

FABIO ENRIQUE FAJARDO TOLOSA

ORIENTADOR: Prof. IVAN E. CHAMBOULEYRON

Tese apresentada no Instituto de Física Glew Wataghin, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - para a obtenção do título de Mestre em Física.

Outubro 1991.

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida pelo aluno Fábio Enrique Fajardo Tolosa e aprovada pela comissão julgadora.

Ivan Chambouleyron

31 Janeiro 1992

Este trabalho de tese deu suporte científico total ou parcial às seguintes comunicações orais e publicações:

Preparação por descarga luminescente e caracterização por catodoluminescência de filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). F. Fajardo, R. Koropeccki e F. Alvarez. XII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu, Maio 1990.

Cathodoluminescence of diamond-like films deposited by glow discharge. F. Alvarez, R.R. Koropeccki and F. Fajardo. J. Appl. Phys., 68 (7), 3786 (1990).

Cathodoluminescence of diamond-like and hydrogenated amorphous silicon carbide materials. F. Alvarez, R.R. Koropeccki, F. Fajardo, H.L. Fragnito and P.V. Santos, in proc. 1990 MRS Meeting on Amorphous Silicon Technology. Ed. P.C. Taylor, Y. Hamakawa, M.J. Thompson, A. Madan and P.G. LeComber. Vol 192, 183 (1990).

Design and construction of an electron gun for cathodoluminescence experiments. F. Fajardo, R. Koropeccki and F. Alvarez. 5th Brazilian School on Semiconductor Physics, February 1991 (in print).

Sistema para medida de catodoluminescência (CL). F. Fajardo, R.R. Koropeccki, F. Alvarez e H. Fragnito. XIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu, Maio 1991.

Dedico este trabalho a meu pai Rosendo e a meu filho Enrique.

AGRADECIMENTOS.

Ao prof. Ivan E. Chambouleyron e ao prof. Fernando Alvarez pela sua orientação e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao prof. Roberto Koropecski pela sua valiosa cooperação durante este trabalho.

Aos demais profs. do grupo: Leandro Tessler, Francisco das Chagas Marques, Jorge I. Cisneros pelas discussões e críticas a respeito deste trabalho.

Aos profs. Hugo Fragnito pela sua colaboração na automatização do equipamento de medida da CL, e Iris Torriani pelas medidas de raios-x.

Ao prof. Gerardo Gordillo pela oportunidade que me concedeu de estudar no Brasil.

Aos colegas Carlos F. de Graeff, Ricardo Zanatta e Gustavo Marcano, pela sua amizade, pelas discussões a respeito do tema do trabalho e pela sua colaboração.

Aos colegas Humberto Dias da Silva e Mauricio Pereira Cantão, pelas medidas de IR. e UV, e a J.M. Sasaki pelas medidas de raios x.

Aos técnicos Maria Izabel L. e Carlos A. Piacente pelo apoio técnico.

A Suzelein Rodriguez pelos trabalhos de secretaria.

Agradeço o apoio financeiro do International Science Programs, UPPSALA University.

Agradeço o apoio financeiro do CNPq, FAPESP.

A todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

Obrigado.

RESUMO

Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado (a-C:H) tipo diamante têm sido estudados nos últimos anos, devido às suas possíveis aplicações em dispositivos optoeletrônicos, revestimento de ferramentas, proteção de filtros ópticos, etc.

No presente trabalho apresentamos os resultados do estudo de produção e caracterização deste tipo de filmes preparados pela técnica de descarga luminescente (Glow Discharge), a partir de uma mistura de metano e argônio. A caracterização dos filmes foi feita mediante técnicas de espectroscopia de IR, UV-VIS, raios-x, e medidas de catodoluminescência (CL).

Bandas de absorção no espectro de IR foram observadas em 2956, 2924 e 2872 cm^{-1} , associadas a ligações sp^3 (Grupo CH_3), e um "ombro" em 3050 cm^{-1} o qual é devido a ligações sp^2 (configuração do grafite). Não foram observadas maiores diferenças nos espectros das amostras estudadas. A deconvolução dos espectros de IR foi analisada, mostrando que há 30% de ligações sp^2 coexistindo com uma grande quantidade de ligações sp^3 . Concluimos que a estrutura de nosso material é fundamentalmente de ligações tetraédricas.

Os espectros de CL sugerem a existência de partículas microcristalinas nos filmes. Todas as amostras estudadas apresentam dois picos de luminescência (2.3 eV e 2.8 eV), similares aos observados em diamante cristalino e em filmes policristalinos de diamante.

ABSTRACT

Diamond-like hydrogenated amorphous carbon films has been studied in the last few years, because of their potential use in optoelectronic devices, hard coatings of tools, optical filters, etc.

In this work we present the results of a study of the production and characterization of these films, prepared by glow discharge process from a mixture of methane and argon. The characterization of the films was done by IR and UV-VIS spectroscopy, x-ray and cathodoluminescence measurements.

Absorption bands in the IR spectra were observed at 2956, 2924 and 2872 cm^{-1} , associated with sp^3 bonds (CH_3 groups), and a shoulder at 3050 cm^{-1} due to sp^2 bonds (graphitic configuration). No fundamental spectral differences were observed in any of the studied samples. The deconvolution of the IR spectra was analyzed showing that there are approximately 30% of sp^2 bonds coexisting with a large fraction of sp^3 bonds. We conclude then that the structure of our material is fundamentally tetrahedrally bonded.

The CL spectra suggest that microcrystalline particles are present in the films. All the samples studied showed two luminescence peaks (2.3 and 2.8 eV) similar to those observed in crystalline diamond and polycrystalline diamond films.

ÍNDICE

	Pag.
I. INTRODUÇÃO.	1
Referências.	2
II. CARBONO AMORFO HIDROGENADO (a-C:H).	3
1. Materiais obtidos a partir do carbono.	4
2. Técnicas empregadas para a deposição de filmes de a-C:H.	5
3. Estrutura dos carbonos amorfos.	6
Referências.	8
III. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS.	9
1. Preparação das amostras.	9
2. Caracterização.	12
2.1 Absorção óptica UV-VIS.	12
2.2 Absorção óptica no infravermelho.	15
2.3 Medidas de catodoluminescência (CL).	16
3. Resultados e discussão.	16
Referências.	20
IV. MEDIDAS DE CATODOLUMINESCÊNCIA (CL).	21
1. Catodoluminescência intrínseca e extrínseca.	22
2. Sistema de medida da CL.	22
3. Resultados e discussão.	24
Referências.	31
V. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.	33
APÊNDICE: EQUIPAMENTO PARA A MEDIDA DA CATODOLUMINESCÊNCIA.	35
1. Modificações realizadas no equipamento de medida	

	pag.
da catodoluminescência.	35
2. Construção do canhão de elétrons.	36
2.1 Princípios de funcionamento.	37
2.2 Construção.	39
2.3 Caracterização.	42
Referências.	49

I. INTRODUÇÃO.

Nos últimos anos um considerável esforço tem sido realizado para crescer filmes de diamante cristalino sobre uma grande variedade de substratos. Contudo, a tendência do carbono em formar uma estrutura tipo grafite durante o crescimento é um sério inconveniente na fabricação de diamante a baixa pressão e temperatura pela decomposição de um gás hidrocarbono num plasma.

Várias técnicas são rotineiramente usadas para a deposição de filmes cristalinos de diamante, procurando encontrar as condições experimentais sob as quais seja possível evitar a formação de estruturas não tetraédricas, porém todas elas requerem temperaturas acima de 700 °C [1], [2], [3]. Existe um consenso geral no sentido de que a deposição de filmes empregando hidrocarbonos a baixas temperaturas de substrato e baixas pressões produz material amorfo com quantidades variáveis de ligações sp^2 e sp^3 . Os filmes com alta porcentagem de ligações sp^3 são geralmente chamados "carbono tipo diamante" (Diamond-Like Carbon).

O interesse na obtenção destes filmes de carbono amorfo hidrogenado ($a-C:H$) tipo diamante deve-se às suas propriedades únicas, tais como: transparência na região do infravermelho, visível e ultravioleta do espectro; dureza mecânica; resistência ao ataque químico; uma banda proibida (gap) grande, assim como a possibilidade de dopagem. Estas propriedades os fazem candidatos em potencial para aplicações em microeletrônica, revestimento de ferramentas, proteção de filtros ópticos, etc. [4], [5].

Devido à importância tecnológica e potencialidade de aplicações dos filmes de $a-C:H$ tipo diamante, iniciou-se um estudo de produção e caracterização sobre diferentes substratos a baixas

temperaturas, fabricados pela técnica de descarga luminescente (Glow Discharge).

Este trabalho foi dedicado principalmente ao estudo de propriedades estruturais e ópticas dos carbonos amorfos hidrogenados tipo diamante. O capítulo dois descreve generalidades sobre a preparação e estrutura destes filmes. No capítulo três é descrita a preparação e caracterização das amostras, além da análise das propriedades dos filmes. No capítulo quatro é descrita a técnica de catodoluminescência (CL), e discutem-se os resultados por comparação dos espectros de CL, com espectros conhecidos de defeitos em diamante natural e filmes policristalinos de diamante crescidos por CVD. No capítulo cinco são apresentadas as principais conclusões, assim como as perspectivas futuras do trabalho. No apêndice são apresentadas as modificações realizadas no equipamento para a medida da CL, o que possibilitará o estudo da influência dos parâmetros de deposição, na emissão de luminescência das amostras.

REFERÊNCIAS.

1. C.V. Deshpandey and R.F. Bunshah, J. Vac. Sci. Technol., A 7 (3), 2994 (1989).
2. J.S. Ma, H. Kawarada, T. Yonehara, J. Suzuki, J. Wei, Y. Yokota and A. Hiraki, Appl. Phys. Lett. 55, 1071 (1989).
3. J.C. Angus, F.A. Buck, M. Sunkara, T.F. Groth, C.C. Hyman and R. Gat, Mat. Res. Soci. (MRS), Bulletin, 38 (1989).
4. Hsiao-chu Tsai and D.B. Bogy, J. Vac. Sci. Technol., A 5 (6), 3287 (1987).
5. Karl E. Spear, J. Am. Ceram. Soc., 72 (2), 171 (1989).

11. CARBONO AMORFO HIDROGENADO (a-C:H).

Um cristal é caracterizado pelo ordenamento regular dos átomos na rede, os quais possuem uma ordem de curto e longo alcance. Nos materiais amorfos não existe ordem de longo alcance, o que causa o surgimento de caudas nas bandas de valência e condução. A extensão destas depende do grau de desordem do material [1].

Na Figura-2.1 são apresentados alguns modelos da densidade de estados em semicondutores amorfos. As bordas da banda de valência e condução contêm estados localizados devidos à desordem, os quais estão separados dos estados estendidos por bordas de mobilidade E_c e E_v (da banda de valência e condução respetivamente). Estes estados de cauda existem nos intervalos de energia entre $E_a < E < E_c$ para a banda de condução, e $E_v < E < E_b$ para a banda de valência. A separação entre E_c e E_v normalmente se conhece como gap

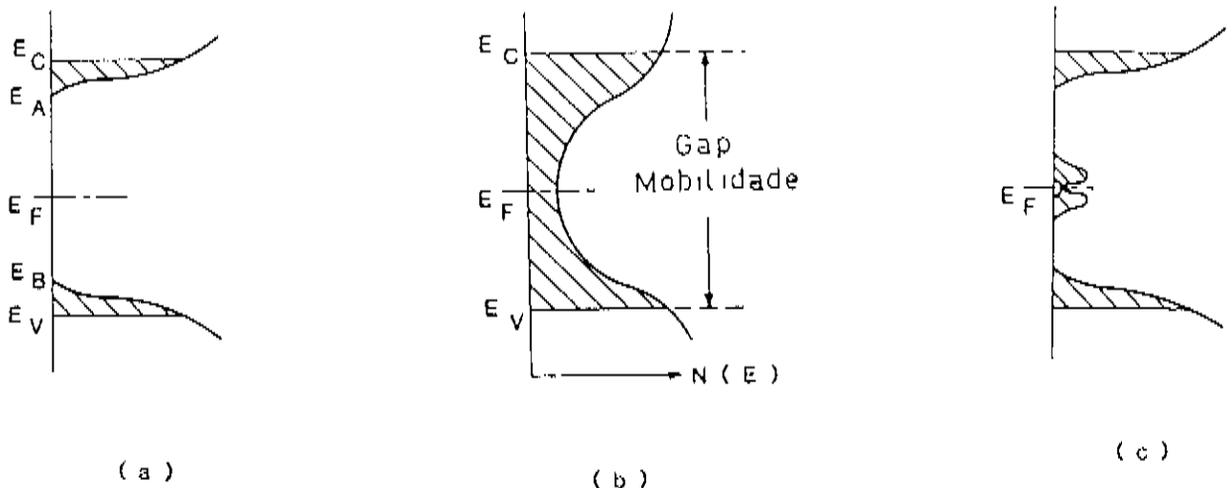


Figura-2. 1: Possíveis configurações da densidade de estados para um semicondutor amorfo [2].

de mobilidade [1]. Os extremos podem ser abruptos ou graduais, ou seja, separados por um gap bem definido ou apresentar uma superposição de caudas (Figura-2.1a, e 2.1b). Defeitos locais (ligações pendentes e outros defeitos profundos), podem causar bandas de impureza dentro do gap (Figura 2.1-c).

1. Materiais obtidos a partir do Carbono.

Uma propriedade importante do carbono é o fato de ele, em princípio, poder adotar diferentes configurações de ligações interatômicas, ocorrendo hibridização sp^3 , sp^2 ou sp^1 . Isto dá origem ao surgimento de diferentes fases do carbono, como: diamante ($sp^3=100\%$), grafite ($sp^2=100\%$) e carbyne ($sp^1=100\%$); as quais serão descritas a seguir [3].

O diamante é um semicondutor de gap grande (5.5eV), no qual cada átomo está tetraedricamente coordenado. Nesta configuração os quatro elétrons de valência dos átomos de carbono formam um orbital híbrido sp^3 , formando uma ligação σ forte com um átomo adjacente.

O grafite consiste em uma série de camadas de átomos de carbono dispostas sob a forma hexagonal, com as ligações sp^2 formando uma estrutura trigonal. Aqui três dos elétrons de valência dos átomos de carbono, estão configurados em um orbital híbrido sp^2 , formando uma ligação σ forte entre átomos; e o quarto elétron está num orbital p_z , que é normal ao plano das ligações σ . Este orbital forma ligações π fracas com os vizinhos.

Em uma configuração sp^1 , dois elétrons de valência estão formando orbitais híbridos sp^1 , os quais formam ligações σ , e os outros dois estão nos orbitais p_y e p_z , os quais formam ligações π . Na Figura-2.2 apresentam-se os diferentes tipos de estrutura para o diamante, grafite e alguns polímeros [4].

As propriedades físicas dos filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) dependem fortemente do tipo de ligação química. Se a ligação sp^3 é predominante eles são chamados filmes tipo diamante (diamond-like), enquanto que, se são as ligações sp^2 as predominantes, eles são chamados tipo-grafite (graphite-like).

