Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida pelo aluno Marcelo Mulato e aprovada pela Comissão julgadora
7 de março de 1994

Estudo das propriedades estruturais e optoeletrônicas de filmes finos de germânio amorfo hidrogenado

Marcelo Mulato

Orientador Prof. Ivan Emílio Chambouleyron

Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin" - Universidade Estadual de Campinas , Unicamp , para obtenção do título de Mestre em Física

fevereiro de 1994

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Dedico este trabalho a meus pais *Nelson* e *Maria de Lourdes* por todo carinho e dedicação e a meu filho *Murilo* pela motivação e alegria.

Agradecimentos

Ao prof. Ivan Chambouleyron pela orientação, incentivo e amizade.

À profa. Iris Torriani pela grande colaboração e amizade.

Aos profs. do Grupo de Conversão Fotovoltáica: Fernando Alvarez, Jorge Cisneros, Leandro Tessler e Francisco Marques pelas discussões e amizade.

Aos amigos e companheiros de trabalho Ricardo Zanatta, Carlos Graeff, Fabio Fajardo, Johnny Vilcarromero, Cristiana Schmidt, Carla Bittencourt, José H. da Silva, Maurício Cantão e Richard Campomanes, pela ajuda, discussões e diversões.

Aos técnicos do laboratório Maria Izabel e Carlos Piacenti.

À Beth e Cláudia pelos trabalhos de secretaria.

Aos colegas e técnicos do laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios-X.

Ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" e ao Instituto de Química - Unicamp, pela utilização de laboratórios e equipamentos.

À FAPESP e ao CNPq pelo auxílio financeiro no decorrer do trabalho.

Aos meus pais por todo seu carinho, companhia, preocupações e dedicação.

A todos aqueles que colaboraram para minha formação como pessoa e como profissional, aos amigos de graduação e de pós-graduação, e a todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram para a execução deste trabalho.

Muito obrigado !

Resumo

Nesse trabalho apresentamos resultados experimentais relacionados com a estrutura de *microvoids* e a hidrogenação de filmes finos de germânio amorfo hidrogenado (a-Ge:H). As amostras foram crescidas por *rf reactive sputtering* (13.56MHz) e foram estudadas como depositadas. Como técnicas de caracterização utilizou-se basicamente espectroscopia de infravermelho e espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS). Este não consiste num trabalho de otimização das propriedades optoeletrônicas de filmes de a-Ge:H, mas sim em uma compreensão da influência e tendências de alguns dos principais parâmetros de deposição (temperatura do substrato Ts, auto polarização dc (Bias) do alvo e razão entre pressão parcial de hidrogênio / pressão total) sobre as propriedades finais do filme fino. Os resultados indicam que a altas temperaturas (Ts>150°C) o crescimento estrutural é função da mobilidade superficial dos *ad-atoms* de germânio e do bombardeio energético com íons de argônio, de acordo com algumas sugestões da literatura. A hidrogenação parece não afetar a fração volumétrica de *voids*. Alguns pontos sobre a análise de dados de SAXS são discutidos, sendo apresentadas possíveis falhas na interpretação dos dados. Um método numérico corretor para cálculo da função de distribuição de partículas espalhadoras é apresentado.

Abstract

In this work experimental data related to micro void structure and hydrogenation of hydrogenated amorphous germanium (a-Ge:H) thin films are presented. The samples were grown by rf reactive sputtering (13.56MHz) and were studied as grown. The main characterization techniques were infrared spectroscopy and small angle X-ray scattering (SAXS). This work is not an effort for optimizing the a-Ge:H optoelectronic quality, but an effort for understanding the main deposition parameters (substrate deposition temperature Ts, target dc (bias) self polarization and the ratio hydrogen partial pressure/ total pressure) influence on the final thin film properties. The results show that at high deposition temperatures (Ts>150°C) the structural grow is a function of the germanium ad-atoms surface mobility and argon ions energetic bombardment, as some works on the literature. The hydrogenation seems not to influence the void volume fraction. We make some comments on the SAXS data analysis. Possible failures or errors in the data analysis and its interpretation are presented. We propose a numerical corrector method to be used with the determination of the scattering particles distribution function.

