{ K}$, medidas por termopar) com as amostras colocadas em um dedo frio. Os parâmetros da linha utilizados nas medidas estão descritos na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Configuração da linha D04A-SXS para medidas realizadas.

Modo	duplo cristal
Monocromador	InSb (111)
Fenda vertical	1.25 mm
Fenda horizontal	40.0 mm
I ₀	Carbono (C), Alumínio (Al)

Um desenho esquemático representando o *lay-out* de medida está na figura 4.6. Esta

figura mostra o feixe de raio-X incidindo na amostra e os fotoelétrons secundários sendo coletados pelo detector. As amostras são fixadas com fitas de carbono condutoras no porta-amostra aterrado. Quando o feixe é absorvido pela amostra, elétrons são ejetados e coletados pelo detector. Como o porta amostra está aterrado, há uma constante reposição de carga no sistema. Dessa forma, a corrente no detector é proporcional à absorção de raios-X. Essa corrente, da ordem de nA , é medida através de um eletrômetro.

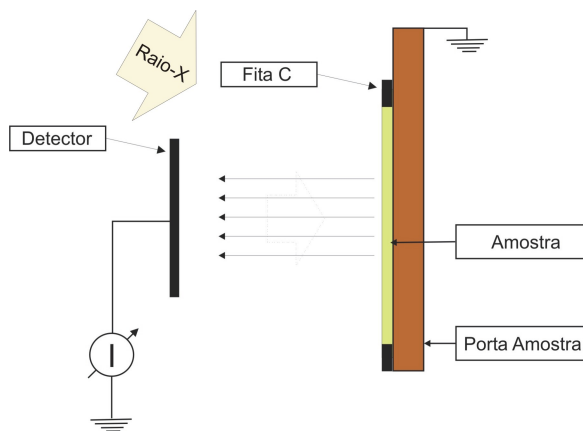


Figura 4.6: Representação esquemática de uma amostra sendo medida na linha DX04A-SXS.

As medidas de XAS foram realizadas nos pontos 1, 3 e 5 da figura 4.1. O tempo de aquisição dos dados foi de aproximadamente 50 minutos por espectro, varrendo o espectro entre 1820 e 2200 eV.

O tratamento dos dados consistiu na remoção do *background*, normalização do sinal e subtração dos espectros das amostras microcristalinas e policristalinas com o espectro da amostra de a-Si:H (considerada padrão para a análise de dados), evidenciando os efeitos de ordenamento nas primeiras esferas de coordenação. As amostras foram medidas ao longo dos anos de 2003 e 2004. Foram adotados protocolos de medidas diferentes nas séries de medidas e portanto foi necessário interpolar algumas das curvas para permitir a subtração do espectro com o a-Si:H.

4.3 Resultados e Discussão

Em materiais onde existe ordem no entorno do átomo absorvedor (ordem de curto alcance), apenas o pico A deve ser encontrado, observando-se uma forte contribuição da primeira esfera de coordenação e dos espalhamentos múltiplos. Para os segundos vizinhos e com o aumento da cristalinidade do material (arranjos se tornando periódicos), espera-se encontrar os picos B e C. A formação desses dois picos representa o aumento da ordem do sistema. Quanto maior a amplitude deste picos maior a cristalinidade do material.

A figura 4.7 apresenta a subtração do espectro de uma amostra de a-Si:H padrão e de um c-Si (Silício cristalino). Esse resultado reproduz de forma satisfatória o que foi sugerido por Bianconi [40], indicando que as medidas estão corretas. Mais que isso, Bianconi utilizou como padrão o cristal amorfizado por um feixe de elétrons. O bom resultado indica que o a-Si:H tem um sinal similar ao do amorfizado e também pode ser usado como padrão.