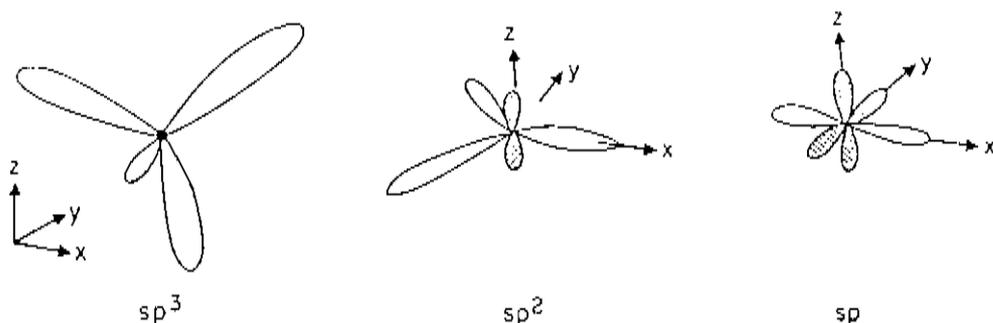


Figura-2. 2: Representação da hibridização atômica sp^3 (diamante), sp^2 (grafite), sp^1 (polímeros).

2. Técnicas empregadas para a deposição de filmes de a-C:H.

O grande interesse pelos filmes de diamante foi estimulado quando Aisenberg e Chabot reportaram o crescimento de uma fase não usual do carbono, extremamente dura, mediante uma técnica de deposição por feixe de íons [5]. A partir deste momento uma grande variedade de técnicas de deposição usando excitação por plasma, rf ou dc, deposição por vapores químicos, como também métodos de deposição por feixe de íons têm sido empregadas para produzir filmes de a-C:H tipo diamante [6]. Apesar destes filmes terem propriedades ópticas e mecânicas similares às do diamante, os mesmos são estruturalmente diferentes quanto às ligações tetraédricas. Estes filmes são geralmente de natureza amorfa e suas propriedades dependem fortemente do método de deposição.

Em geral, processos de deposição por plasma, envolvem a decomposição de um gás hidrocarbono tal como metano (CH_4), butano (C_2H_6), etano (C_2H_2), etc. num plasma empregando excitação dc, rf (MHz), ou microondas (GHz). Entre os mais usados temos descarga luminescente e deposição química em fase vapor assistida por plasma de microondas. Nas técnicas que empregam deposição por plasma, existem alguns parâmetros chaves na deposição: a energia do íon, a temperatura do substrato, composição dos gases, pressão total, etc.

O acréscimo de gases inertes tais como argônio estabilizam o plasma devido a um grande incremento em sua condutividade, mas têm

uma profunda influência na taxa de crescimento, a qual se reduz gradualmente com pequenas adições de gases inertes. Yalamanchi observou que a adição de hidrocarbonos, ao contrário, têm pouco efeito na taxa de crescimento, e estabilizam o plasma no regime de baixas pressões [7].

Nos métodos de deposição por vapores químicos, uma das técnicas mais frequentemente empregada é a de filamento quente (hot filament CVD). Ela compreende a utilização de um filamento de tungstênio nas vizinhanças de um substrato. O filamento causa a dissociação do gás hidrocarbono, como também aquece o substrato. As temperaturas de substrato normalmente utilizadas são da ordem de 700 °C, obtém-se assim, filmes policristalinos e cristalinos de diamante, com altas taxas de crescimento. A baixas temperaturas os filmes tendem a ser amorfos com baixas taxas de crescimento [8].

3. Estrutura dos carbonos amorfos.

Nos carbonos amorfos hidrogenados a ordem de curto alcance está definida pelas configurações nas ligações do carbono e o conteúdo de hidrogênio. Porém, eles não definem completamente a estrutura. Um dos modelos para explicar a estrutura do carbono amorfo hidrogenado descrito por Robertson [3], [4] será apresentado a seguir.

A desordem em sistemas com ligações σ , como no a-Si:H, produz caudas nas bandas de valência e condução. Nestes sistemas o gap de mobilidade é determinado pela ordem de curto alcance, isto é: comprimento e ângulo das ligações. No a-C:H têm-se além das ligações σ , as ligações π que estão associadas com a fase grafitica. A hibridização sp^3 dos diamantes produz um gap grande entre a banda de valência (dos estados ligantes σ) e a banda de condução (dos estados antiligantes σ^*). No grafite os estados ligantes σ e antiligantes σ^* , existem em posições similares ao diamante, contudo, os estados π formam uma banda que existe entre o gap dos estados σ - σ^* , conforme indicado pela Figura-2.3.

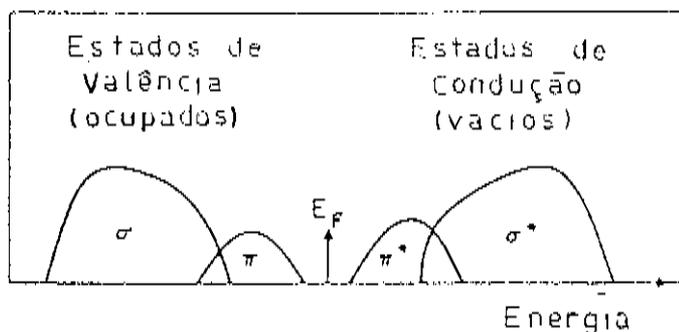


Figura-2.3: Representação esquemática da densidade de estados para um carbono amorfo hidrogenado.

Efeitos de desordem em sistemas com ligações π são um pouco mais complexos, já que o gap depende da ordem intermediária à de curto e longo alcance, ou seja do grau de agrupamento induzido por este tipo de ligação, as quais tendem a ser planares, de modo a conservar seus orbitais π paralelos e maximizar sua interação. É encontrado que o gap entre os estados π - π^* , pode variar entre 0 e ≈ 5 eV, como uma função da ordem de "alcance intermediário" induzida pelos estados π . Esta dependência do gap com a ordem de "alcance intermediário", é uma característica destes sistemas.

Tal interpretação conduziria a um modelo de duas fases para o carbono amorfo. A primeira fase resulta de agrupamentos de ligações π , as quais passam a determinar o gap óptico, já que estes estados formam os extremos da banda de valência e banda de condução (Figura-2.3). Esta primeira fase estaria contida numa segunda fase, constituída de ligações sp^3 , formando um limite entre agrupamentos de ligações π .

Nos carbonos amorfos hidrogenados a segunda fase seria maior, devido ao fato de que o hidrogênio exerce uma função importante nas ligações por estabilização da coordenação tetraédrica (ligações sp^3), o que produz como consequência uma diminuição do tamanho médio dos agrupamentos de ligações π (relacionadas com a estrutura grafítica) [9].

Em geral, conhecer a estrutura do a-C:H é complicado, devido

aos diferentes tipos de ligações do carbono e aos efeitos do hidrogênio. Além disto, a mesma depende fortemente das condições de preparação.

REFERÊNCIAS

1. A. Madan and M.P. Shaw, "The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors", Academic Press INC., London (1988).
2. N. Mott and E.A. Davis, "Electronic Processes in Non-crystalline Materials", second edition, Clarendon Press, Oxford (1979).
3. J. Robertson in "Diamond and Diamond-Like Carbons Films", Nato Advanced Study Institute, Pisa (1990).
4. J. Robertson, Advances in Physics, 35, 317 (1986).
5. J. Aisemberg and R. Chabot, J. Appl. Phys. 42, 2953 (1971).
6. S. Scaglione and G. Emiliani, J. Vac. Sci. Technol., A 7 (3), 2303 (1989).
7. R.S. Yalamanchi and G.K.M. Thutupalli, Thin Solid Films, 164, 103 (1988).
8. C.V. Deshpandey and R.F. Bunshah, J. Vac. Sci. Technol., A 7 (3), 2994 (1989).
9. J. Gonzales-Hernandez, B.S. Chao and D.A. Pawlic, J. Vac. Sci. Technol., A 7(3), 2332, (1989).

III. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS.

1. Preparação das amostras.

Para a deposição dos filmes de a-C:H foi empregado um reator de descarga luminescente (Glow Discharge). A Figura-3.1 mostra um diagrama esquemático do sistema usado [1]. Este reator está acoplado capacitivamente a um gerador de RF. Alguns dos parâmetros que influenciam as propriedades dos filmes num sistema como este

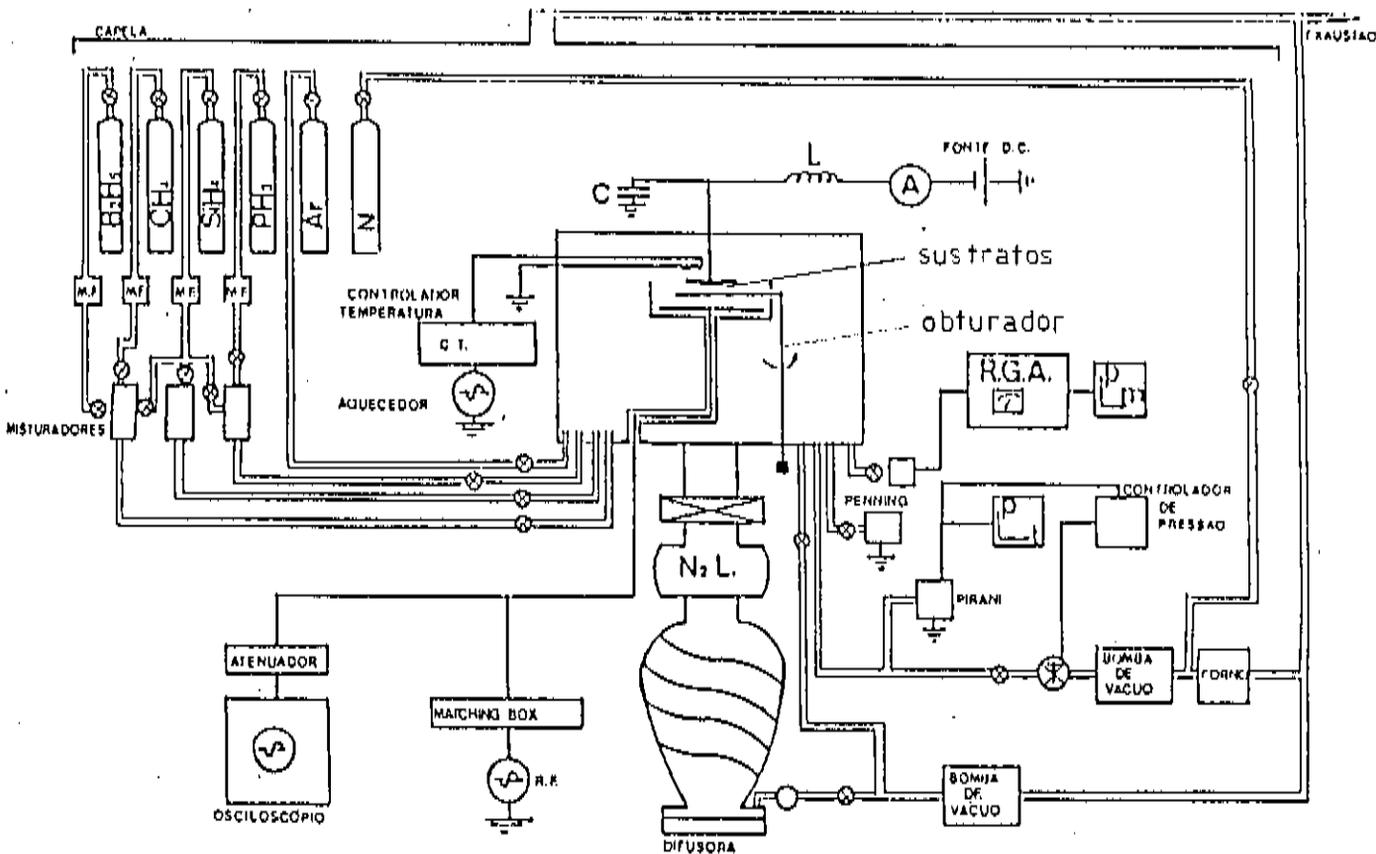


Figura-3.1: Esquema do sistema de deposição de Descarga Luminescente (Glow Discharge).

são: pressão total e pressão parcial dos gases empregados na deposição, temperatura do substrato, voltagem de polarização do substrato, e potência da radio frequência.

Afim de reduzir a contaminação devido à presença de impurezas residuais, as paredes do reator foram aquecidas durante aproximadamente uma hora antes de cada deposição. Também foi realizado um plasma de argônio com o obturador aberto, para fazer limpeza dos substratos.

O vácuo do sistema é atingido com duas bombas funcionando em série, uma mecânica e uma difusora. A pressão de base do sistema era de aproximadamente 2×10^{-6} Torr, com as linhas de gases abertas. A pressão parcial dos gases residuais foi medida com um analisador de gases residuais (RGA). Na Tabela seguinte são apresentados valores típicos das pressões parciais antes da deposição ter início.

GAS	H ₂ O	CO+N ₂	O ₂	Ar	CO ₂
PRESSÃO x10 ⁻⁶ (mbar)	2	0.7	0.036	0.075	0.07

Durante o crescimento do filme o vácuo se faz mediante uma bomba mecânica. Para controlar a pressão de trabalho os fluxos de gases são controlados com o auxílio de uma válvula throttle e medidos com fluxômetros de massa. Os gases residuais são descompostos antes de sair à atmosfera com ajuda de um forno a uma temperatura de ≈ 700 °C.

O plasma para a decomposição da molécula de metano é criado por meio de um gerador de radio frequência de 13,56 MHz (equipamento industrial de solda), através de duas placas paralelas colocadas internamente na câmara de deposição. Os substratos estão colocados na placa que está ligada a uma fonte DC externa (ver Figura-3.1).

As amostras foram preparadas usando uma mistura de gases de metano (CH_4) e argônio (Ar). As amostras 07 e 08 foram dopadas com fosfina (PH_3). Os gases empregados para a deposição são de alta pureza: a pureza do Ar é de 99.999 % com $\text{N}_2 < 10$ ppm, a pureza do CH_4 é de 99.99 % com $\text{N}_2 < 20$ ppm e a pureza da PH_3 é de 99.999 % com $\text{N}_2 < 10$ ppm.

Os principais parâmetros de deposição das diferentes amostras são indicados na Tabela I. A temperatura dos substratos foi

Tabela I: Parâmetros de deposição das diferentes amostras, onde: T- temperatura de substrato, P- pressão de trabalho, V_s - potencial de substrato, V_{pp} - potencial pico a pico do sinal de r.f., V_{ap} - potencial de autopolarização, V_p - potencial do plasma, E- energia do íon.

Amostra	Concentração $\text{CH}_4/\text{CH}_4+\text{Ar}$	T °C	P Pas	V_s v	V_{pp} v	V_{ap} v	V_p v	E eV
01	20	100	40	+100	250	- 50	37	50
02	8	100	50	+ 75	400	-150	25	25
03	80	50	50	-100	480	-250	5	95
04	80	100	50	-100	450	-250	0	100
05	80	100	50	+ 75	400	-115	50	25
06	80	100	50	-100	450	-230	0	100
07	80*	100	50	-100	420	-230	0	100
08	80**	100	50	-100	450	-230	0	100
09	80	100	50	-100	450	-230	0	100

* Amostra dopada com $\text{PH}_3/\text{CH}_4=0.01$ %

** Amostra dopada com $\text{PH}_3/\text{CH}_4=0.1$ %

controlada, e uma voltagem de polarização DC foi aplicada durante o crescimento dos filmes. Os potenciais plasma-substrato e a energia

do ion, foram calculados segundo o método da referência [2].

Alguns substratos para medidas de CL foram atacados com uma mistura de soluções de HF (50%) e de NH_3 (50%), até que a superfície ficasse fosca por inspeção visual. Também foram colocados substratos de silício policristalino para medidas de IR, quartzo para medidas de UV-VIS e Corning Glass 7059 para medidas de condutividade.