Índice

I - Introdução 1
Referências 3

II - Sistema de Crescimento

II.1 - Processo Físico de *Sputtering* 5
II.2 - DC *Sputtering* 9
II.3 - RF *Sputtering* 13
II.4 - *Reactive Sputtering* 17
II.5 - Sistema Utilizado 18
Referências 20

III - Técnicas de Caracterização e Resultados

III.1 - Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos
III.1.1 - Origem 21
III.1.2 - Princípio de Babinet 23
III.1.3 - Experimental 24
III.1.4 - Conceito de Raio de Giro 27
III.1.5 - Distribuição de Tamanhos 29
III.1.6 - Invariante 30
III.1.7 - Medidas com Radiação Síncrotron ... 32
III.2 - Espectroscopia de Infravermelho 32
III.3 - Espectroscopia de Visível e Infravermelho Próximo 34
III.4 - Caracterização Elétrica - Condutividade no Escuro em Função da Temperatura 36
III.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) ... 38
Referências 39

IV - Discussão

IV.1 - Resultados de SAXS *vs* Infravermelho 41
IV.2 - Propriedades Optoeletrônicas 45
IV.3 - Bandas de Infravermelho:
wagging vs stretching 52
IV.4 - Bandas de *stretching* em Função dos
Parâmetros de Deposição 54
Referências 56

V - Conclusões 57
Referências 58

Apêndice 1 - Discussão sobre o uso e abuso da lei
de Guinier A1-1
Referências A1-5

Apêndice 2 - Tratamento de sistemas polidispersos A2-1
Referências A2-7

Apêndice 3 - Método Corretor para cálculo de distribuição
de tamanhos a partir de curvas de SAXS de
sistemas polidispersos A3-1
Referências A3-7

I - Introdução

Um dos campos mais fascinantes dentro da física de estado sólido é sem dúvida alguma o representado pelos materiais semicondutores. Estes possuem tanto interesse acadêmico quanto tecnológico e nesse sentido os estudos de propriedades estruturais, ópticas e elétricas são de fundamental importância para a confecção de dispositivos.

Nessa linha de pesquisa, durante os últimos vinte anos, não apenas o material com características cristalinas mas aquele que representa a fase amorfa têm sido extensivamente pesquisados. Embora o material amorfo apresente ligações fracas e/ou distorcidas e até mesmo ligações não satisfeitas, este tornou-se um material promissor do ponto de vista tecnológico a partir da inclusão de hidrogênio.

Um dos principais efeitos da hidrogenação é a redução da densidade de estados dentro do gap de mobilidade, o que torna as características ópticas e elétricas do material amorfo muito similares às do material cristalino.

Deve ser ressaltada a importância do controle do processo de crescimento do filme fino e sua respectiva hidrogenação a fim de controlar-se também as suas características finais. Para esse fim, o estudo das propriedades estruturais, ópticas e elétricas e sua correlação com a variação sistemática dos parâmetros de deposição podem fornecer informações sobre a influência das condições de deposição sobre a qualidade final do material.

Ao longo dos anos, distintas técnicas de deposição (*glow discharge, evaporation, sputtering, ion beam*) e distintos materiais têm sido estudados. Entretanto, uma barreira que ainda existe é a metaestabilidade [1-6], sendo que ainda não existe uma completa definição se este é um problema intrínsico dos semicondutores amorfos ou se pode ser eliminado com melhorias da qualidade do material. Uma das grandes influências na metaestabilidade poderia ser atribuída aos *voids* (regiões sem matéria dentro do filme), os quais influenciam também as propriedades optoeletrônicas e podem tornar-se um sério problema na construção de dispositivos e interfaces.

Resultados de estudos anteriores de espalhamento de raios-X a baixos ângulos - SAXS [7] e espalhamento de nêutrons a baixos ângulos - SANS [8-10] já evidenciaram a existência de uma microestrutura de *voids* em silício amorfo hidrogenado (a-Si:H). Vários outros autores também já

reportaram estudos de SAXS em distintos materiais como a-Si:H [11-15], a-SiC:H [12,16,17] , a-SiGe:H [18-20] e a-Ge:H [21,22].

Nesse trabalho, estivemos pesquisando a influência das condições de deposição sobre as propriedades estruturais, ópticas e elétricas de filmes finos de germânio amorfo hidrogenado (a-Ge:H). As amostras foram estudadas sem tratamentos posteriores, tendo sido depositadas por *rf sputtering*. No segundo capítulo apresenta-se uma breve descrição do processo físico de *sputtering* no que se refere aos fenômenos básicos envolvidos. Faz-se uma pequena descrição de dc *sputtering* para introduzir e facilitar a compreensão de *rf sputtering*. Descreve-se também *reactive sputtering* e as características básicas do sistema e do processo de deposição que foi utilizado. A introdução deste capítulo neste trabalho deve-se ao fato de os resultados finais por nós encontrados estarem intimamente relacionados com as características do processo de deposição.