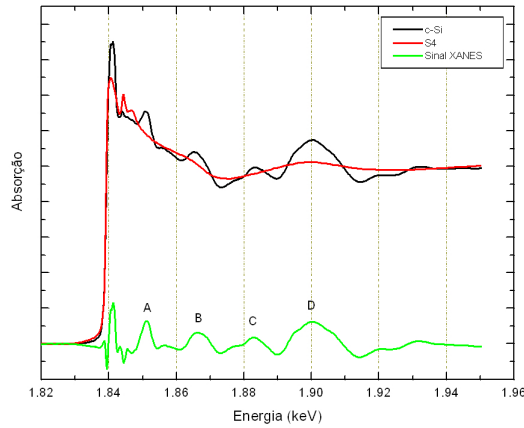


Figura 4.7: Espectro XAS de c-Si, a-Si e XANES. Os picos A e B estão associados às contribuições da primeira esfera de coordenação; entretanto para tal contribuição, deve-se encontrar uma boa formação do pico A e um sutil surgimento do pico B. O pico C é referente às contribuições da segunda esfera.

A figura 4.8 apresenta o resultado da subtração do espectro entre a-Si:H e uma amostra policristalina ($30 \mu\text{m}$). Os resultados são similares aos da amostra cristalina.

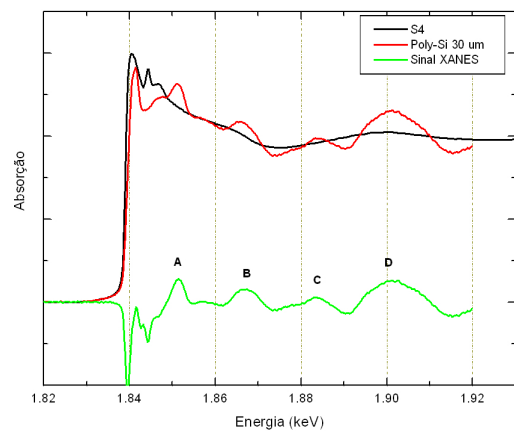


Figura 4.8: Espectro XAS de Si policristalino, a-Si e a diferença.

A figura 4.9 representa um resumo dos dados disponíveis para a amostra S_1 . O espectro Raman indica uma cristalização incipiente a partir da posição 3.