2. Caracterização.

Para caracterizar as amostras foram empregados os seguintes métodos:

2.1 Absorção óptica UV-VIS.

A região de alta absorção de um material semicondutor é de extremo interesse já que, a partir de lá, podemos obter informações sobre o gap óptico do material, Eg. A Figura-3.2 mostra uma curva característica do coeficiente de absorção α em função da energia para um semicondutor amorfo típico. Podem ser observadas três regiões bem definidas A, B, e C.

i) A região A que compreende aproximadamente $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$, é devida a transições entre estados estendidos. ii) A região B, denominada região de Urbach, onde o coeficiente de absorção depende de uma forma exponencial de $h\nu$, é devida a transições entre os estados localizados nas caudas e os estados estendidos. iii) A região C, é atribuída a transições entre estados das bandas e estados profundos no gap [3].

Comumente são empregadas duas formas para definir o gap óptico de um semicondutor amorfo:

i) A mais simples é tomar como medida do extremo de absorção, a energia E_{04} , ou seja a energia do fóton na qual o coeficiente de absorção assume um valor igual a 10^4 cm^{-1} .

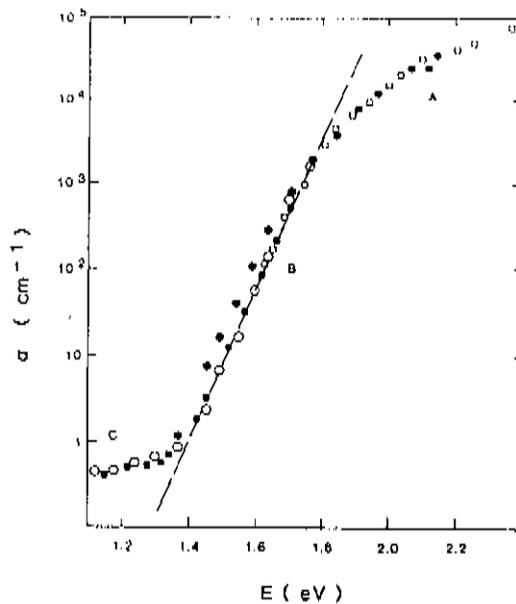


Figura-3.2: Coeficiente de absorção α em função da energia incidente para um semicondutor amorfo [3].

ii) O gap óptico de Tauc obtido a partir da região A, que resulta da extrapolação linear de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$, tal como se observa na Figura-3.3, para uma amostra de a-C:H. A relação linear pode ser escrita como [4].

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B (h\nu - E_g) \quad (01)$$

Onde: α é o coeficiente de absorção, ν a frequência do fóton incidente, B uma constante, e E_g o gap de Tauc.

O cálculo do valor do coeficiente de absorção a partir de medidas experimentais, se faz a partir do espectro de transmissão na região visível e ultravioleta do espectro. Para medir a transmitância de nossas amostras na região de interesse (4000 a 50000 cm^{-1}), empregou-se um espectrofotômetro Lambda 9 da Perkin-Elmer do Laboratório de Espectrofotometria do Instituto de Física. Uma curva típica de transmitância obtida para as amostras de a-C:H

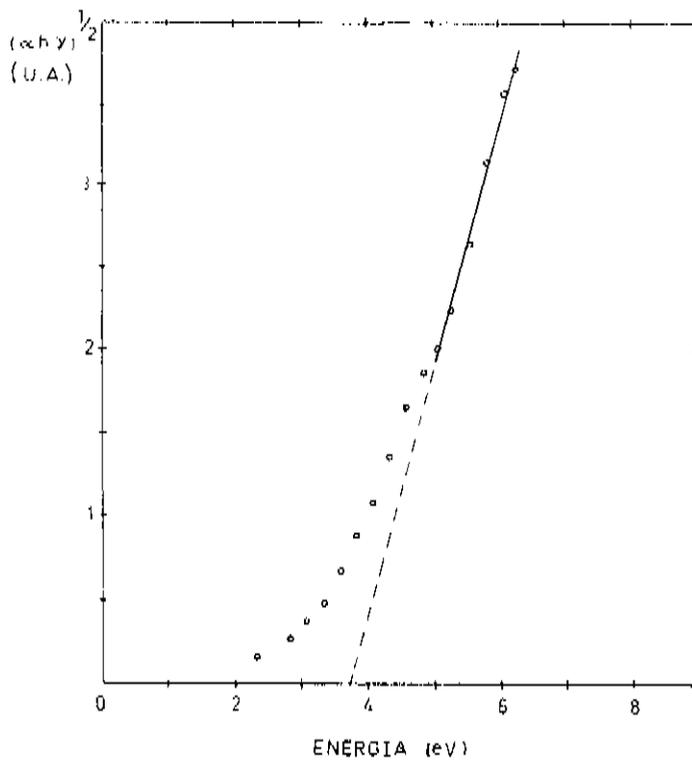


Figura-3.3: $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$ (energia do fóton incidente) para a amostra 05. Pode ser observada a extrapolação da parte linear utilizada para a determinação do gap de Tauc.

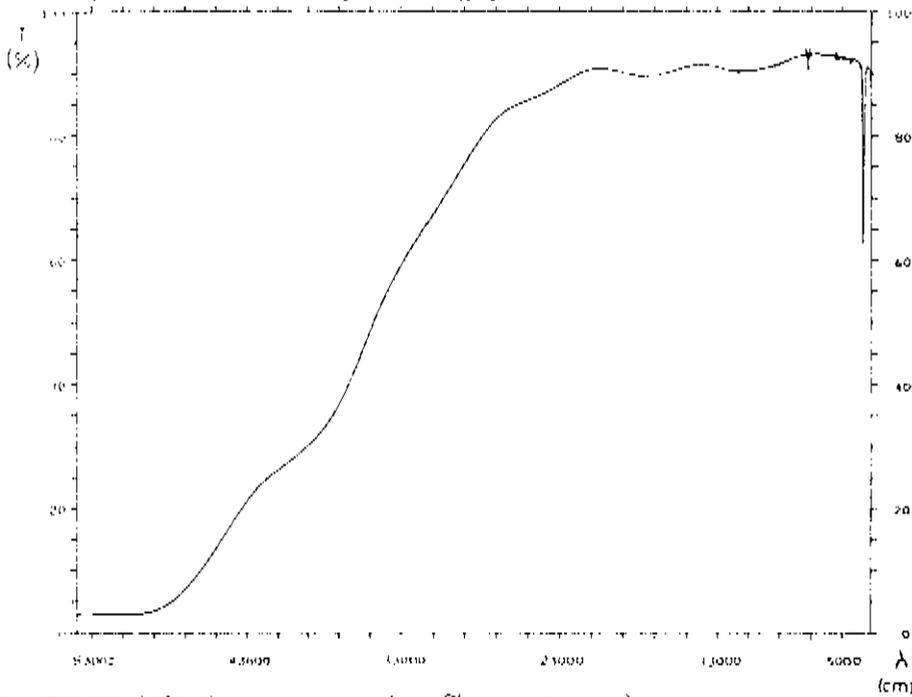


Figura-3.4: Transmittância em função de λ para uma amostra de carbono amorfo hidrogenado (amostra 05).

está representada na Figura-3.4. A partir do método descrito por Swanepoel, desta região do espectro, calcularam-se as diferentes constantes ópticas como: espessura e coeficiente de absorção [5].

2.2 Absorção óptica no infravermelho.

A medida de absorção na região de infravermelho (IR) é uma técnica muito útil para caracterizar a estrutura dos a-C:H, já que traz informação sobre as diferentes ligações CH e permite estimar o conteúdo de ligações sp^2 e sp^3 das amostras. Para realizar este tipo de medida foi empregado um espectrofotômetro modelo JASCO do Laboratório de Espectrofotometria do Instituto de Física. As medidas foram feitas na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . O ajuste de uma curva base para obter as bandas de absorção foi realizada no

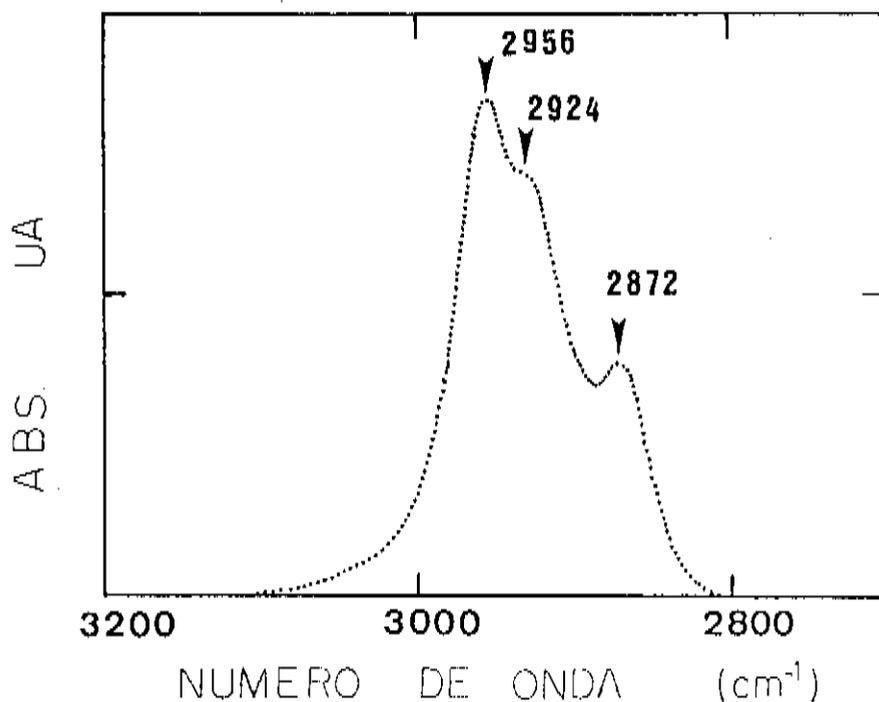


Figura-3.5: Espectro de IR do a-C:H depositado sobre substratos de silício policristalino (amostra 05). Resultados similares foram observados para todas as amostras.

próprio aparelho, empregando suas facilidades de cálculo. Um espectro típico em absorbância de nossas amostras na zona de interesse é mostrado na Figura-3.5. Os gráficos foram digitalizados para posterior análise dos resultados.

2.3 Medidas de Catodoluminescência (CL).

A caracterização de luminescência das amostras foi feita mediante a técnica de catodoluminescência, a qual será descrita no próximo capítulo.

2.4 Resultados e discussão.

Um dos motivos para o estudo do carbono amorfo hidrogenado era o de produzir filmes policristalinos de diamante a baixas temperaturas de substrato. Motivo pelo qual foram variados parâmetros de deposição segundo alguns resultados reportados na literatura, para o crescimento de filmes policristalinos de diamante obtidos a partir de gás metano pela técnica de descarga luminescente [6], [7], [8]. Os principais parâmetros de deposição das amostras são apresentados na Tabela I. Na Tabela II, encontram-se os resultados do cálculo das constantes ópticas (índice de refração, E_0 , E_r e espessura), calculados segundo o método de Swanepoel [5].

Não foram observadas mudanças apreciáveis nas propriedades dos filmes, nem na forma dos espectros de IR para amostras depositadas sob diferentes condições de voltagem de autopolarização dos substratos. Uma possível explicação para o fato, é a do surgimento (após, aproximadamente, vinte minutos de plasma) de uma camada isolante sobre os substratos. Depois da formação desta camada o crescimento ocorre com um potencial plasma-filme essencialmente igual ao potencial flutuante, independentemente da polarização aplicada.

A espessura típica das amostras é de aproximadamente 3000 Å, o que corresponde a uma taxa de crescimento de ≈ 0.3 Å/s.

Todas as amostras têm um gap de aproximadamente 4 eV, exceto a primeira. Esta amostra foi crescida com a mais baixa concentração de metano na mistura de gases ($\text{CH}_4 = 20\%$), o que sugere ser menor a quantidade de hidrogênio incorporada. Uma maior quantidade de hidrogênio na amostra produz a passivação de ligações pendentes (dangling bonds), e saturação das ligações sp^2 , o que têm como consequência uma diminuição dos estados localizados na cauda do material, limpando conseqüentemente o gap.

Tabela II: Constantes ópticas das diferentes amostras onde: n- índice de refração, d- espessura, E_0 - energia do fóton para a qual o coeficiente de absorção é 10^4 cm^{-1} , E_T - gap óptico de Tauc. Na última coluna aparecem os números de onda correspondente aos picos de absorção de IR.

Amostra	n	d	E_0 ev	E_T ev	Picos IR cm^{-1}		
01	-	750	3.8	3.3	2950	2930	2865
02	1.7	1800	4.5	4.1	2950	2924	2868
03	1.7	2900	4.1	3.8	2956	2928	2872
04	1.6	2700	4.4	3.8	2954	2928	2870
05	1.6	4500	4.1	3.8	2958	2930	2872
06	1.5	1900	4.3	3.9	2955	2928	2870
07	1.5	2100	4.4	4.0	2954	2930	2870
08	1.6	2000	4.3	3.9	2948	2930	2870
09	1.6	2050	4.3	3.9	2957	2930	2872

Os espectros de IR de todas as amostras apresentaram características similares. Uma ampla banda de absorção entre 2800 cm^{-1} e 3050 cm^{-1} foi encontrada, conforme mostrado na Figura-3.5. Na última coluna da Tabela II estão listados os diferentes picos de absorção observados nas amostras.

Comparando os resultados obtidos com os de outros pesquisadores podemos atribuir as bandas vibracionais da seguinte maneira [9]: As ligações sp^2 (CH) contribuem à absorções próximas a 3000 cm^{-1} , e é associada à estrutura do grafite. O pico em 2956 cm^{-1} está associado às ligações sp^3 (CH_3) no modo assimétrico; o pico em 2994 cm^{-1} às ligações sp^3 (CH_2) no modo assimétrico; e o pico de 2872 cm^{-1} às ligações sp^3 (CH_3) no modo simétrico. Na Tabela III são comparados os picos observados em nossos espectros e os observados por outros pesquisadores em filmes de a-C:H. Observe que no caso de filmes produzidos por descarga luminescente (Gonzales), os picos de IR concordam razoavelmente bem com os nossos; enquanto que em materiais crescidos por outros métodos, existem diferenças na posição dos picos. A diferença também pode ser causada pelo tipo de gás hidrocarbono empregado na deposição.

Tabela III: Comparação entre os picos de IR observados em nossas amostras de a-C:H, com resultados de outros pesquisadores em materiais similares.

Dischler et al.	3000	2920	2850	C_6H_6	[9]		
Gonzales et al.		2960	2930	2870	2860	CH_4	[10]
Catherine et al.	3000		2920	2850		CH_4	[11]
Nosso material		2955	2930	2870		CH_4	

Para estimar a contribuição das ligações sp^2 , os espectros foram deconvoluídos segundo o procedimento proposto por Dischler et al. [5]. O qual consiste em fazer uma aproximação com um número de gaussianas igual ao número de bandas associadas a ligações sp^2 e sp^3 respectivamente e, calcular a área relativa sob os picos. Para fazer a integração das respectivas bandas de IR, Dischler et al. fez a hipótese de que a força de oscilador é igual para os distintos modos vibracionais, o que confirmou posteriormente com uma análise

usando espectroscopia de perda de energia eletrônica (electron energy loss spectroscopy). Os resultados de deconvolução dos espectros são apresentados na Figura-3.6. Para nossos filmes de a-C:H obtivemos uma densidade de aproximadamente 30 % de ligações sp^2 e 70 % de ligações sp^3 .

Conforme mencionado anteriormente, as propriedades físicas destes filmes dependem fortemente do tipo de ligação. Já que as ligações sp^3 predominam sobre as ligações sp^2 , podemos concluir que nossos filmes são de carbono amorfo hidrogenado tipo diamante.