As amostras passaram por diversas caracterizações sendo: *i) básicas-* espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) e espectroscopia de infravermelho e *ii) complementares-* espectroscopia de visível e infravermelho próximo, condutividade elétrica no escuro em função da temperatura e microscopia eletrônica de varredura (SEM). Uma descrição de cada uma delas é apresentada no terceiro capítulo, sendo que deu-se maior atenção à técnica de SAXS por ser pouco utilizada no caso de semicondutores amorfos. Apresenta-se também de maneira resumida os resultados encontrados.

A obtenção de informação mais relevante dá-se através do cruzamento de resultados de distintas técnicas sendo que assim, apresenta-se um capítulo apenas para discussões (capítulo IV). Estas dividiram-se basicamente em análise estrutural (resultados de SAXS *vs* infravermelho), análise óptica e elétrica e algumas discussões mais detalhadas sobre as bandas de infravermelho.

No capítulo V temos um resumo das conclusões do trabalho. Nossos resultados indicam que a mobilidade superficial dos *ad-atoms* de germânio e a compactação induzida pelo bombardeio iônico da superfície do filme fino durante a deposição são os principais parâmetros que determinam o crescimento estrutural e a existência da estrutura de micro *voids*. A hidrogenação não parece ser a responsável por alterações na fração volumétrica de *voids*.

Alguns pontos que são de fundamental importância não apenas para os resultados do trabalho com germânio amorfo hidrogenado, mas para

qualquer interpretação de resultados de SAXS foram separados em apêndices. Discute-se o uso abusivo da lei de Guinier em regiões e com sistemas cuja resposta final subestima o material em análise (Apêndice I). Realiza-se também a comparação entre dois métodos disponíveis para o cálculo da distribuição de tamanhos das partículas espalhadoras, levantando-se a existência de possíveis artefatos computacionais que podem prejudicar a interpretação final dos resultados (Apêndice II). Por fim propõe-se um método corretor (Apêndice III) para contornar os problemas descritos no Apêndice II.

Referências

[1] E. Bhattacharya and A. H. Mahan , Appl. Phys. Lett. , **52** (19) , 1587 (1988).

[2] R Plättner, E. Günzel, G. Scheinbacher and B. Schröder , Proc. of Int. Meeting on Stability of Amorphous Silicon Materials and Solar Cells , Denver , CO, USA , feb. 1991.

[3] P. V. Santos, C. F. O. Graeff and I. Chambouleyron , J. of Non-Cryst. Solids , **128** , 243 (1991).

[4] S. Guha, J. Yang, S. J. Jones, Y. Chen and D. L. Williamson , Appl. Phys. Lett. , **61** (12) , 1444 (1992).

[5] C. F. O. Graeff, R. Buhleier and M. Stutzmann , Appl. Phys. Lett. , **62** (23) , 3001 (1993).

[6] S. J. Jones, Y. Chen, D. L. Williamson, R. Zedlitz and G. Bauer , Appl. Phys. Lett. , **62** (25) , 3267 (1993).

[7] P. D'Antonio and J. H. Konnert , Phys. Rev. Lett., **43** (16) , 1161 (1979).

[8] T. A. Postol, C. M. Falco, R. T. Kampwirth, I. K. Schuller and W. B. Yelon , Phys. Rev. Lett. , **45** (8) , 648 (1980).

[9] R. Belissent, A. Chenevas-Paule and M. Roth , J. of Non-Cryst Solids , **59 & 60** , 229 (1983).

[10] R. Belissent, A. Chenevas-Paule and M. Roth , Physica **117B & 118B** , 941 (1983).

[11] A. H. Mahan, D. L. Williamson, B. P. Nelson and R. S. Crandall , Phys. Rev. B , **40** (17) , 12024 (1989).

[12] Y. Chen, S. J. Jones, D. L. Williamson, S. Yang, N. Maley and J. R. Abelson , Mat. Res. Soc. Symp. Proc. , **258** , 311 (1992).
[13] D. L. Williamson, A. H. Mahan, B. P. Nelson and R. S. Crandall , J. of Non-Cryst Solids , **114** , 226 (1989).
[14] A. H. Mahan, Y. Chen, D. L. Williamson and G. D. Mooney , J. of Non-Cryst. Solids , **137 & 138** , 65 (1991).
[15] S. J. Jones, Y. Chen, D. L. Willianson, U. Kroll, P. Roca i Cabarrocas , Presented at ICAS15 , Cambridge , UK , to be published in J. of Non-Cryst. Solids.
[16] A. H. Mahan, B. P. Nelson, R. S. Crandall and D. L. Williamson , IEEE Trans. Elec. Devices , **36** (12) , 2859 (1989).
[17] D. L. Williamson, A. H. Mahan, B. P. Nelson and R. S. Crandall, Appl. Phys. Lett. , **55** (8) , 783 (1989).
[18] S. Muramatsu, T. Shimada, H. Kajiyama, K. Azuma, T. Watanabe, T. Kamiyama and K. Suzuki , Jap. J. Appl. Phys. , **28** (7) , L1092 (1989).
[19] S. J. Jones, Y. Chen, D. L. Williamson and G. D. Mooney , Mat. Res. Soc. Symp. Proc. , **258** , 229 (1992).
[20] S. Muramatsu, S. Matsubara, T. Watanabe, T. Shimada, T. Kamiyama and K. Suzuki , J. of Non-Cryst. Solids , **150** , 163 (1992).
[21] M. Mulato, I. L. Torriani and I. Chambouleyron , Presented at ICAS15, Cambridge, UK , J. of Non-Cryst. Solids , **164 - 166** , 155 (1993).
[22] S. J. Jones, private communication.