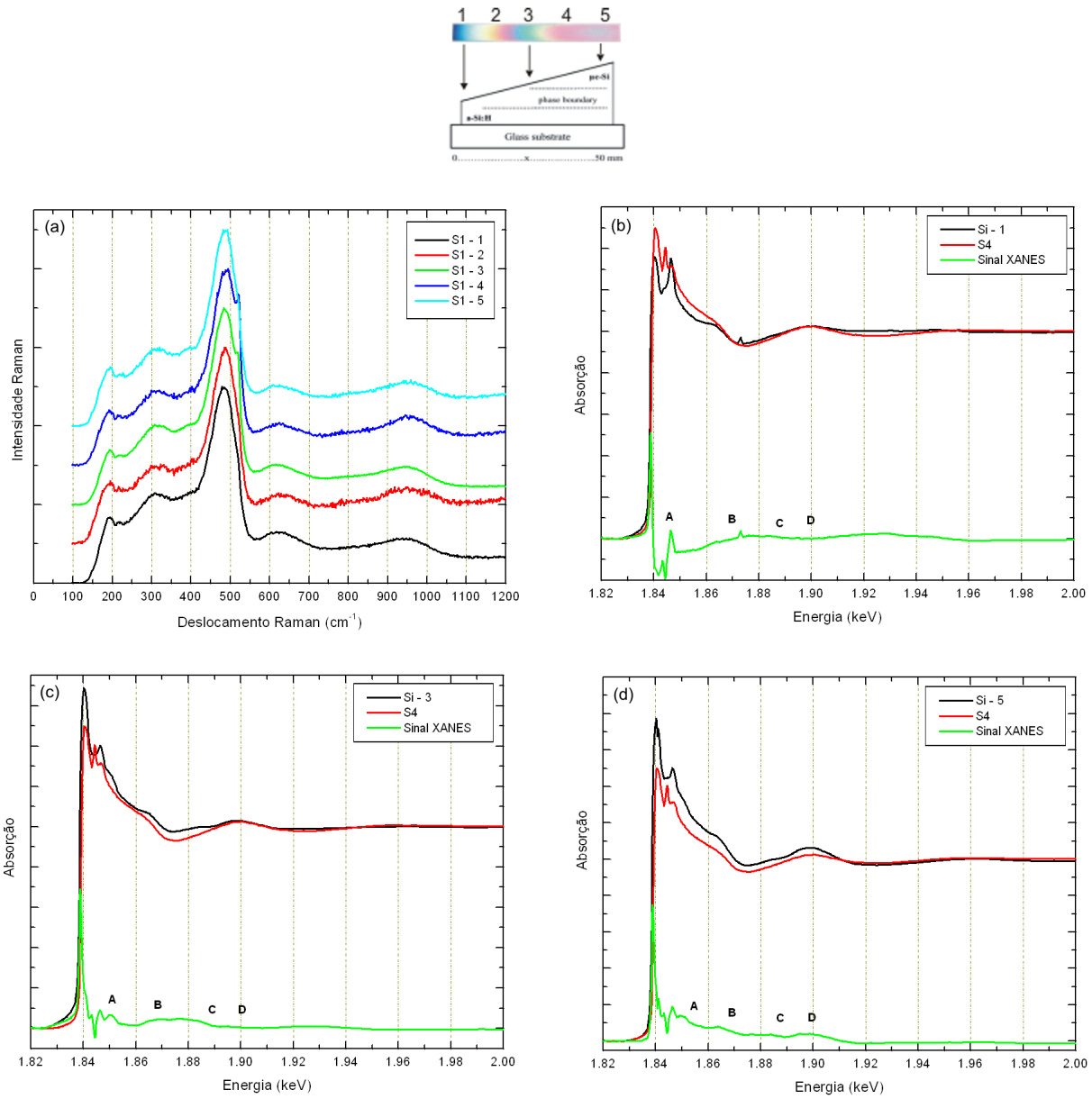


Figura 4.9: (a) Espectro Raman da amostra S_1 ; (b) Espectro XAS da amostra S_1 na parte fina da cunha; (c) Espectro XAS da amostra S_1 no centro da cunha. (d) Espectro XAS da amostra S_1 na parte espessa da cunha.

As figuras 4.9 (b), (c) e (d) apresentam os resultados das amostras em forma de cunha. O trabalho desenvolvido por Bianconi, empregado para o caso amorfo e cristalino, será utilizado neste trabalho para analisar amostras amorfas e microcristalinas. Os pontos das amostras analisados (1, 3 e 5) correspondem respectivamente a uma região amorfa, uma

região onde provavelmente está ocorrendo a transição do amorfo para o microcristalino e uma região microcristalina. À medida que a amostra se cristaliza, ou seja, a medida que a periodicidade aumenta (onde a amostra deixa de ser amorfa e inicia a cristalinização), as contribuições referentes à segunda esfera de coordenação se atenuavam, formando de forma mais estruturada os picos B e C. Entretanto, isso só ocorreu no ponto onde a amostra era de fato microcristalina, pois o arranjo periódico está formado (fisicamente no final da amostra $\approx 50\text{ mm}$). Considerando a baixa diluição de H em sua preparação, essa amostra apresentou indícios de cristalização, mas permaneceu bastante amorfa.

Na figura 4.9 (b) nenhum pico pode ser distinguido no espectro XANES. Na figura 4.9 (c), o pico A está ainda mal formado, mas é comparativamente mais intenso do que os incipientes picos B ou C. Isso indica que primeira esfera de coordenação começa a se ordenar aparecendo caminhos de espalhamento de elétrons do tipo 1 (primeira esfera de coordenação) mas não do tipo 2, que envolve a segunda esfera. Na figura 4.9 (d), o pico A está mais bem formado e os picos B, C e D continuam pouco intensos, indicando um ordenamento apenas na primeira esfera.

A figura 4.10 representa um resumo dos dados para a amostra S₅. O espectro Raman indica uma fração cristalina mais importante a partir da posição 3. Nessa amostra mais ordenada, temos a aparição concomitante dos picos A, B, C e D ao longo da amostra.