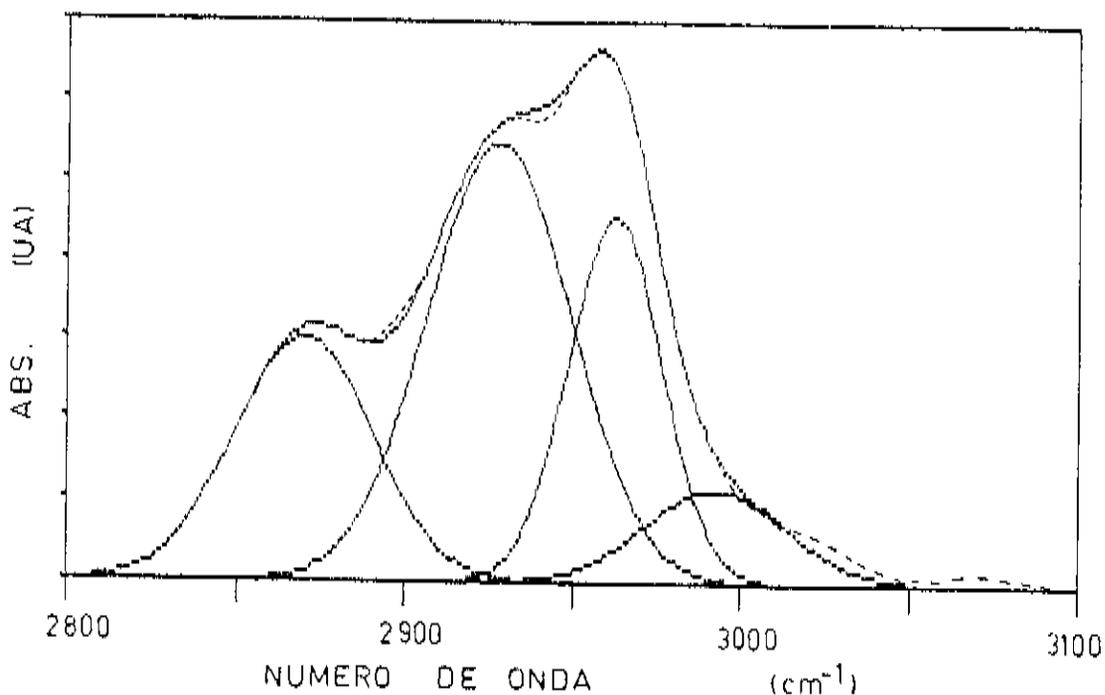


Figura-3.6: Deconvolução do espectro de IR para a amostra 04. A curva tracejada corresponde a regiões onde a curva experimental não coincide exatamente ao ajuste.

REFERÊNCIAS

1. Angelo L. Gobbi, Tese de Mestrado, IFGW, UNICAMP (1988).
2. F. Alvarez, Appl. Phys. Lett. 47 (9), 960 (1985).
3. A. Madam and M.P. Shaw, "The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors, Academic Press, London (1988).
4. Topics in Applied Physics "The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II", V 56, Edit by J.D. Joannopoulos and G. Lucovsky (1984).
5. R. Swanepoel, J. Phys. E. Sci. Instrum. Vol 16, 1214 (1983).
6. L. Holland and S.M. Ojha, Thin Solid Films 48, L21, (1978).
7. R.S. Yalamanchi and G.K.M. Thutupalli, Thin Solid Films, 164, 103, (1988).
8. G. Amaratunga, A. Putniz, K. Clay, and W. Milne., Appl. Phys. Lett. 55 (7), 634, (1989).
9. B. Dischler, A. Bubenzer and P. Koidl. Solid State Comm., Vol. 48, No. 2, 105 (1983).
10. J. Gonzales-Hernandez, B.S. Chao and D.A. Pawlik, J. Vac. Sci. Technol. A 7 (3), 2332 (1989).
11. P. Couderc and Y. Catherine, Thin Solid Films, 146, 93 (1987).

IV. MEDIDAS DE CATODOLUMINESCÊNCIA (CL).

;

Quando elétrons com energias da ordem de keV interagem com um material, são produzidas uma grande variedade de processos e excitações eletrônicas, fornecendo sinais úteis para sua caracterização. Estes são por exemplo: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-x ou fótons nas faixas espectrais de infravermelho, visível e ultravioleta [1], [2].

Pode-se definir a catodoluminescência (CL) como a emissão de luz por consequência do bombardeamento eletrônico de um material. O sinal de CL é formado pela detecção de fótons nas diferentes faixas espectrais (UV, VIS e IR). Esta é uma técnica muito útil para o estudo de defeitos e algumas propriedades ópticas e eletrônicas dos semicondutores. No caso de materiais de gap elevado como no caso de a-C:H, é difícil caracterizar a luminescência pela técnica de fotoluminescência (FL), devido à dificuldade de encontrar fontes de luz de altas energias suficientemente intensas. Neste tipo de material, a CL é indispensável para a caracterização.

A CL apresenta também a vantagem de que um elétron de alta energia produz centenas de pares elétron-buraco no volume de excitação. Na FL, um fóton produz apenas um par. Isto permite que os níveis de sinal na CL sejam muito mais intensos. Uma desvantagem da CL é que o bombardeamento eletrônico pode produzir danos por radiação nas amostras, quando a energia do feixe ou a intensidade é muito elevada.

Outra característica da CL é que a produção de pares elétron-buraco, dá-se por todos os mecanismos de excitação possíveis na amostra. Para a caracterização de materiais por CL, as excitações mais importantes, são as que envolvem energias da ordem de eV.

1. Catodoluminescência intrínseca e extrínseca.

Num semiconductor, luz é emitida como o resultado de transições eletrônicas entre níveis de energia. Os espectros de emissão da CL podem ser classificados como: i) intrínseco ou fundamental, e ii) extrínseco, ou característico. A CL intrínseca é devida a recombinação de elétrons e buracos através do gap de energia fundamental.

Na CL extrínseca as bandas de emissão são produzidas por fótons provenientes de átomos de impurezas ou outros defeitos, sendo as características da emissão dependentes destes. Um conjunto de transições radiativas em semicondutores é esquematizado na Figura-4.1.

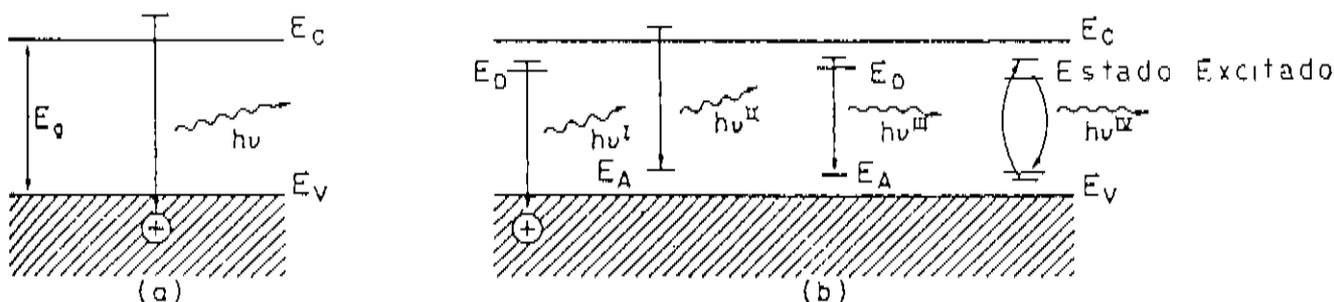


Figura-4.1: Catodoluminescência intrínseca e extrínseca. a) A CL intrínseca surge a partir de recombinação de elétrons e buracos através do gap de energia do material. b) A CL extrínseca surge de transições entre estados localizados no gap de energia do material [3].

2. Sistema de Medida da CL.

A medida de luminiscência em semicondutores requer, em geral, alta eficiência na detecção da luz emitida pela amostra. A coleta da luz pode ser feita empregando lentes ópticas, fibra óptica, espelhos semi-elipsoidais, etc. O sistema de detecção depende da faixa do espectro na qual estejamos interessados em estudar. Em muitas aplicações onde os níveis de sinal são baixos, costuma-se

empregar uma amplificação sensível à fase (lock-in), com corrente de elétrons sincronizada a um "chopper".

A CL pode ser medida de um modo dispersivo ou não dispersivo em comprimento de onda. Se colocarmos entre a amostra e o detetor um monocromador, poderemos selecionar uma pequena faixa de energia fotônica de interesse e, com isso, analisar em detalhe a radiação emitida. Este tipo de coleta de sinal é conhecida como CL espectral [1].

Se o interesse da análise for basicamente qualitativo, uma imagem obtida em forma não dispersiva ou integral é apropriada. A quantidade de luz incidente no detetor é maior que no caso anterior, pois se trabalha com todo o espectro de emissão da amostra.

Na Figura-4.2 é apresentado um diagrama de blocos do sistema básico empregado para a medida da CL no visível. O feixe de elétrons é "choppeado" eletronicamente, e um sistema de detecção

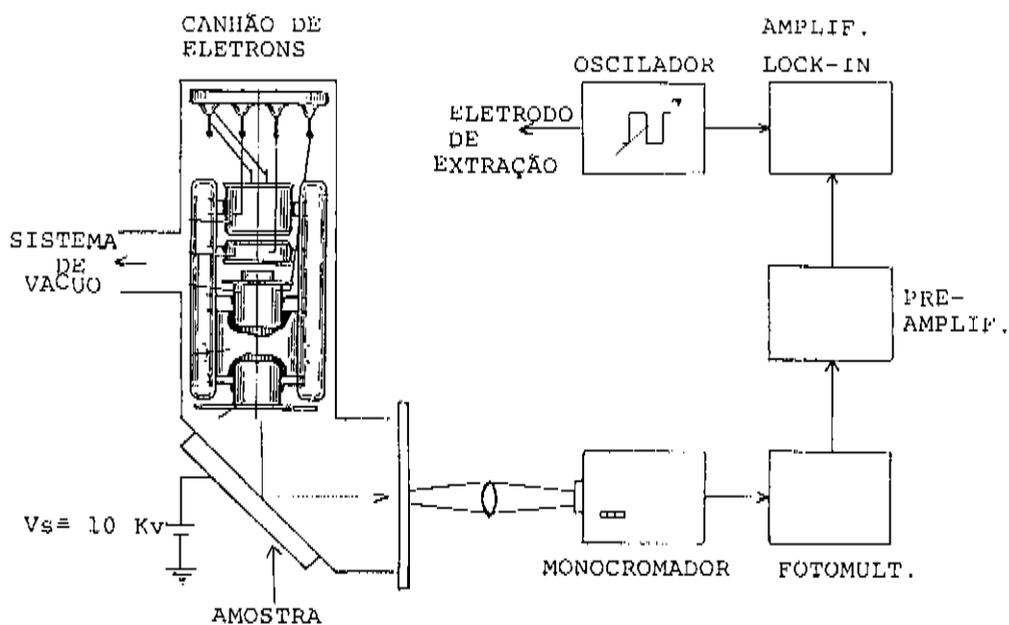


Figura-4.2: Diagrama de blocos do equipamento empregado para as medidas de CL.

sensível à fase é usado (amplificador lock-in). Como pode ser observado, os elétrons incidem na amostra a 45° , e a emissão radiativa é coletada com um sistema óptico, formando 90° em relação

ao feixe incidente [4]. A luz passa através de um monocromador, depois é conduzida a uma fotomultiplicadora, cujo sinal é transmitido à parte de amplificação eletrônica.

A leitura dos dados experimentais neste sistema foi feita manualmente, as curvas dos espectros de CL foram tomadas ponto a ponto. Isto foi modificado mediante a instalação de um sistema de controle e aquisição de dados.

O sistema empregava um canhão eletrônico de um televisor comum como fonte de excitação. Este tipo de canhão apresenta inconvenientes (que serão detalhados posteriormente) devido ao fato de não ser desenhado para esta aplicação em particular, o que limita a reprodutibilidade das medidas e a variedade de experimentos a realizar. Por estes motivos, foi construído um novo canhão, que será descrito no Apêndice.

3. Resultados e discussão.

Na Figura-4.3 são mostrados espectros típicos normalizados a sua máxima intensidade de CL de algumas das amostras estudadas, medidos à temperatura ambiente. Alguns dos parâmetros do canhão com os quais se obtiveram as curvas são: voltagem de aceleração 7 kV, corrente de catodo $0.4 \mu\text{A}$ e tamanho do feixe $\approx 0.5 \text{ mm}^2$.

Em amostras crescidas sobre substratos polidos de aço inox a luminescência foi intensa apenas sobre pontos isolados, evidenciando a natureza inhomogênea dos filmes. Nas amostras de a-C:H crescidas sobre substratos foscos, a intensidade da luminescência foi maior e mais uniforme sobre toda a superfície, apresentando pontos isolados de grande intensidade. Os substratos de aço inox sem filme, não apresentam nenhum espectro de emissão de CL na faixa de energia de 2 eV a 3.5 eV, que é o intervalo de detecção da óptica do sistema de medida.

Todos os filmes de a-C:H estudados apresentaram dois picos de luminescência entre 2.0 - 2.5 eV (verde) e 2.6- 3.0 eV (azul). O pico de emissão em verde têm uma largura da metade da altura (FWHM) de aproximadamente 0.3 eV. O pico de emissão em azul têm FWHM de

aproximadamente 0.4 eV. Os espectros foram corrigidos pela resposta espectral do monocromador.

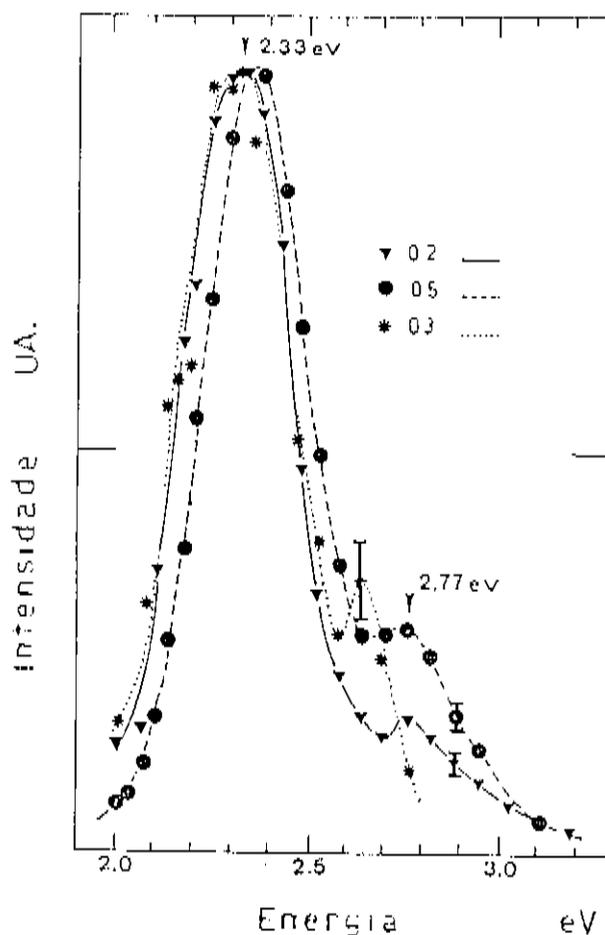


Figura-4.3: Espectros de CL normalizado para algumas das amostras. Medidas experimentais das amostras 04, 06, coincidem com a da amostra 02.

O espectro da amostra 05 manifesta um deslocamento do pico intenso (verde) para altas energias, em comparação com as amostras 02 e 03. Esta variação é provavelmente devida às variações nas condições de preparação. A FWHM para este pico é, de qualquer forma, similar em todas as amostras (0.3 eV). O pico azul coincide para as amostras 02, 04 e 05, com uma FWHM de aproximadamente 0.4 eV. A baixa intensidade deste pico na amostra 03, não permite localizar sua posição exatamente.