a-Ge:H Voids.

II - Sistema de Crescimento

II.1 - Processo Físico de *Sputtering*

A técnica de deposição de filmes finos por *sputtering* encontra-se bastante desenvolvida e mostra-se muito versátil na obtenção de filmes intrínsecos e ligas. Existem muitos sistemas comerciais disponíveis os quais permitem a obtenção de filmes em grandes áreas de substrato.

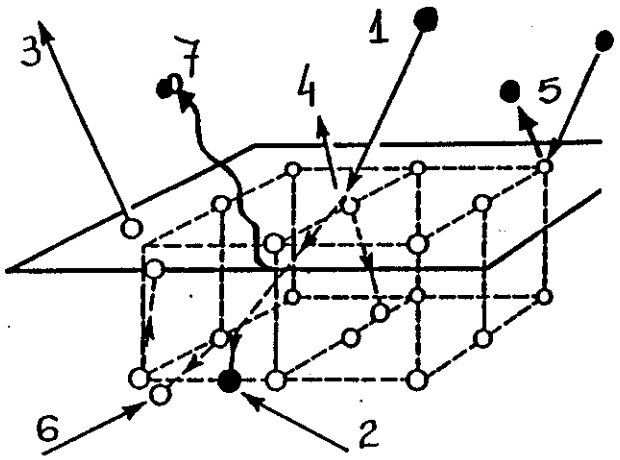
Sputtering nada mais é que o processo pelo qual material de um alvo é removido predominantemente na forma atômica devido ao bombardeamento de átomos e/ou íons energéticos de um gás. Uma das formas mais convenientes de obter-se esses átomos e/ou íons energéticos é através da aceleração dos íons num campo elétrico. O material que é 'sputerado' do alvo irá então condensar-se na superfície do substrato formando um filme fino. Para a deposição de filme fino os efeitos que ocorrem no substrato são importantíssimos, mas o sputtering do alvo e o transporte dos átomos até o substrato devem ser analisados primeiro.

Quando os íons energéticos de um gás inerte (geralmente argônio) atingem um alvo, estes podem desencadear uma série de processos (figura 1). Geralmente os íons sofrem uma série de colisões com os átomos do alvo de modo que na transferência de momento e energia os átomos do alvo são deslocados de suas posições de equilíbrio na rede. Um número (S) de átomos acabam ganhando uma quantidade de energia maior que a sua energia de ligação e são ejetados do alvo. Uma vez que esse é um processo estatístico (S) pode ser menor que a unidade.

Podemos ter ainda a ejeção de uma quantidade (e) de elétrons, a qual é usualmente menor que um. Alguns íons energéticos após transferirem energia aos átomos do alvo podem acabar aprisionados ou implantados (isso corresponde a uma pouca porcentagem dos íons incidentes) sendo que através de um segundo processo de colisão devido a outro átomo eles podem ser 'sputerados' posteriormente.

Há que se dizer ainda que alguns íons incidentes são refletidos pelo alvo com uma quantidade significante de energia. Essas partículas refletidas são neutras de modo que são refletidas como átomos e não íons. A quantidade de partículas refletidas é uma função inversa da energia primária de bombardeamento devido ao fato desse efeito ser competitivo com a

implantação iônica. Devemos observar que essas partículas representam uma fonte de bombardeamento do substrato durante a deposição do filme [1].



1. íon energético incidente
2. íon implantado
3. átomo 'sputerado'
4. elétron secundário do alvo
5. íon refletido
6. átomo deslocado na rede
7. desorção de gases

Figura 1. - Processos que ocorrem no alvo durante *sputtering*.