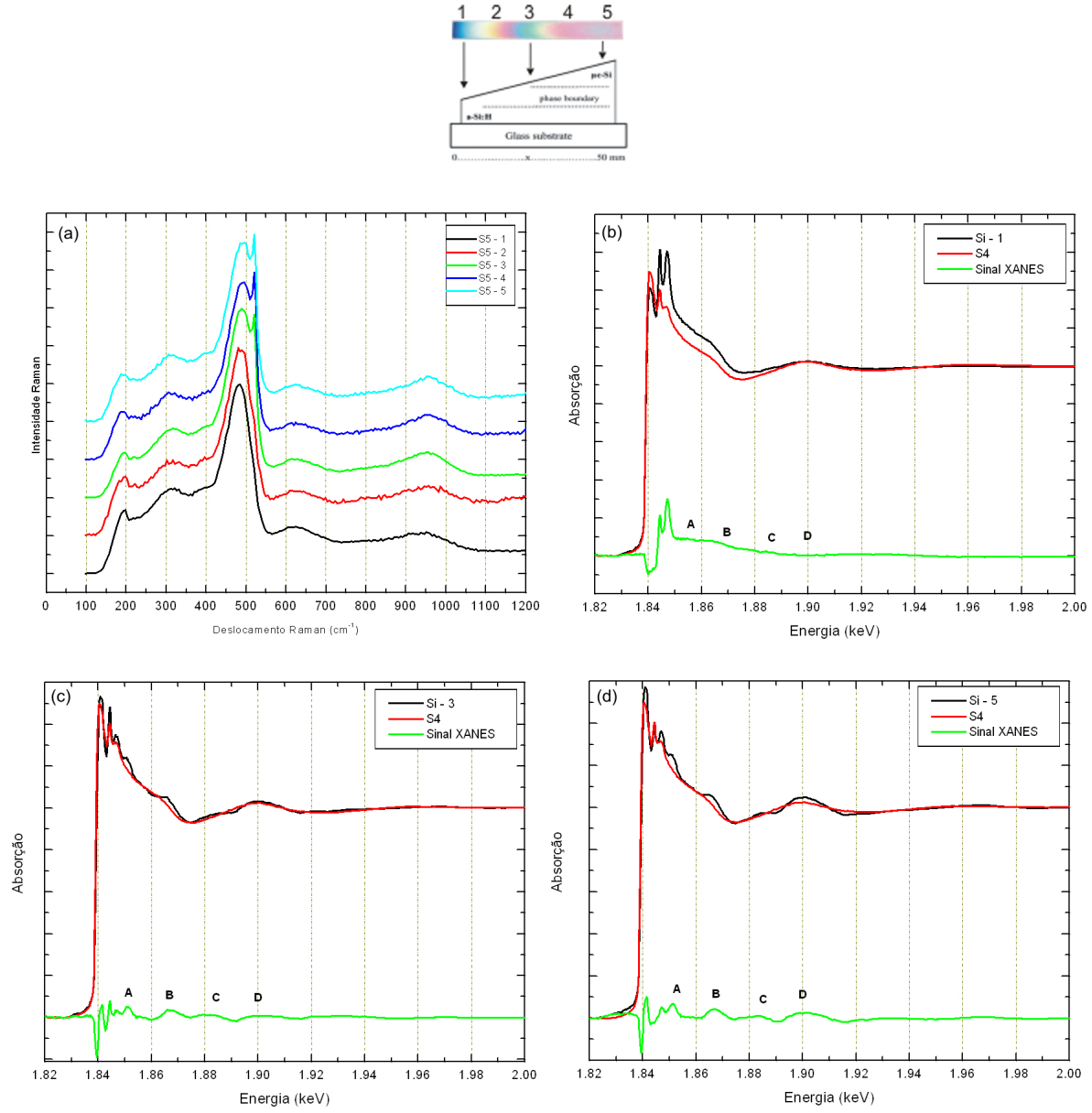


Figura 4.10: (a) Espectro Raman da amostra S_5 ; (b) Espectro XAS da amostra S_5 na parte fina da cunha; (c) Espectro XAS da amostra S_5 no centro da cunha. (d) Espectro XAS da amostra S_5 na parte espessa da cunha.