Com a finalidade de identificar as características nos

espectros de CL, vamos comparar nossos resultados com espectros obtidos na literatura relativos a diamante natural e diamante policristalino crescido por deposição de vapores químicos (CVD). Outros espectros de CL para a-C:H tipo diamante não foram reportados.

As características encontradas em nossos espectros são bastante similares às observadas por alguns pesquisadores. Na Figura-4.4 são mostrados espectros observados por Kawarada et al. em filmes policristalinos de diamante crescidos por CVD [5], e por Yamamoto et al. em diamante natural [6].

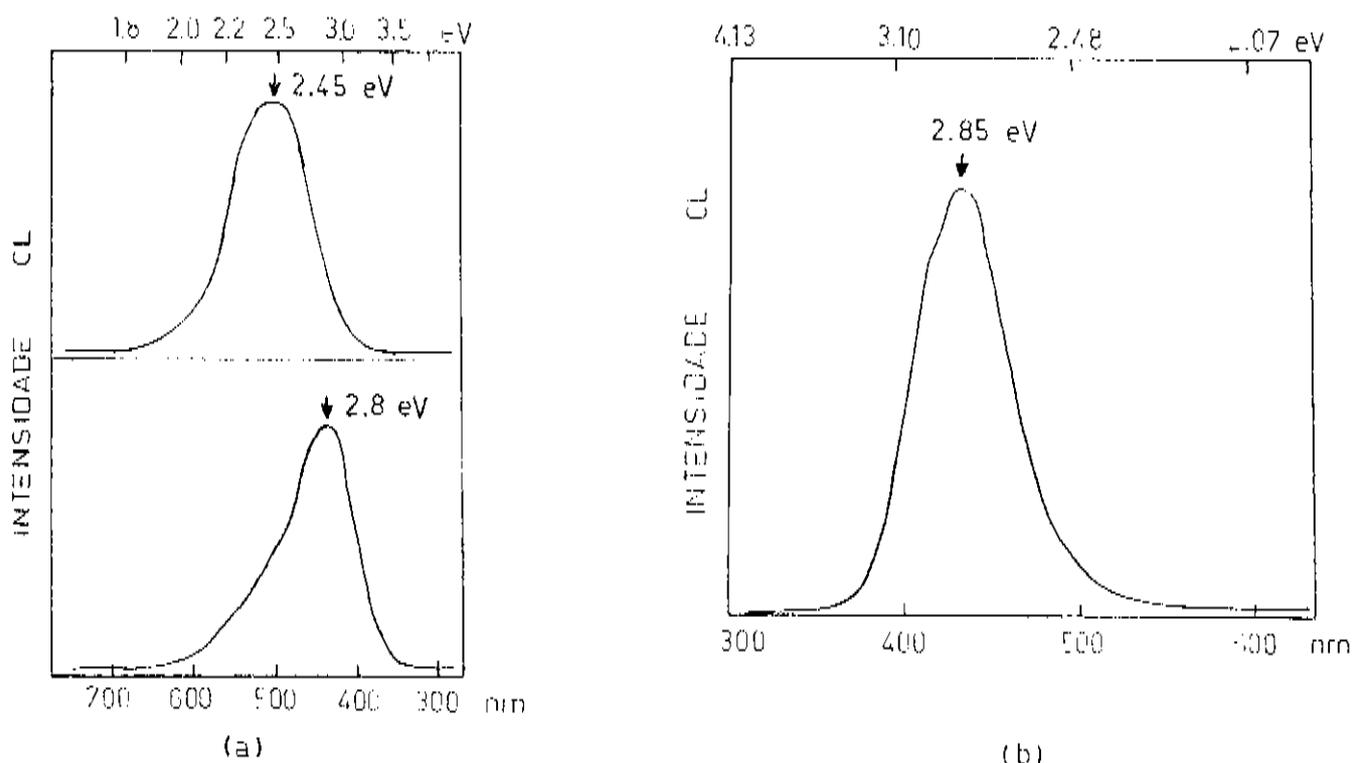


Figura-4.4: a) Espectro do CL de filmes de diamante policristalino crescido por CVD (Kawarada). b) Espectro de CL de diamante tipo IIb, associado a diamante natural com uma baixa concentração de nitrogênio (Yamamoto). A posição e FWHM dos picos, coincidem aproximadamente com as observadas em nossas amostras.

Yamamoto et al., estudaram a CL de diamante natural tipo IIA (diamante com baixo conteúdo de nitrogênio [7]), e encontraram dois

picos centrados em 2.85 e 2.35 eV. Kawarada et al. estudaram CL de filmes policristalinos de diamante produzidos por deposição de vapores químicos assistido por plasma, sobre substratos a 850 °C. Eles observaram bandas de emissão de CL em 2.45 e 2.8 eV.

Os espectros anteriores são classificados dentro da "banda A" de luminescência, comumente observada em todos os tipos de diamante natural e sintético. Esta luminescência visível é causada por estados profundos no gap, ligados a impurezas e defeitos cristalinos.

O centro da banda A de luminescência foi explicado por Dean para o diamante natural e sintético como devido à recombinação radiativa de elétrons e buracos, separadamente armadilhados em um par doador-aceitador [8]. Existem outros modelos de emissão no diamante cristalino envolvendo defeitos, tais como deslocações em lugar de impurezas. Neste modelo, o par doador-aceitador estaria localizado próximo das deslocações [9].

Na Figura-4.3 também é observada uma diferença de 0.44 eV entre os dois picos de emissão de CL das amostras. Uma diferença similar foi explicada para o diamante por meio de dois possíveis mecanismos: i) diferente separação em energia dos pares doador-aceitador, e ii) diferença no conteúdo de nitrogênio de diferentes setores cristalinos da amostra [10].

De acordo com Dean, a concentração de impurezas de nitrogênio responsável pela intensidade da "banda A" de luminescência é da ordem de 1 ppm.

O espectro de CL de duas amostras de a-C:H dopadas com fosfina (PH_3) é apresentado na Figura-4.5. Em pontos isolados da amostra altamente dopada (08), observou-se um incremento do pico de luminescência centrado em 2,77 eV (azul).

Não foi possível medir a condutividade das amostras devido à alta resistividade ($> 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$, limite de medição dos aparelhos utilizados no laboratório). Portanto, não se tem certeza se o fósforo foi incorporado na rede como dopante, ou ficou sob a forma intersticial, aumentando a densidade de defeitos no material. Note que o fósforo não é uma impureza residual comum no diamante

natural, devido à diferença no tamanho dos átomos, que dificulta a incorporação do mesmo na rede.

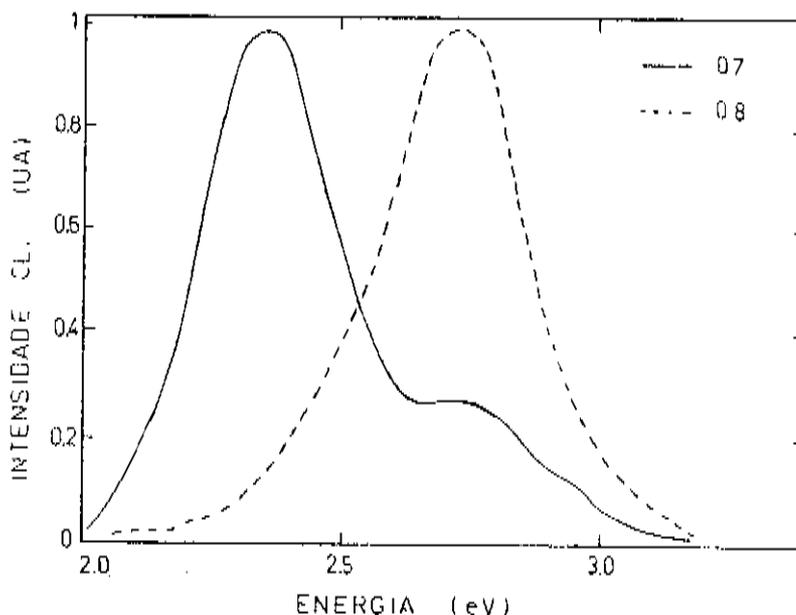


Figura 4.5: Espectro de CL normalizado para as duas amostras dopadas. Observe-se o incremento na intensidade do pico azul para a amostra 08 altamente dopada ($[PH_3] \cong 0.1 \%$).

Em algumas amostras foi observado um efeito na intensidade da luminescência, como consequência da irradiação com o feixe de elétrons. Como se vê na Figura-4.6, um novo pico surge em 3.15 eV após as amostras serem irradiadas durante um intervalo de aproximadamente duas horas. Este mesmo efeito foi observado em diamante natural e diamante crescido por CVD [8], [9]. A largura da linha observada em nossos espectros (0.15 eV), é significativamente maior que a reportada em [9] (0.015 eV). Esta discrepância pode ser devida à desordem, a qual contribuiu ao alargamento da banda. No diamante policristalino foram observados outros picos associados aos defeitos produzidos por irradiação em 2.15 eV e 2.46 eV.

O centro que dá origem ao pico de luminescência em 3.15 eV é relacionado à presença de nitrogênio no diamante. Segundo Robins o papel do feixe de elétrons pode ser o de induzir a captura de um ou mais elétrons, permitindo uma mudança no estado de carga [9]. A

presença desta impureza de nitrogênio em nossas amostras pode se originar de resíduos deste nos gases CH_4 e Ar, e contaminação do sistema de deposição por degasamento.

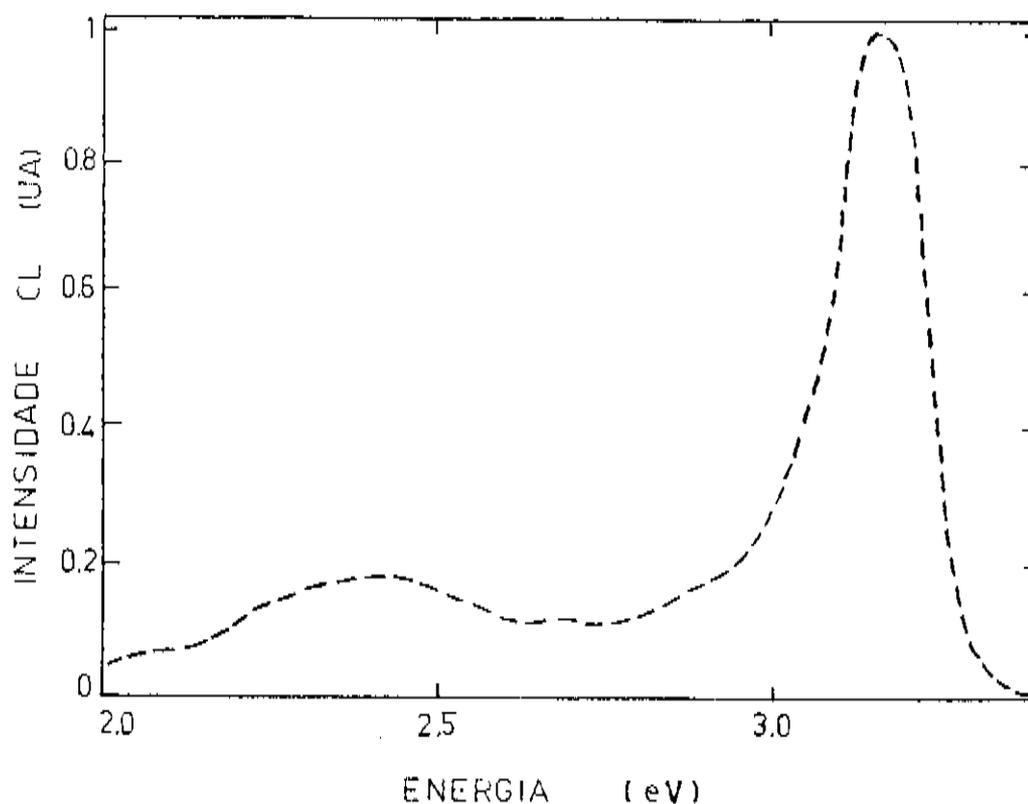


Figura-4.6: Espectro de CL normalizado no qual se observa que um novo pico surge em 3.15 eV como efeito da irradiação prolongada. Os espectros coincidem para a amostra 06 (intrínseca), e a amostra 08 (altamente) dopada.

Dos resultados anteriores pode-se deduzir que as componentes dos espectros surgem de diferentes defeitos. As intensidades relativas variam com o tempo de exposição ao feixe de elétrons, e com a presença intencional de impurezas nas amostras.

Medidas de raios x feitas para detetar a presença de pequenos cristais de diamante, em amostras de a-C:H depositadas sob substratos de aço inox, não são adequadas, já que este possui picos de difração muito próximos aos do diamante. Por este motivo foram feitas também medidas em amostras depositadas sob substratos de

vidro e alumínio, sobre os quais não pode ser observada a presença de cristais. Isto não exclui a possibilidade de ocorrência de pequenos microcristais, os quais não poderiam ser detetados por esta técnica de medida, devido ao limite de resolução dos equipamentos empregados (≈ 50).

Não se deve descartar a possibilidade de que o surgimento do pico em 3.15 eV seja causado por outro tipo de defeito no material. Apesar de que a comparação da catodoluminescência de nossas amostras com amostras de diamante e filmes policristalinos sugerem a presença de microcristais, tal luminescência pode também ser devida à presença de um gap grande, característico da fase amorfa ($E_r=4$ eV).

Devido à natureza amorfa dos filmes, podemos encontrar uma grande variedade de defeitos, tais como: vacâncias, defeitos pontuais, átomos de impurezas substitucionais, etc. Estes defeitos têm grande influência nas propriedades ópticas e eletrônicas, já que são os responsáveis pela presença de níveis energéticos dentro do gap de energia do material.

Uma exposição prolongada ao feixe de elétrons produz aquecimento do material, o que permitiria a movimentação dos defeitos para formar outros centros radiativos e produzir novos espectros. Isto não necessitaria de grandes energias do feixe, já que danos reversíveis produzidos por luz no a-C:H também acontecem, resultando em uma degradação da FL [11].

Na Figura-4.7 está representado o espectro de fotoluminescência (FL) para a amostra 06, tomado com a linha de excitação em 2.55 μm (4.86 eV) de uma lâmpada de mercúrio [12]. O sinal provém de toda a superfície da amostra (e não de pontos isolados como no caso da CL). Os espectros são mais compridos (≈ 0.7 eV) e sem a estrutura dos dois picos observadas na CL.

Isto poderia ser devido ao fato de que a FL é medida preferivelmente em uma matriz amorfa enquanto que, os espectros mostrados relativos à CL provém de pontos isolados, que poderiam ser zonas ricas em microcristais.