Devemos falar ainda sobre a desorção de gases devido ao *sputtering*. Essa ocorre mesmo para alvos de materiais de alta densidade. Inicialmente, as camadas de gás que estão adsorvidas na superfície são 'sputeradas' e então, dependendo da natureza do material do alvo, gases adsorvidos quimicamente, gases oclusos (aprisionados) e gases gerados pela decomposição de compostos do material do alvo são liberados nessa ordem [2] [3] [4] [5]. Em função da natureza do gás liberado podemos ter influências não apenas na taxa de deposição do filme desejado, assim como podemos vir a ter influência nas suas propriedades. Não podemos deixar de salientar então a importância da pureza, qualidade e limpeza do alvo a ser utilizado.

Por fim temos que lembrar ainda que o processo de sputtering pode, por si só, provocar a emissão de radiação [6] [7]:

i) tanto radiação ultravioleta como visível são emitidas, uma vez que os átomos de metais e/ou semicondutores que são arrancados do alvo estão em um estado excitado ou ionizado, de modo que as suas transições eletrônicas provocam a emissão de fótons;

ii) raios-X característicos do material alvo são emitidos e podem danificar substratos que apresentem sensibilidade superficial.

O número de átomos ejetados da superfície de um alvo por íon incidente recebe a denominação de *sputter yield* (S). Este é sem a menor dúvida o parâmetro mais fundamental no processo de *sputtering*. Para cada material temos a necessidade de um mínimo de energia incidente para arrancarmos um átomo; esta energia é conhecida como energia de limiar (*threshold yield*) e é próxima a 15 a 20 eV no caso do silício. O valor de (S) depende dos detalhes de transferência de momento entre os átomos incidentes e os átomos do alvo. Na faixa de energia de interesse prático para o processo de sputtering (10 - 5000 eV) o *yield* aumenta com um aumento da energia, massa e preenchimento da camada ***d*** do íon incidente [8] [9]. (S) inicialmente cresce acentuadamente com a energia do íon incidente, quando temos uma diminuição da fração de íons refletidos. A energias mais altas, a quantidade que é dissipada no alvo passa a compreender um maior volume de modo que a energia transferida às camadas superficiais permanece virtualmente constante. A energias muito elevadas o *sputter yield* pode até mesmo sofrer uma diminuição devido à predominância da implantação iônica.

O *sputter yield* determina a taxa de erosão dos alvos e largamente (mas não completamente) determina a taxa de deposição dos filmes finos. Todos os dados publicados e relacionados ao *sputter yield* devem ser utilizados com muito cuidado : *i)* o *yield* de um material A numa matriz A+B é diferente do *yield* do material A na matriz A; *ii)* quando é fornecido o *yield* de um composto, geralmente nada é dito sobre as reações de dissociação.

Até o presente momento, ao falarmos sobre *sputter yield* referíamo-nos a incidência normal à superfície do alvo. Entretanto um importante parâmetro em (S) consiste no ângulo de incidência dos íons [10]. O aumento do *yield* com o ângulo de incidência (medido a partir da normal) é devido ao fato que os íons viajam a mesma distância dentro do alvo antes de perderem a sua energia cinética, mas com a incidência oblíqua a sua ação fica confinada a regiões próximas à superfície. Desse modo os átomos superficiais do alvo recebem mais energia e têm um aumento na sua probabilidade de ser 'sputerado'.

Apesar disso, quando a incidência torna-se demasiadamente oblíqua temos uma diminuição do *yield* devido à influência da rugosidade da superfície do alvo e maior probabilidade de reflexão dos íons. A rugosidade da superfície do alvo exerce influência no *yield* mesmo em incidência normal pois os átomos 'sputerados' podem não ser capazes de

deixar a superfície e acabar religados em elevações vizinhas. O ângulo de máximo sputter yield depende do alvo e do íon, mas geralmente encontra-se entre 45 e 75 graus.

Levando-se em consideração a direção de saída dos átomos 'sputerados' , temos que lembrar que temos uma distribuição angular em relação à normal do alvo. Em geral o número de átomos ejetados numa certa direção é proporcional ao cosseno do ângulo em relação à normal. Assim, um átomo ejetado com uma certa energia tem uma maior probabilidade de romper a energia de ligação superficial se for ejetado ao longo da normal [11]. Em alguns casos especiais, os átomos 'sputterados' podem ter uma distribuição espacial diferente. Caso o alvo seja um cristal simples ou um policristal orientado, os átomos podem ser preferencialmente ejetados ao longo de planos cristalinos. No caso de um bombardeio por feixe iônico (a um certo ângulo) de uma superfície lisa, a distribuição de cosseno pode ser deformada, deslocando-se da normal devido ao momento dos íons, mas ela retornará ao caso usual tão logo a superfície torne-se rugosa [12].