O silício polimorfo foi proposto pelo grupo da *Ecole Polytechnique*. Medidas elétricas e de *light soaking* [7] indicam que ele deveria ter uma ordem local maior do que o a-Si:H tradicional, devido a suas condições de preparação serem muito próximas da cristalização. A figura 4.11 apresenta o espectro XAS da amostra polimorfa. Efetivamente, no espectro XAS

dessa amostra é possível observar de forma sutil os picos relacionados com o ordenamento da segunda esfera de coordenação.

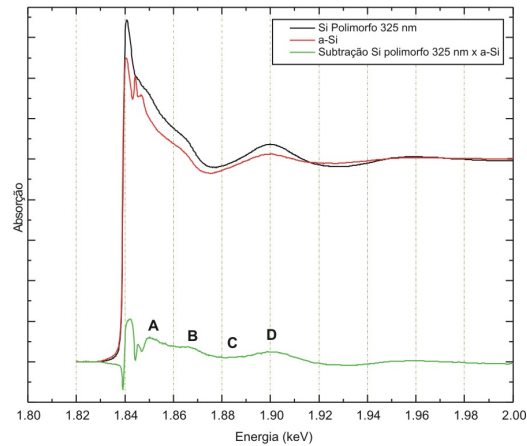


Figura 4.11: Espectro XAS da amostra de Si polimorfo 325 nm. Existe uma sutil formação dos picos, sugerindo uma amostra amorfa mais ordenada.

Capítulo 5

Conclusão

Neste trabalho foi estudada, por espectroscopia de absorção de raios-X (XAS), a ordem local na transição do a-Si:H $\rightarrow \mu c$ Si de amostras em forma de cunha preparadas por HWCVD e de amostras de pm-Si:H (silício polimorfo).

Os resultados pioneiros desenvolvidos por Bianconi foram reproduzidos, mas ao invés de se utilizar amostras de Si amorfizado foram utilizados amostras de a-Si:H.

As amostras preparadas em forma de cunha sob diluições próximas da transição amorfo-cristalino, apresentaram de fato uma espessura crítica a partir da qual há formação de cristais.

O sinal XANES foi encontrado após o ordenamento da primeira esfera de coordenação, quando a cristalização do material se iniciou. Na fração amorfa não houve diferença entre os sinais de XANES e EXAFS.

O espectro XANES de uma amostras de μc -Si espessas, mostrou-se similar ao espectro de um monocristal de Si, indicando um ordenamento local bem definido.

Amostras com fração cristalina pequena, medidas por espectroscopia Raman, apresentaram a formação da primeira esfera e da segunda esfera de vizinhos ordenadas.

O pm-Si:H apresenta frágeis formações estruturais no espectro XANES, ligadas ao ordenamento da primeira e da segunda esferas de vizinhos.

Apêndice A

O Laboratório de Nacional de Luz Síncrotron - LNLS

A fonte de luz síncrotron do LNLS é baseada no armazenamento de elétrons com energia de operação nominal de 1.37 GeV. Sua injeção é feita em baixa energia utilizando-se um acelerador linear de 120 MeV. Portanto, este é um anel de fonte de luz de terceira geração, ou seja, apresenta uma energia de 2.08 keV. A circunferência do anel é de 93.21 m e o raio médio é de 14.83 m. Ainda, há a presença de 12 dipolos, 18 quadrupolos e 8 sextupolos, fazendo com que o feixe gire em torno do anel para posterior utilização na linha de luz [44].