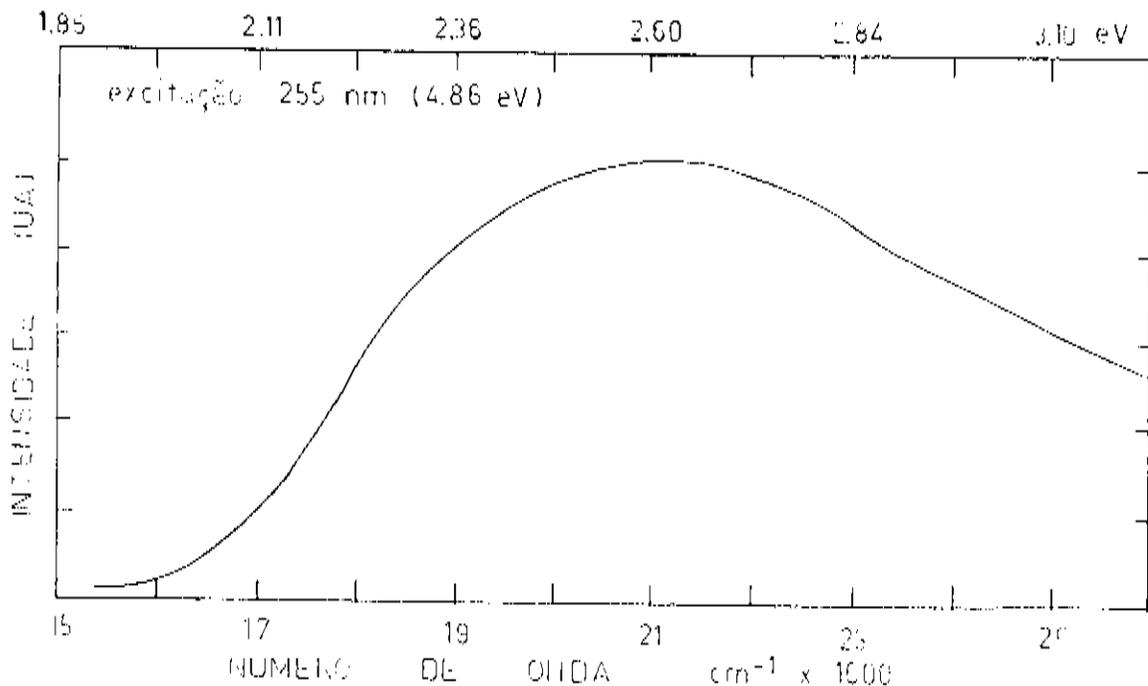


Figura-4.7: Espectro de Fotoluminescência da amostra 06.

Resumindo, podemos ver que espectros de CL sugerem a existência de partículas microcristalinas em filmes de carbono amorfo hidrogenado depositados pela técnica de descarga luminescente, a partir de uma mistura de CH_4/Ar , sobre substratos polarizados a baixa temperatura (100°C). Todas as amostras estudadas apresentam dois picos luminescentes (2.3 e 2.8 eV), similares aos observados em diamante cristalino, e em filmes policristalinos de diamante crescidos por CVD. Amostras dopadas (0.1 % de PH_3 na mistura gasosa), têm o pico de 2.8 eV mais intenso. Depois de um tempo de exposição prolongado ao feixe de elétrons, um novo pico de emissão em 3.18 eV é evidenciado.

Considerando que em nossas amostras, o gap óptico (4eV) é menor que o do diamante cristalino (5.5eV), podemos assumir a existência de microcristais de diamante, embebidos em uma matrix amorfa. Em nenhum de nossos espectros foi observada a estrutura fina dos picos, tal vez devido à baixa resolução do equipamento de medida de CL.

A relação entre a intensidade de luminescência dos diferentes centros, e as condições de preparação não foram bem estabelecidas, devido principalmente às limitações do equipamento de medida.

REFERÊNCIAS

1. D.B. Yacobi and D.B. Holt, J. Appl. Phys. 59 (4), R1 (1986).
2. R.B. Martins, Estudo de defeitos em dispositivos semicondutores por catodoluminescência", Tese de Mestrado, UNICAMP (1989).
3. D.B. Holt and M. Muir, "Quantitative Scanning Electron Microscopy", Academic Press, London (1974).
4. F. Alvarez, L.F. Castro, R.R. Koropecski, C. Sartori, G. Gordillo, J. of Non Crys. Sol., 115, 42 (1989).
5. H. Kwarada, K. Nishumura, T. Ito, J. Suzuki, K.S. Mar, Y. Yokota and A. Hiraki, Jap. J. of Appl. Phys., 27 4, L 683 (1988).
6. N. Yamamoto, J. Spence and D. Fathy, Phys. Mag. B. 49 6, 609 (1984).
7. A.T. Collins, M. Kano and Y. Sato, J. Matter. Res., Vol. 5, No. 11, 2507 (1990).
8. R.J. Dean, Physical Review, 139 (2A), A588 (1965).
9. L.H. Robins, L.P. Cook, E.W. Farabaugh and A. Feldman, Physical Review B., 39 (18), 13367 (1989).
10. H. Kwarada, Y. Yokota, Y. Mori, K. Nishimura, and A. Hiraki, J. Appl. Phys. 67 (2), 983 (1990).
11. R.R. Koropecski, L.R. Tessler, J.A. Sanjurjo and F. Alvarez, J. Of Non Crys. Sol. (1991). (no prelo).
12. C.M. Almiron, R.R. Koropecski, J. Sanjurjo and F. Alvarez, 5th Brazilian School on Semiconductor Physics, Brazil, February 1991.

V. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.

Neste trabalho foram apresentados resultados referentes à deposição de filmes de carbono amorfo hidrogenado tipo diamante. Estes filmes foram depositados a partir de uma mistura gasosa de metano e argônio, em um reator de descarga luminescente (Glow Discharge), sobre substratos polarizados e a baixa temperatura.

As amostras têm uma eficiência de CL grande em alguns pontos isolados. Os espectros de CL nestes pontos, apresentam dois picos centrados em 2.4 eV e 2.8 eV com largura de 0.3 e 0.4 eV respectivamente. Tanto a largura quanto a posição da banda de CL e sua estrutura são diferentes dos espectros de FL que provém de toda a extensão da amostra. Este fato e as características dos espectros de CL comparados com espectros de CL de diamante cristalino, (posição e largura dos picos e dependência da intensidade com a exposição ao feixe de elétrons) sugerem que os filmes contêm microcristais isolados envolvidos por uma matriz amorfa.

Em concordância com resultados de espectroscopia de IR, a matriz amorfa está composta por aproximadamente 30% de ligações sp^2 , e aproximadamente 70% de ligações sp^3 . Por isto, podemos catalogar nossos filmes como a-C:H tipo diamante.

Algumas das características dos espectros de CL em diamante cristalino surgem de centros relacionados com concentrações muito pequenas de impurezas de nitrogênio. Muito embora, em nossas amostras este gás não tenha sido incorporado intencionalmente, isto pode ser procedente de algum contaminante indesejável presente nos gases, a partir de sua composição característica, e/ou reator. A intensidade de sinal de CL depende da morfologia do substrato.

A interpretação anterior não está apoiada em informação experimental suficiente. Seria conveniente no futuro realizar

experiências tais como: espectroscopia Raman, espectroscopia de difração de elétrons, espectroscopia de CL com maior resolução. Tais experimentos permitirão obter maiores informações a respeito do comportamento inhomogêneo da CL nas amostras, e em particular, verificar de forma conclusiva se existem ou não microcristais.

Com o objetivo a realizar no futuro experiências de espectroscopia de CL com melhor resolução, e poder fazer estudos quantitativos em uma etapa posterior, foram feitas reformas no equipamento de medição. Em particular, foi construído um novo canhão e se automatizou o equipamento de medida.

APÊNDICE

EQUIPAMENTO PARA A MEDIDA DE CATODOLUMINESCÊNCIA (CL).

1. Modificações realizadas no equipamento de medida da CL.

Com a finalidade de melhorar a resolução nas medições de CL, foi incorporado um sistema de automatização para o controle e aquisição de dados. Um diagrama de blocos do novo sistema é representado na Figura-A1. A seguir é dada uma breve descrição do sistema.

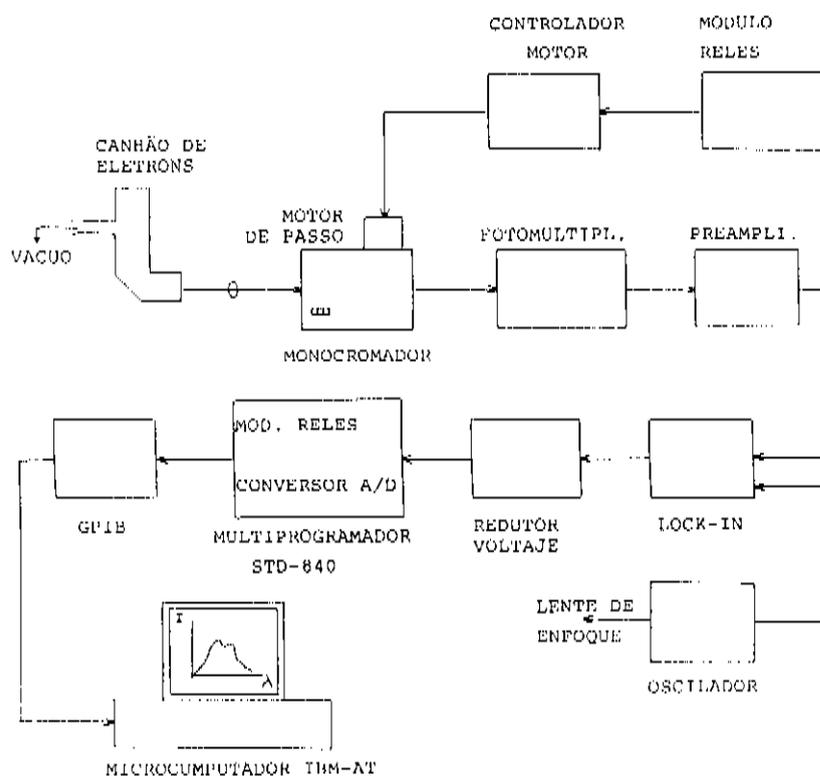


Figura-A1: Diagrama de blocos do sistema de controle e aquisição de dados para a medida de CL.

O sinal analógico à saída do amplificador "lock-in" é levado através de um redutor de voltagem (divisor de tensão para não saturar os amplificadores), a um conversor analógico digital de alta resolução (DTD-8502) instalado em um multiprogramador. O multiprogramador STD-85 MP é uma unidade gerenciadora de cartões funcionais, destinada ao controle e aquisição de dados analógicos ou digitais. O multiprogramador é controlado por um microcomputador IBM-AT através de uma interface GPIB.

Também foi incorporado um motor de passo para variar o comprimento de onda de um monocromador UNICROM-100. Através do cartão de relés STD-8402 são enviados pulsos para governar os sinais que controlam o motor. O circuito que controla o motor de passo permite que, com os pulsos gerados através do módulo de relés e com assistência do módulo de comando do motor, sejam controlados os sinais de sentido (faz o motor girar para a direita e/ou esquerda), "clock" (avança o motor de passo a cada descida do pulso), libera motor (mantém o rotor livre) e reset (mantém o motor travado). O software de controle foi adaptado de um programa de aquisição de dados já existente no Laboratório de Fenômenos Ultrarápidos do Instituto de Física.

O novo sistema digital de aquisição de dados permite: programar o tempo que dura a medição, programar o intervalo de medida em comprimento de onda, maior resolução nas medidas e facilita uma posterior análise dos resultados.

2. Construção do canhão de elétrons.

Conforme mencionado anteriormente, o sistema para a medida da CL empregava como fonte de excitação, um canhão de elétrons de um tubo de T.V., o qual apresentava as seguintes limitações: i) devido à alta voltagem de operação (>5 kV), a medida da corrente de emissão de elétrons é difícil de ser feita; ii) a ruptura de vácuo, necessária à troca da amostra, gera degradação da cobertura do filamento, diminuindo sensivelmente o tempo de vida do canhão e a emissão de elétrons; iii) a estrutura dos canhões comerciais não

permite uma fácil troca do filamento; iv) os níveis de emissão de corrente de elétrons são de baixa intensidade ($<1 \mu\text{A}$) [1], o que é um inconveniente já que, em muitos casos, o sinal de CL das amostras é fraco.

Pelos motivos anteriores procedeu-se à construção de um novo canhão de elétrons como fonte de excitação. Na construção foi aproveitado o desenho eletro-óptico do canhão desenhado por R.N. Lee para fazer medidas de LEED (Low Electron Spectroscopy Diffraction) [2]. Este desenho caracteriza-se porque o cátodo está fora de eixo, o que minimiza a interferência da luz emitida pelo filamento durante a medida da CL, além do que o foco do feixe é controlado com facilidade, e a medida da corrente de emissão de elétrons pode ser realizada facilmente.

Estas características faziam este canhão ótimo para empregá-lo também em medidas de CL. Contando com os recursos disponíveis na oficina mecânica do DFA, foi construído o canhão adaptando-o às restrições impostas pelo sistema de vácuo do anterior canhão. Em seguida são descritos os fundamentos básicos de seu funcionamento, assim como a construção e caracterização.

2.1 Princípios de funcionamento.

As propriedades de um feixe de partículas carregadas é análoga em muitos aspectos às de um feixe de fótons. Quando um feixe de partículas carregadas está num campo elétrico, as partículas são

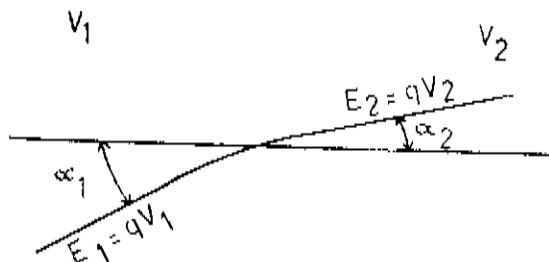


Figura-A2: refração de uma partícula carregada num gradiente de potencial. E_1 é a energia cinética inicial e E_2 é a energia cinética final. α_1 e α_2 são os ângulos de incidência e refração respectivamente.

aceleradas ou desaceleradas, e a trajetória dependerá do ângulo de incidência com relação à superfície equipotencial do campo. Na Figura-A2 se ilustra o comportamento de um feixe de partículas carregadas quando passam de uma região de potencial uniforme V_1 , a uma região de potencial uniforme V_2 .

Em óptica de partículas carregadas, a velocidade das partículas corresponde ao índice de refração em óptica de fótons. Uma lei análoga à lei de Snell é [3]:

$$E_1 \sin \alpha_1 = E_2 \sin \alpha_2 \quad (02)$$

onde: $E_1=qV_1$ é a energia inicial da partícula, $E_2=qV_2$ é a energia final da partícula, α_1 é o ângulo de incidência e α_2 é o ângulo de refração.

Esta propriedade é aproveitada em óptica de partículas carregadas, para fazer lentes mudando as superfícies equipotenciais, já que uma partícula carregada passando através destas superfícies, é acelerada ou desacelerada, e sua trajetória poderá ser curvada para produzir um efeito de foco.

Existem vários tipos de lentes, as mais comuns são as lentes cilíndricas que permitem focalizar partículas carregadas com energias ao redor de poucos eV até alguns keV, elas consistem de dois eletrodos cilíndricos coaxiais, polarizados a voltagens correspondentes, de acordo as energias desejadas inicial e final das partículas. A Figura-A3a mostra as superfícies equipotenciais associadas com o campo produzido por um par de eletrodos cilíndricos polarizados aos potenciais V_1 e V_2 .

Existe um outro tipo de lente chamada lente de abertura, a qual se observa na Figura-A3b. Uma abertura em um eletrodo plano separando duas regiões de campo uniforme, deverá ter um efeito de focalização, se o campo de um lado é maior do que o do outro. Esta lente produz uma saliência na superfície equipotencial, causada pela penetração do campo através da abertura.