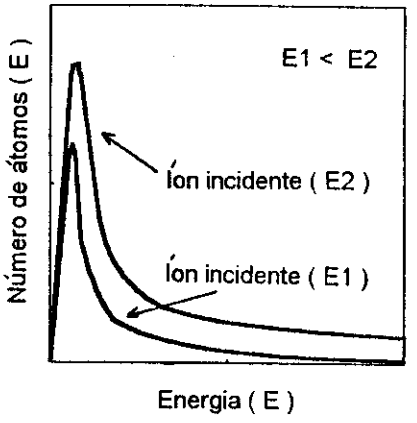


Figura 2 - Distribuição em energia dos átomos 'sputerados'. Curvas em função da energia do íon incidente , sendo E1 < E2.

Os átomos que são 'sputerados' do alvo apresentam ainda uma distribuição em energia. Esta é assimétrica com o máximo localizado a baixas energias (geralmente < 10 eV), mas com uma cauda bastante larga como pode ser visto na figura 2. Vemos que à medida que a energia do íon incidente aumenta, essa cauda estende-se a maiores valores de energia e a energia média por átomo também aumenta. A importância desse

conhecimento para aplicações práticas é a influência da energia média dos átomos 'sputerados' no processo de nucleação e crescimento de filmes finos, em particular na questão de 'resputering' do material depositado.

II.2 - DC *Sputtering*

Até o presente momento estivemos descrevendo os fenômenos envolvidos no bombardeamento do alvo por íons energéticos. Passaremos agora a descrever como geralmente podemos produzir esses íons. Nesse sentido, a descrição de DC *Sputtering* faz-se interessante : *i)* para facilitar a compreensão de RF *Sputtering*; *ii)* por ter sido a base dos estudos iniciais sobre deposição por *sputtering*.

Uma das fontes de íons mais convenientes para *sputtering* consegue-se através de descargas elétricas em um gás, o que proporciona um plasma. Entretanto, este afeta as partículas que porventura vierem a ser ejetadas do alvo e também influencia o crescimento do filme fino no substrato.

Um sistema de DC *Sputtering* é basicamente composto de dois eletrodos paralelos entre os quais temos uma atmosfera de um gás inerte. Um dos eletrodos (catodo) é conectado a um potencial negativo (em torno de -5kV) enquanto o outro (anodo) é mantido aterrado. Os eletrodos estão numa câmara de vácuo que pode ser bombeada até pressões razoáveis antes de se estabelecer o fluxo de gás (o qual é usualmente argônio) que irá determinar a pressão de trabalho. Podemos ter ainda controladores e/ou monitores de temperatura para os eletrodos, analisador de gás residual (RGA), e outros equipamentos que sejam interessantes.

Vejamos como é gerado o plasma quando temos um gás em baixa pressão e uma fonte DC de alta impedância (figura 3).

No início, quando aplicamos uma certa tensão nos eletrodos, temos um fluxo muito baixo de corrente a qual é devida à presença de um número pequeno de íons e elétrons provenientes de várias fontes (colisões, radiação cósmica, etc). Com o aumento da tensão a corrente permanece praticamente constante uma vez que todas as cargas disponíveis já encontram-se em movimento. Progressivamente, quando fornecemos energia suficiente às particulas carregadas, estas tornam-se capazes de

produzir mais partículas carregadas devido a colisões com outras moléculas do gás e/ou com os eletrodos (emissão secundária de elétrons).

Na medida em que mais carga é gerada temos um aumento significativo na corrente, enquanto a tensão permanece limitada pela impedância de saída da fonte de alimentação (região conhecida como descarga de Townsend). Eventualmente ocorrerá uma avalanche: íons que atingem o catodo emitem elétrons secundários que por sua vez, após colidirem com átomos neutros do gás irão formar novos íons. Esses íons atingem então o catodo gerando novos elétrons secundários que produzirão novos íons e assim por diante. Quando o número de elétrons que gerarmos for suficiente para a produção de um certo número de íons, que por sua vez produza o mesmo número de elétrons inicial, teremos uma descarga auto-sustentada. Nesse ponto o gás já constitui um plasma sendo que a voltagem diminui e a corrente tem um acréscimo bruto sendo essa fase conhecida como descarga normal ou brilho normal.