A corrente máxima de operação é de 250 mA, garantindo um tempo de vida do feixe de 15 h. Da capacidade máxima de acomodação de linhas de luz, ou seja, um total de 24 linhas, o LNLS atualmente trabalha com 12 linhas, divididas no seguinte esquema:

- 5 linhas de luz destinadas ao estudo estrutural - difração de raios-X (XRD 1 & 2), absorção de raios-X de estrutura fina (XAFS), espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS), cristalografia de proteína (PCr) e difração de raios-X em policristais (XPD).
- 5 linhas de luz destinadas ao estudo de espectroscopia - espectroscopia de ultravioleta no vácuo (TGM), espectroscopia de ultravioleta de vácuo e de raios-X moles (SGM), espectroscopia de raios-X moles (SXS), espectroscopia de raios-X duros (XAS) e espectroscopia de absorção de raios-X dispersiva (DXAS).
- 1 linha de luz destinada à litografia - litografia de raios-X (XRL)

- 1 linha de luz destinada à composição química - fluorescência de raios-X (XRF).

Dentre as linhas de luz do LNLS, este trabalho utilizou a D04A-SXS.

A.0.1 Linha de luz D04A-SXS

Instalada em 1996 e comissionada no primeiro semestre de 1997, a óptica desta linha de luz foi desenhada para cobrir a escala de energia de raios-X moles, ou seja, acima de 790 eV até 4000 eV. O elemento focalizante é um espelho toroidal de ouro, operando em um ângulo de incidência de 14° . O monocromador de duplo cristal tem três cristais, sendo estes, Si(111), InSb(111) e Be (10 $\bar{1}$ 0), podendo ser alterados por translação lateral. A estação experimental de ultra-alto vácuo (UHV) é equipado com um canhão de íons, um canhão de elétrons, uma óptica LEED e um analisador de elétrons. Portanto, a linha suporta experimentos de absorção de raios-X, fotoemissão, refletividade e dicroísmo [44].

A linha de espectroscopia de raios-X está instalada na quarta porta de saída do dipolo (D04). O fator relativístico γ é 2680, e o comprimento de onda crítico é de 5.95 Å. O esquema dos componentes desta linha de espectroscopia de raios-X moles (SXS) pode ser observada na figura A.1, apresentando os seguintes componentes: (a) fonte de *bending magnet*, (b) seção inicial e final, (c) espelho focalizador, (d) monocromador de cristal duplo e (e) estação experimental. Também há um conjunto de fendas e filtros na frente do espelho, bem como um conjunto de fendas na frente do monocromador. A linha é mantida a uma pressão compatível com a do anel (10^{-9} mbar), podendo chegar na estação experimental a 10^{-10} mbar.

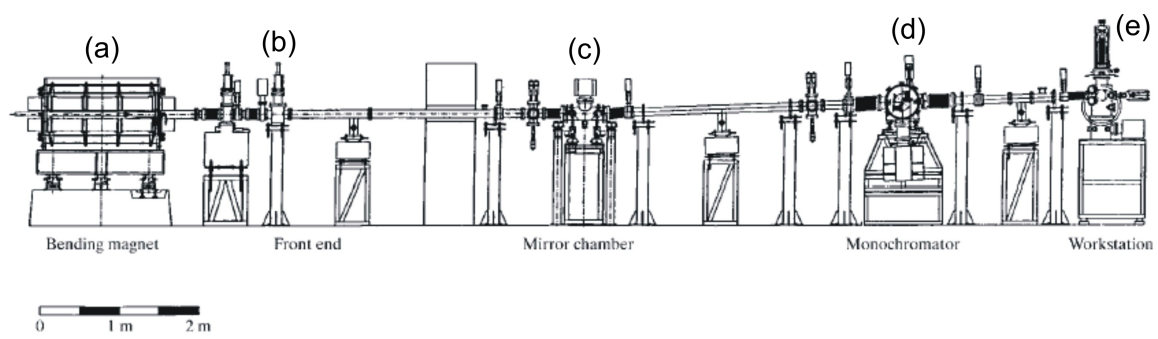


Figura A.1: Desenho dos componentes da linha SXS do LNLS [44].

Apêndice B

Radial Distribution Function

A função de distribuição radial (*Radial Distribution Function*, RDF) é um exemplo de função de correlação de pares e descreve como na média os átomos estão dispostos. Experimentalmente, a RDF pode ser obtida pelos estudos de raios-X e difração de nêutrons.