Podem ser usadas combinações de lentes, para obter propriedades focais desejadas. Um sistema de três lentes para as

quais as energia inicial e final diferem, é chamado de lentes assimétricas. Isto pode ser usado com uma fonte de íons ou elétrons

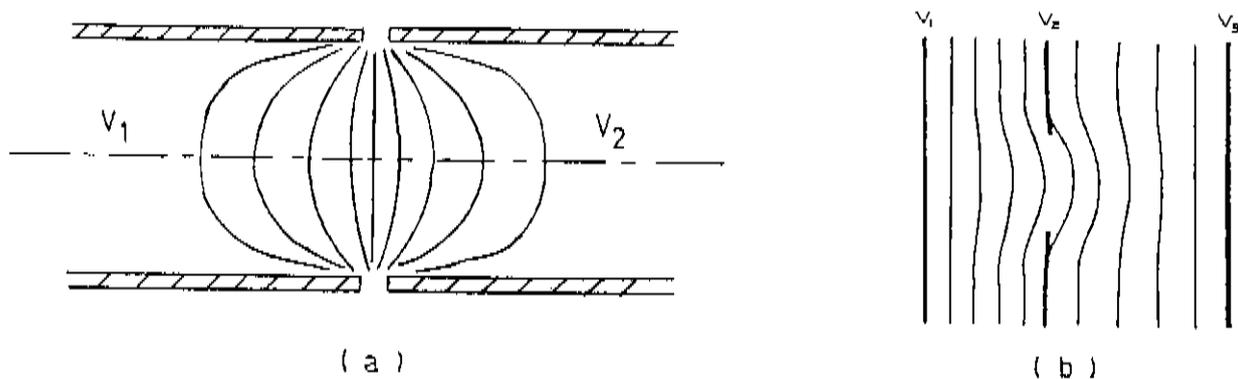


Figura-A3: a- Superfícies equipotenciais para dois eletrodos cilíndricos. b- Penetração das superfícies equipotenciais através de uma abertura, separando duas regiões de campo diferente.

para produzir um feixe de energia variável. Um sistema de três lentes para as quais $V_3/V_1=1$ é chamado de "einzellens" ou lentes unipotenciais (ver Figura-A4). Tal sistema de lentes produz um foco, sem uma grande variação na energia das partículas transmitidas [4].

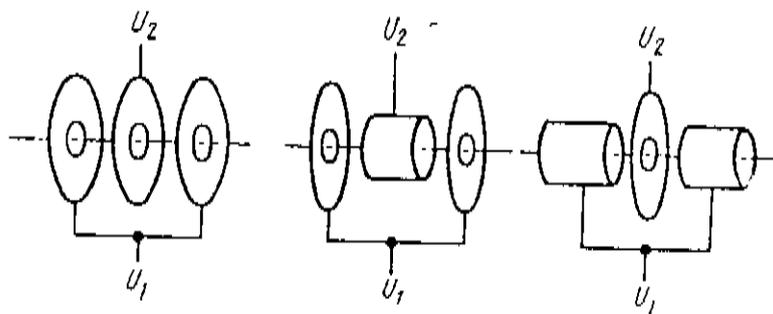


Figura-A4: Possíveis configurações de eletrodos para lentes unipotenciais [1].

2.2 Construção.

Um diagrama esquemático do canhão de elétrons é apresentado na Figura-A5. Um filamento de tungstênio sem nenhum tipo de cobertura, foi empregado como fonte de elétrons, estando o mesmo

soldado sobre contatos de níquel, fixados em um bloco de cerâmica, sendo um destes eletrodos aterrado. Os elétrons emitidos pelo filamento são acelerados pelo eletrodo de extração (Le) e defletados por uma voltagem adequada na lente defletora (Ld) [5]. Em seguida, um feixe de elétrons atravessa um sistema de três lentes cilíndricas: L1 é o primeiro anodo, que está ao potencial V1; L2 a lente de enfoque, que está a um potencial negativo V2; e o

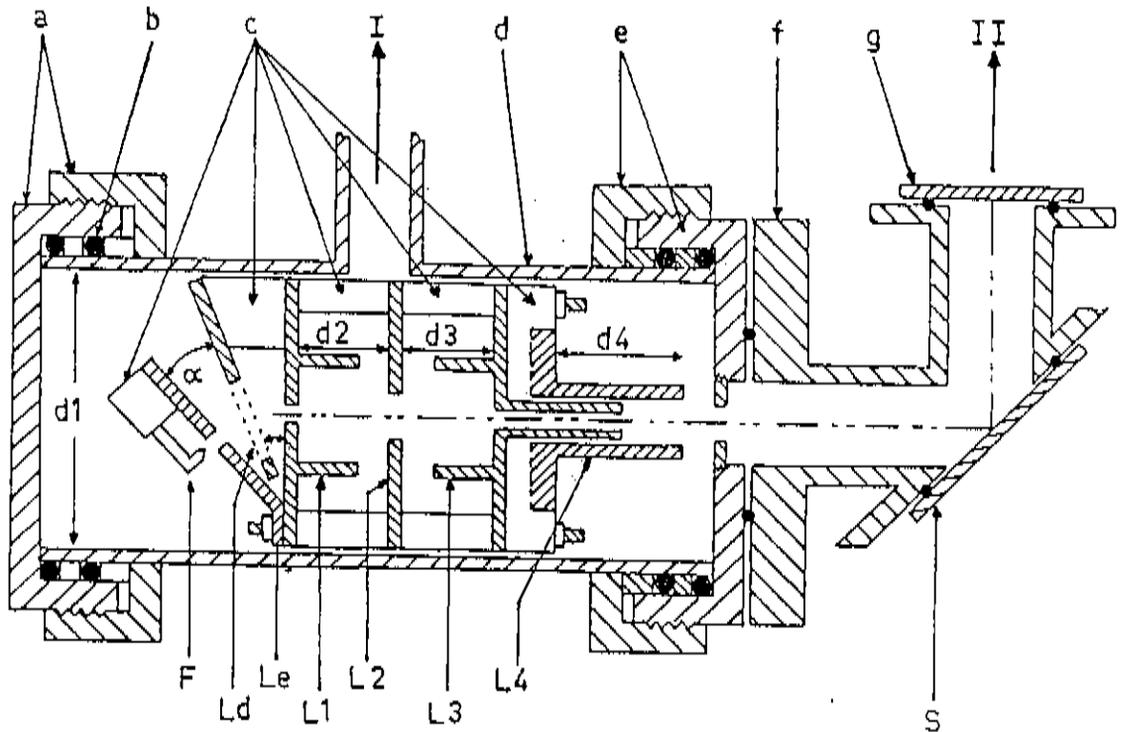


Figura-A5: Diagrama do canhão de elétrons. F- filamento, Le- eletrodo de extração, Ld- eletrodo defletor, L1- primeiro anodo, L2- eletrodo de foco, L3- lente colimadora, L4- campo colimador, S- amostra, a- placa posterior de teflon, b- o-ring, c- cerâmica isolante, d- tubo de pyrex, e- placa frontal de cobre, f- suporte de amostra, g- janela de quartzo, $\alpha=22.5^\circ$, distâncias: $d1=20$ mm, $d3=d2=8$ mm, $d4=17$ mm, I- sistema de vácuo, II- sistema óptico.

eletrodo colimador L3, que está a um potencial positivo V3. A última lente cilíndrica coaxial L4, se comporta como um campo colimador, estando a um potencial positivo V4. Todos os potenciais estão medidos relativamente ao terra.

As lentes estão separadas por peças de cerâmica usinável, e fixas por parafusos entre as lentes L1 e L4. Esta montagem assegura um perfeito alinhamento, necessário para uma boa operação. O canhão está instalado num tubo de Pyrex, ligado a um sistema de vácuo. Para facilitar a montagem e desmontagem do canhão, na Figura-A6 é mostrado um esquema de três vistas do canhão.

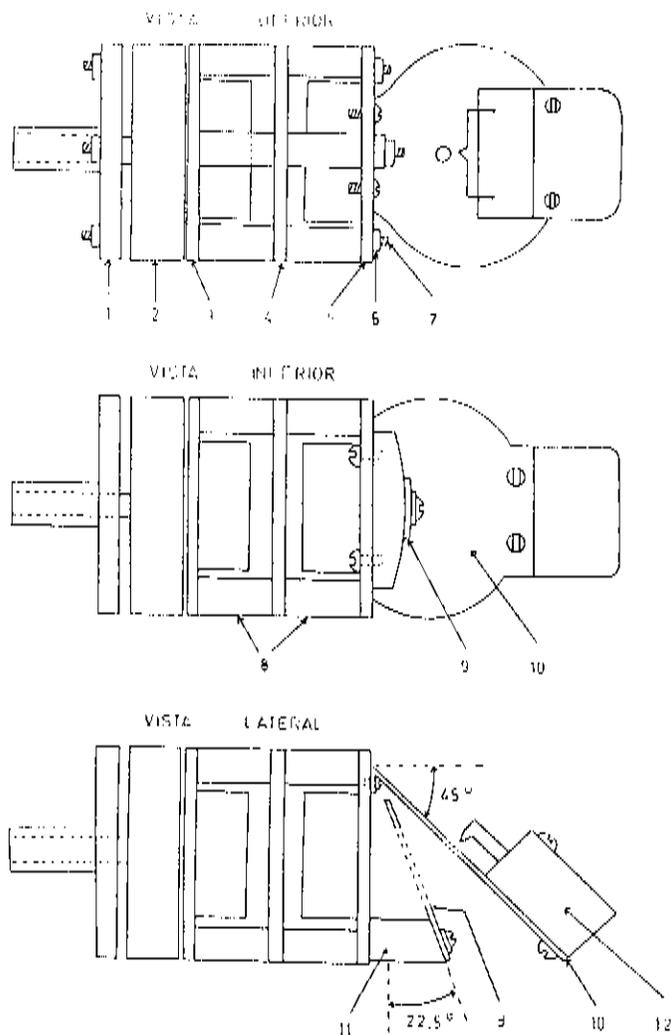


Figura-A6: Vistas superior, inferior e lateral de montagem do canhão de elétrons. 1- isolante de cerâmica, 2- L4, 3- L3, 4- L2, 5- L1, 6,11- separador cerâmica, 7- parafusos, 8- separadores de cerâmica, 9- Ld, 10- Le, 12- suporte do filamento.

Uma das desvantagens na construção do canhão está no suporte do filamento, já que apresenta dificuldades para fixar este, numa

posição determinada, com respeito à lente extratora L_e . Além do problemas de contato elétrico, que foram resolvidos mediante contatos de cobre paralelos aos anteriores.

Para que a eficiência de trabalho do canhão seja máxima, o alinhamento do filamento, eletrodo de extração e eletrodo defletor durante a montagem, deve ser garantido. O ângulo entre as lentes de extração e deflexão deve ser conservado, já que uma pequena variação, produz uma redução drástica na corrente de emissão de elétrons I_e . Os procedimentos anteriores necessários à operação, também foram observados no canhão descrito por Lee [2].

Finalmente na Figura-A7, apresenta-se um circuito com as conexões elétricas correspondentes ao funcionamento do canhão. A identificação dos eletrodos corresponde com as da Figura-A5.

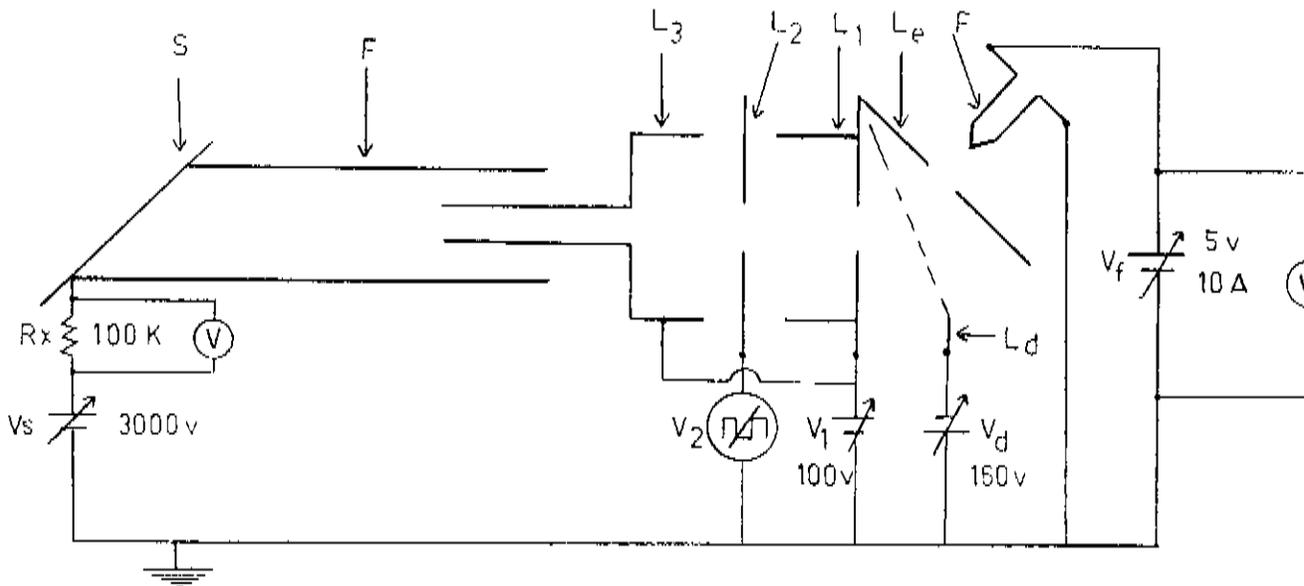


Figura-A7: a- Esquema das conexões elétricas do canhão. A identificação das partes corresponde com as da Figura-A5.

2.3 Caracterização.

Para provar o desempenho do canhão, o suporte da amostra foi retirado, e um substrato de corning glass 7059 com uma camada de ITO (indium tin oxide), foi colocada selando a abertura da placa

frontal), como se observa na Figura-A8.

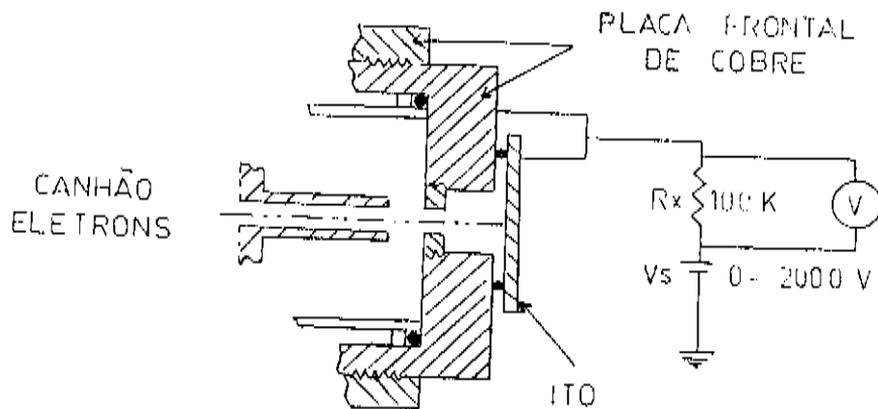


Figura-A8: Montagem para a caracterização do canhão de elétrons. V_s é o potencial acelerador.

Esta montagem, além de permitir observar a sinal de CL diretamente, permite medir facilmente a corrente de emissão de elétrons, já que o suporte posterior se assemelha uma gaiola de Faraday [6]. Uma gota de tintura de prata é empregada para fazer o contato elétrico entre a amostra e a placa frontal, através de onde ambas peças ficam ao mesmo potencial. A corrente de emissão de elétrons I_e , é determinada através do potencial na resistência R_x .

A caracterização consistiu basicamente na observação da dependência da corrente de emissão de elétrons I_e em função de: voltagens de polarização das lentes, posição do filamento com respeito a lente extratora L_e , e diferentes configurações físicas do canhão. A seguir serão apresentados alguns resultados obtidos.

Primeiramente fez-se uma medida da característica corrente voltagem do filamento, a que se observa na Figura-A9. Cada vez que se abre o canhão durante um tempo prolongado, deve-se voltar a tomar a característica, devido a que há uma pequena variação na inclinação da zona linear da curva, por degradação do filamento.