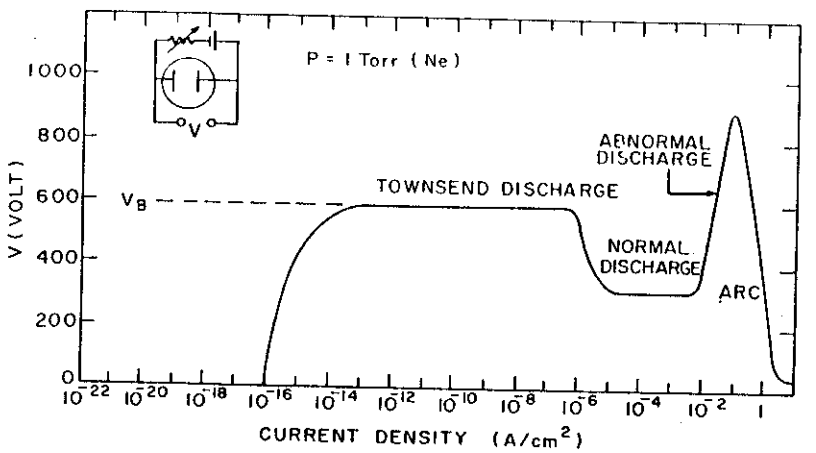


Figura 3 - Formação de uma descarga DC.

Inicialmente o bombardeamento do catodo pelos íons não é uniforme mas encontra-se concentrado próximo às bordas ou em irregularidades superficiais do alvo. À medida em que fornecemos uma maior tensão, o bombardeamento aumenta e passa então a cobrir toda a superfície do alvo até atingirmos uma densidade de corrente uniforme. Após este estágio, um aumento na tensão ocasiona um aumento linear na

densidade de corrente da descarga. Essa região é conhecida como descarga anômala ou anormal e representa a região de trabalho em *sputtering*.

Entretanto há ainda um comentário a ser feito: se o catodo não for resfriado durante o processo e permitirmos que a densidade de corrente atinja valores próximos a 0.1 A/cm^2 , haverá a emissão de elétrons pelo processo termoiônico adicionais aos elétrons secundários, o que provocaria uma nova avalanche (pois a impedância de saída da fonte de alimentação limita a tensão).

Um ponto muito importante para a formação de descarga anômala diz respeito ao valor da voltagem de 'breakdown' (Vb na figura 3). Isso devido ao fato dessa voltagem ser função do livre caminho médio dos elétrons secundários e da separação entre eletrodos. Mais claramente, se a pressão do gás ou a separação entre eletrodos for muito pequena, os elétrons secundários não terão chance de realizar o número de colisões necessárias para a formação de novos íons antes de atingirem o anodo. Por outro lado, se a pressão do gás ou a separação entre eletrodos for muito grande, os íons perderão grande parte de sua energia em colisões inelásticas e quando atingirem o catodo não serão capazes de produzir o número de elétrons secundários necessário. Esta é qualitativamente a lei de Paschen. Assim, na prática, em configurações onde tivermos os eletrodos muito próximos pode ser necessário um aumento momentâneo da pressão do gás para iniciarmos a descarga.

Admitindo-se a existência de uma descarga anômala torna-se interessante agora analisarmos o comportamento desta em função da posição ao longo da separação entre eletrodos. Na figura 4 vemos basicamente três regiões distintas:

i) região escura - os elétrons secundários são repelidos pelo catodo com altas velocidades e começam a realizar colisões com os átomos neutros do gás a uma distância que corresponde ao seu livre caminho médio. Isso cria uma região escura bem definida e devido à diferença em mobilidade entre os elétrons e os íons, esta é constituída predominantemente por íons. É importante lembrar que em suas colisões os elétrons perdem rapidamente sua energia, sendo que assim praticamente toda a diferença de potencial aplicada irá localizar-se na região escura.

ii) região luminosa (*negative glow*) - região que corresponde ao plasma, sendo um condutor perfeito e que permanece praticamente a um potencial constante.

iii) banho de íons (*ion sheath*) - região que separa o plasma do anodo, sendo muito estreita e praticamente não observável.

Há que se fazer ainda um comentário a respeito da blindagem que ocasiona uma região escura em locais do alvo que não devem ser 'sputerados' (geralmente suas laterais ou qualquer outra parte do sistema que esteja a um potencial negativo). O *sputter yield* para os elétrons secundários é aproximadamente 0.1 para bombardeamento com íons de Ar num alvo metálico. Desse modo aproximadamente 10 íons devem atingir o alvo para a ejeção de um elétron secundário o qual por sua vez deve ser capaz de, através de colisões, produzir dez novos íons a fim de manter-se a descarga em equilíbrio.