A RDF pode ser construída considerando um átomo de um sistema e desenhando ao redor do mesmo, uma série de esferas concêntricas, distanciadas por um pequeno espaço (δr) conforme a figura B.1. Para um intervalo de tempo regular do sistema (como uma fotografia do sistema, por exemplo), pode-se contar e armazenar o número de átomos encontrados em cada esfera. Com isso, o número médio de átomos em cada esfera pode ser calculado, sendo posteriormente dividido pelo volume de cada esfera e pela densidade média dos átomos no sistema. Como resultado, têm-se a RDF que matematicamente é expressa por:

$$g(r) = \frac{n(r)}{\rho 4\pi r^2 \delta r} \quad (\text{B.1})$$

Onde $g(r)$ é a RDF, $n(r)$ é o número médio de átomos na esfera de largura δr a uma distância r , ρ é a densidade média dos átomos [45].

A RDF é graficada como uma função da separação interatômica r (figura B.2). Em pequenas separações interatômicas (r pequeno), a RDF é nula. Os picos que aparecem indicam a vizinhança dos átomos. A ocorrência de picos ao longo do raio indica um alto grau de ordenamento.

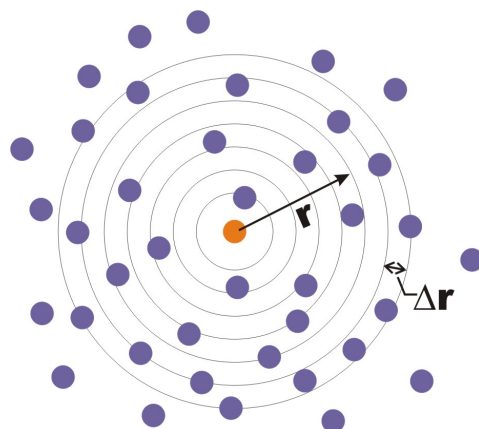


Figura B.1: Representação esquemática de um átomo e sua vizinhança química.

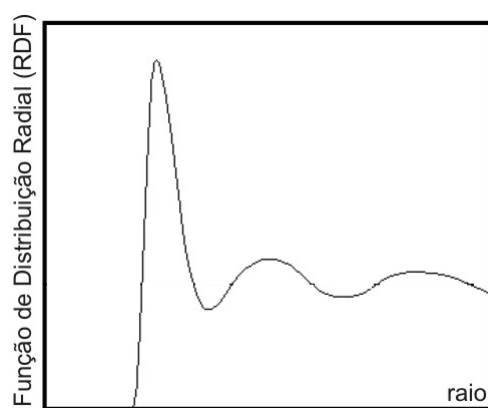


Figura B.2: Esquema ilustrativo de uma RDF em função do raio [45].

Referências Bibliográficas

- [1] R. A. Street. *Hydrogenated amorphous silicon*. Cambridge University Press, 1991.
- [2] W. E. Spear and P. G. LeComber. Solid State Communications, 17:1193-1196, 1975.
- [3] J. Rehr and R. C. Albers. Rev. Mod. Phys, 72:621-654, 2000.
- [4] J. Koh, Y. Lee, H. Fujiwara, C. R. Wronski and R. W. Collins. Appl. Phys. Lett., 73:1526-1528, 1998.
- [5] L. R. Tessler, Q. Wang, H. M. Branz. Thin Solids Films, 430:83-86, 2003.
- [6] Q. Wang, H. Moutinho, B. To, J. Perkins, D. Ginley, H. M. Branz, L. R. Tessler and D. Han. Materials Research Society Symposium Proceedings, 762:413-424, 2003.
- [7] A. F. Morral. *Croissance, propriétés structurales et optiques du silicium polymorphe*, École Polytechnique, 2001.
- [8] A. Bianconi. Appl. Surface Science, 6:392, 1980.
- [9] N. F. Mott and E. A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Clarendon Press, 1971.
- [10] K. Morigaki. *Physics of Amorphous Semiconductors*. ICP, 1999.
- [11] F. Wooten, D. Weaire. Journal of Non-Crystalline Solids, 114-2:681-683, 1989.
- [12] A. R. Zanata. *Nitrogênio em semicondutores amorfos*. Unicamp, 1995.
- [13] Maissel and Grang. *Handbook of thin film technology*, 1970.