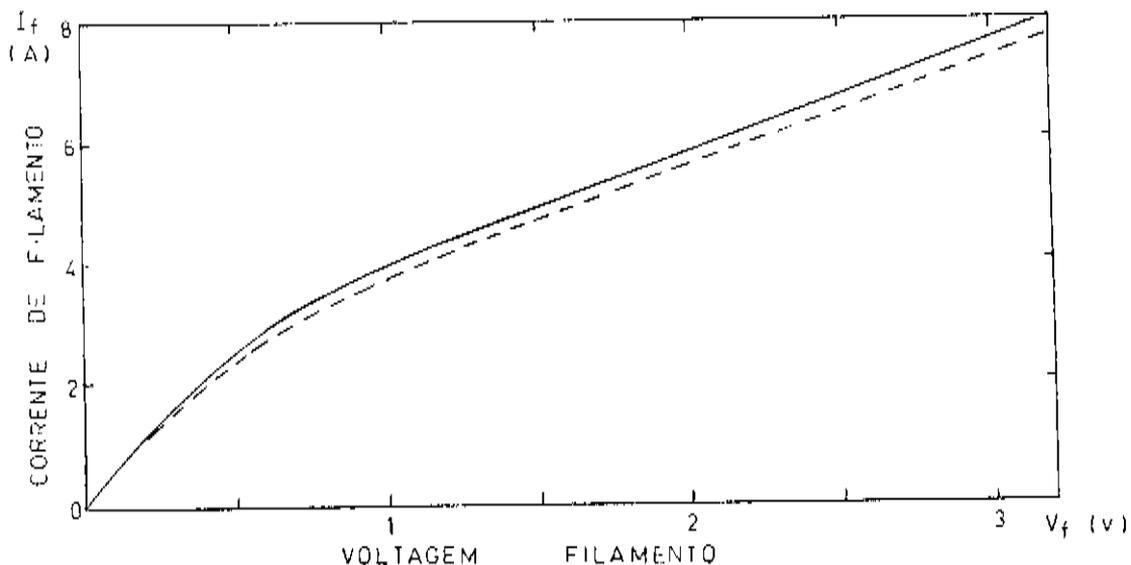


Figura-A9: Corrente de filamento vs. voltagem de filamento. A curva tracejada corresponde à característica I-V depois de que o canhão foi aberto durante um dia.

A posição do filamento é importante para a boa operação do canhão. A distância de separação do filamento relativa à lente L_e pode ser variada. Quando esta separação é pequena, os campos na vizinhança da abertura do eletrodo de extração, resultam em uma lente com grande divergência, e uma fração menor da corrente de emissão pode ser coletada diretamente dentro da abertura do primeiro anodo L_1 [2]. Na Figura-A10 observa-se este efeito para duas posições do filamento com respeito à lente L_e . As duas curvas foram tomadas sob condições de operação do canhão similares.

Um conjunto de curvas típicas de corrente de emissão de elétrons I_e , em função das voltagens de polarização das lentes observam-se na Figura-A11. A forma das curvas é similar para as diferentes configurações com as quais se testou o canhão. Estas curvas correspondem à configuração final com a que o canhão vai ser operado, das quais podemos observar:

- i) A corrente de emissão para $V_s > 200v$ permanece aproximadamente constante para um amplo intervalo de potenciais de aceleração. A corrente I_e pode ser ajustada mudando-se a corrente do filamento I_f

de acordo ao tipo de aplicação.

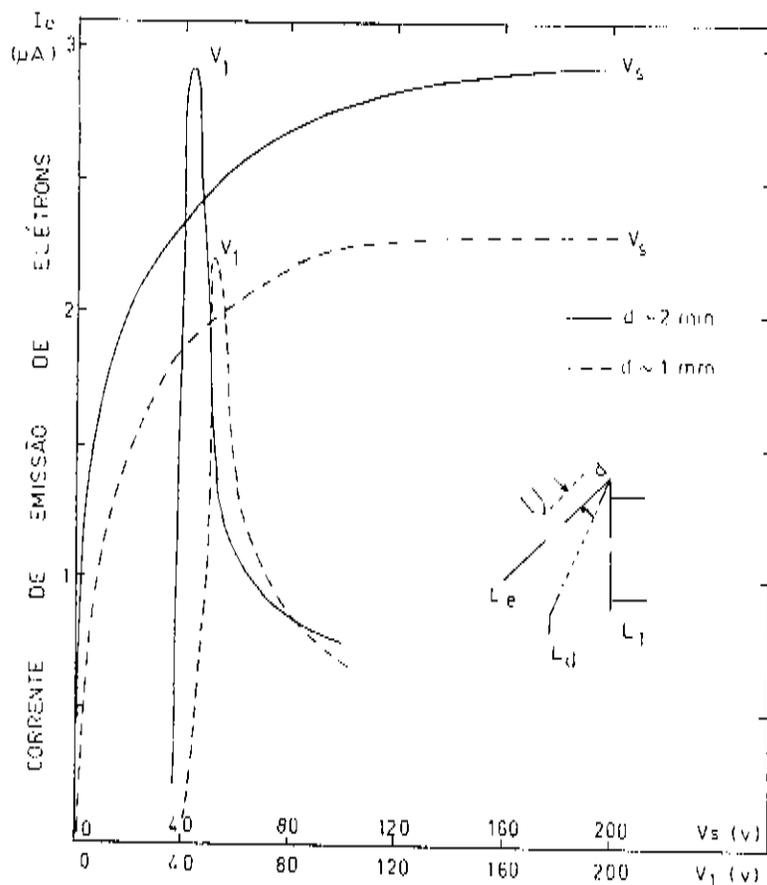


Figura-A10: Dependência da corrente de emissão de elétrons com a posição do filamento com respeito à lente L_e (distância d). V_1 corresponde ao potencial do primeiro anodo e V_s ao potencial na lente defletora. As curvas tracejadas foram tiradas com $I_f = 6,8$ A, $V_d = 76$ V, $V_2 = 1,6$ V. As curvas contínuas com $I_f = 0,8$ A, $V_d = -97,5$ V, e $V_2 = -5,9$ V.

ii). O máximo valor da corrente I_e em função das voltagens de polarização das lentes L_1 (V_1) e L_3 (V_3) são aproximadamente iguais. Por este motivo estas lentes vão ser polarizadas ao mesmo potencial ($V_1 = V_3$ "einsel-lens mode").

iii) A corrente I_e apresenta uma forte dependência com os voltagens V_1 e V_2 , o que os faz ideais para "choppear" o sinal. Já que V_2 têm um intervalo de variação menor (< 15 V), ligamos um gerador de onda

quadrada a este eletrodo (eletrodo de enfoque L2), e desta forma choppear o sinal.

iv) A dependência da corrente I_e com o potencial da lente L_d (Vd) é a menos crítica. Isto têm a vantagem de que as pequenas variações na fonte que fornece este potencial, não afetam sensivelmente a operação do canhão.

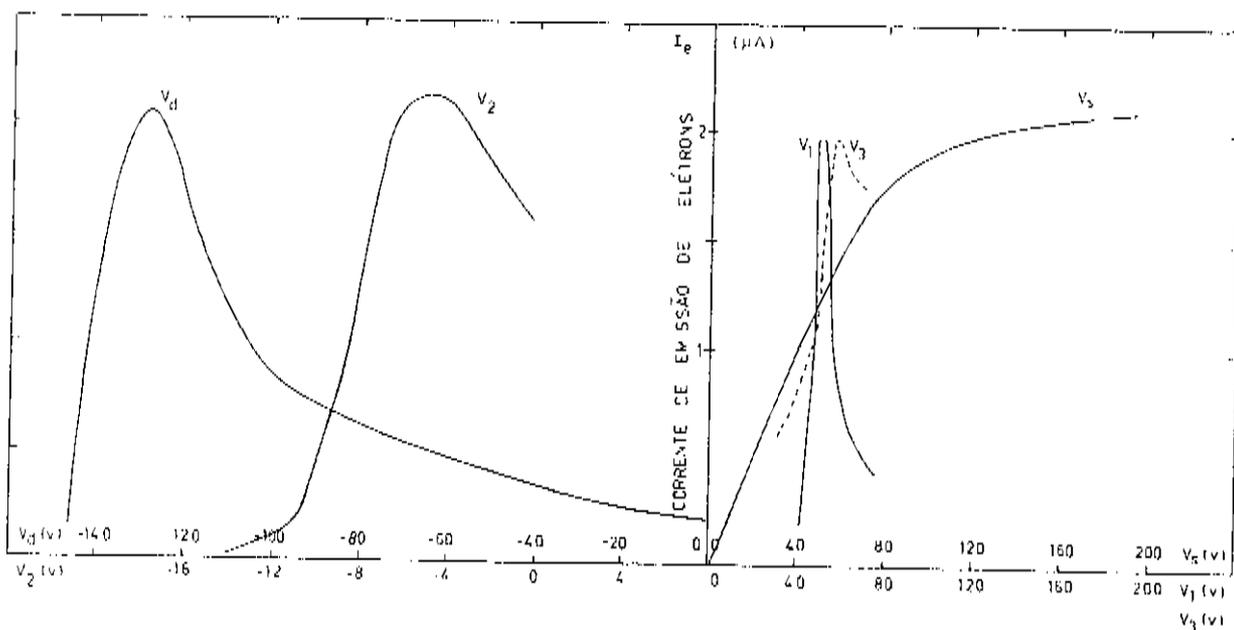


Figura-A11: Corrente de emissão de elétrons em função dos potenciais das lentes. A corrente de filamento $I_f = 0,7$ A. Com: V_d potencial lente deflitora, V_2 - potencial lente enfoque, V_3 - potencial acelerador, V_1 - potencial primeiro anodo, V_3 - potencial lente colimadora.

v) Em geral encontrou-se que é possível a focalização do feixe num diâmetro de aproximadamente 1 mm sobre a amostra. A Tabela IV apresenta um exemplo das condições de operação, para as quais se consegue focalizar o feixe. O caso apresentado corresponde as condições com as quais foram medidas as curvas da Figura-A11. A pressão base foi 9×10^{-6} Torr. Para estas condições, a emissão de CL, à temperatura ambiente, através do substrato de vidro, foi observada em um quarto escuro.

Na Figura-A12 observa-se a dependência de I_e com a corrente do filamento. Esta dependência é bastante crítica para valores de $I_f < 7.1$ A. Pequenas variações em I_f , devido à flutuações na fonte de potência que fornece esta corrente, dá origem a fortes variações na corrente I_e . Por este motivo a mínima I_f deve ser 7.1 A. Para evitar um aquecimento excessivo de toda a estrutura do canhão, não devem ser usadas correntes $I_f > 7.8$ A.

Tabela IV: Condições de operação típicas para o canhão, os potenciais são referidos ao terra. A identificação dos eletrodos corresponde às legendas da Figura-A5.

Eletrodo	Diâmetro	Abertura	Potencial
	(mm)		(V)
L _e	2		V _e =52
L _d	10.5		V _d =-127
L ₁	2		V ₁ =52
L ₂	6.4		V ₂ =-4
L ₃	3.2		V ₃ =58
Potencial amostra			V _s =200
$I_f = 6.8$ A			

Na montagem definitiva do canhão (com a qual se tomaram as curvas da Figura-A11), foi eliminada a lente L4 (ver Figura-A5). Esta lente não estava sendo polarizada devido a que só se dispunham de seis contatos elétricos na placa posterior de teflon, e é necessário mais um para ligar este ao potencial VA que polariza a lente L4. Esta variação na montagem, melhorou o funcionamento do canhão em comparação aos resultados obtidos quando se trabalhava com a lente VA ligada a 0 V, conseguindo-se maiores valores na corrente I_e . Alias, foi eliminada, uma das principais dificuldades na construção do canhão, já que a distância entre as lentes cilíndricas coaxiais L3 e L4 é de aproximadamente 0.2 mm.

A última configuração física consistiu em fazer uma montagem do canhão com o suporte da amostra (ver Figura-A5) que é como se efetuam as medidas de CL, não sendo observadas mudanças nas curvas da Figura-A11. O que pôde ser notado foi a dificuldade em se focalizar o feixe, devido ao fato de que a assimetria do suporte da amostra produz distorções nos campos.

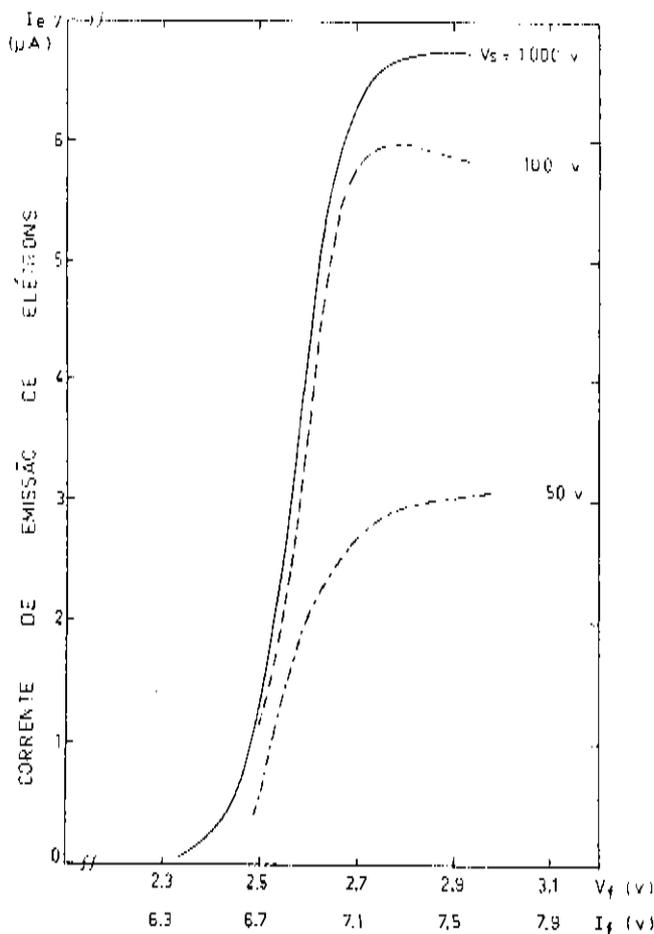


Figura-A12: Dependência da corrente de emissão de elétrons com a corrente de filamento, para diferentes valores do potencial acelerador V_s . As curvas foram tomadas usando os seguintes potenciais de polarização das lentes $V_1=V_3=V_d= 50$ v, $V_d= 197$ v, e $V_2=-8$ v.

Podemos resumir as principais características do canhão como segue:

- i) Facilita a medida da corrente de emissão de elétrons I_e , já que trabalha com baixas voltagens de aceleração. Isto permitirá repetir experimentos sob condições similares.
- ii) A corrente de emissão de elétrons é muito maior ($7 \mu A$), com o que se poderão obter níveis de sinal maiores.
- iii) O tempo de vida do filamento é maior, além de facilitar a troca.

Uma futura reforma do equipamento de CI, consistiria em se construir uma nova estrutura do sistema de vácuo do canhão, na qual o suporte da amostra esteja ligado ao terra para, desta forma, poder resfriar a amostra.

REFERÊNCIAS.

1. A. Zhigarev, "Electron Optics and Electron-beam Devices". MIR Publishers Moscow, 1st ed., Chap. IX (1975).
2. R.N. Lee, Rev. Sci. Instr., 39, 1306 (1968).
3. J.H. Moore, C.C. Davis and M.A. Coplan, "Building Scientific Apparatus", Addison-Wesley Publishing Company, London (1983).
4. O. Klemperer, "Electron Optics", second edition, Cambridge (1953).
5. H.E. Fransworth, Rev. Sci. Instr., 21, 102 (1950).
6. J.A. Simpson, Rev. Sci. Instr., 32, 1283 (1961).