- [14] H. Wiesmann, A. K. Gosh, T. McMahon and M. J. Strongin. Appl. Phys., 50:3752, 1979.
- [15] H. Maturuda. J. Appl. Phys., 65:4396, 1989.
- [16] A. H. Mahan, J. Carapella, B. P. Nelson, R. S. Crandall and J. Balberg. J. Appl. Phys., 69:6728, 1991.
- [17] J. Puigdollers, D. Dosev, A. Orpella, C. Voz, D. Peiro, J. Bertomeu, L. F. Marsal, J. Pallares, J. Andreu and R. Alcubilla. Mat. Science and Eng. B., 69-70:526, 2000.
- [18] R. Eisberg & R. Resnick. *Física Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Ed. Campus, 1974.
- [19] J. H. Hubbel and S. M. Seltzer. *Table of X-ray Mass Attenuation Coefficients and Mass-Energy Coefficients*. NIST, 1996.
- [20] D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle. Phys. Rev. Lett., 27:1204-1207, 1971.
- [21] B. K. Teo & D. C. Joy. *EXAFS Spectroscopy - Techniques and Applications*. Plenum Press, 1981.
- [22] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberg & B. M. Rev. Modern. Physics, 53:769-806, 1981.
- [23] R. de L. Kronig. Z. Phys., 70:317, 1931.
- [24] R. de L. Kronig. Z. Phys., 75:468, 1932.
- [25] P. J. Durham. *X-Ray Absorption; Principle, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*. Wiley, 1988.
- [26] A. Bianconi, A. Di Cicco, N. V. Pavel, M. Benfatto, A. Marcelli, C. R. Natoli, P. Pianetta and J. Woicik. Phys. Rev., 36:6426-6433, 1987.
- [27] D.C. Koninsberg and R. Prins. *X-Ray Absorption - Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. John Wiley & Sons, 1988.

- [28] L. R. Tessler, Q. Wang and H. M. Branz. Thin Solid Films, 430:83-83, 2003.
- [29] P. W. Atkins. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 1994.
- [30] H. Ibach and H. Lüth. *Solid-State Physics - An introduction to principles of materials science*. Springer, 1995.
- [31] O. Sala. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. Editora Unesp, 1995.
- [32] C. Smit, R. A. C. M. M. van Swaaij, H. Donker, A. M. H. N. Petit, W. M. M. Kessels and M.C. M. van de Sanden. Journal of Appl. Phys., 94:3582-2588, 2003.
- [33] T. Okada, T. Iwaki, H. Kasahara and K. Yamamoto. Japanese Journal of Appl. Phys., 24:161-165, 1985.
- [34] N. W. Ashcroft & N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [35] W. Schulke. Philos. Mag., B43:451, 1981.
- [36] P. Y. Yut & M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors - Physics and Materials Properties*. Springer, 1996.
- [37] L. Martinu & D. Poitras. J. Vac. Sci. Technol., A18(6):2619, 2000.
- [38] K. Motigaki. *Physics of Amorphous Semiconductors*. Imperial College Press, 1999.
- [39] L. Merzbacher. *Quantum Mechanics*. John Wiley & Sons, 1970.
- [40] A. Bianconi. Appl. Surface Science, 6:392, 1980.
- [41] R. Loudon. Advances in Phys., 13:423, 1964.
- [42] H. Wiedemann. *Storage Ring Design as a Synchrotron Light Source*. School on Synchrotron Radiation. Abril 2004, ICTP, Trieste, Itália.

- [43] H. Wiedemann. *Synchrotron Radiation*. Springer-Verlag, 2001.
- [44] M. Abbate., F. C. Vicentin, V. Compagnon-Cailhol, M. C. Rocha & H. Tolentino. Jorunal Synchrotron Rad., 6:964-972, 1999.
- [45] Reif, F. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. McGraw-Hill, 1965.