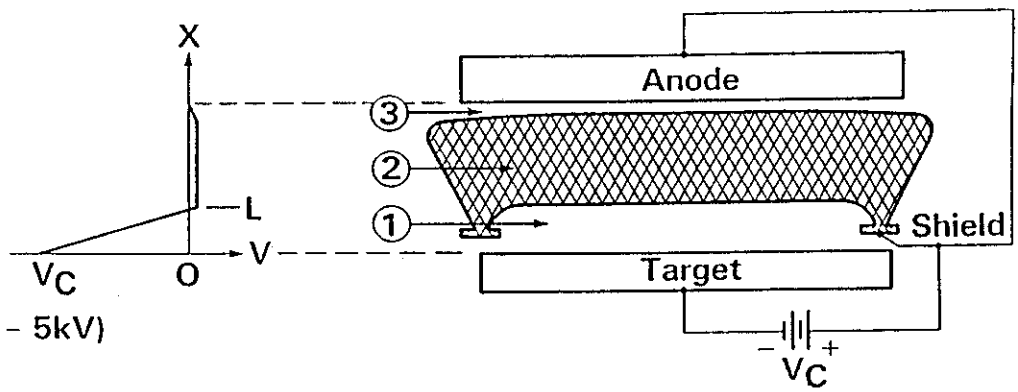


Figura 4 - Gradiente de tensão ao longo da separação entre eletrodos.
1 - *Dark space*; 2 - *Negative glow*; 3 - *Ion sheath*.

Os elétrons devem atravessar todo o gradiente de tensão (*dark space* ou região escura L) . À medida em que diminuímos a pressão de Ar o livre caminho médio dos elétrons l(e) e a região escura L aumentam. Caso L seja maior que a separação entre eletrodos não teremos mais descarga uma vez que um elétron ejetado do alvo não será capaz de gerar o número de íons necessário antes de colidir com o anodo. Assim, para protegermos regiões do alvo que não devem ser 'sputeradas' utilizamo-nos de um eletrodo aterrado (ou seja, mesma voltagem do anodo do substrato) o qual é colocado tão próximo ao catodo que o menor valor de L usado em qualquer pressão de trabalho será sempre maior que esta separação. Logo, não poderemos ter plasma nessa região e não haverá íons para 'sputerar' essas

superfícies do alvo. Em geral essa separação entre catodo e blindagem é da ordem de poucos milímetros.

O sistema de DC Sputtering apresenta, apesar de sua utilidade, algumas limitações que são principalmente:

i) baixa taxa de deposição devido à baixa densidade de corrente iônica;

ii) aquecimento do substrato devido ao bombardeamento eletrônico de grandes energias;

iii) baixa eficiência, apenas 1% da potência empregada é convertida na ejeção de partículas do alvo [13] sendo a maior parte dissipada em colisões e perdas térmicas;

iv) necessidade de pressões de trabalho superiores a $2 .10^{-2}$ mbar (2Pa) para termos descarga, ou seja, espaço da região escura menor que a separação entre eletrodos;

v) apenas pode ser aplicada com alvos condutores.

II.3 - RF *Sputtering*

Muitas vezes quando realizamos uma deposição por *sputtering* ou *etching* por plasma, desejamos utilizar um eletrodo alvo que seja um material eletricamente isolante. No entanto se utilizarmos um eletrodo isolante numa descarga DC a superfície desse eletrodo irá carregar-se e o fluxo de íons e elétrons para a superfície tornar-se-á igual, independentemente do potencial aplicado.

Vejamos o problema de forma mais clara e também a solução, seguindo os vários passos que resultam quando usamos um alvo isolante como catodo de um sistema de descarga DC. Num circuito equivalente, tanto o alvo quanto o plasma podem ser vistos como condensadores. Por definição devemos lembrar que capacitância é a quantidade de carga armazenada dividida pela diferença de potencial ao longo das placas do condensador. Temos inicialmente os dois capacitores descarregados com voltagem nula ao longo de suas placas. Uma vez que carga Q é proporcional à tensão V, e ainda mais, a mudança de carga é contínua no tempo $Q=\int i\, dt$, então a voltagem ao longo do condensador não pode ser alterada instantaneamente. Isso significa que as duas faces do alvo irão simultaneamente atingir o valor do potencial negativo da fonte externa quando a chave do circuito for ligada (início da descarga). Nesse momento

o alvo começará a ser bombardeado por íons positivos e começará a carregar-se posifivamente (não devido à coleção de íons mas devido à perda de elétrons quando os íons são neutralizados na superfície). Assim o potencial da superfície exposta irá para zero, sendo a descarga terminada tão logo a voltagem seja inferior ao limite de sustentamento.

Para lidarmos com esse tipo de problema temos de lançar mão de uma descarga AC de modo que a carga positiva acumulada na superfície durante uma metade do ciclo seja neutralizada pelo bombardeamento eletrônico durante a outra metade do ciclo. Baixas freqüências (60Hz) não são eficientes devido ao fato de o tempo necessário para o condensador carregar-se ser muito menor que o período da fonte AC, sendo que na maior parte do tempo de trabalho a descarga estaria desligada. Na prática, para mantermos uma descarga quase contínua é necessário utilizar-se freqüências superiores a 100kHz.

De acordo com a idéia sugerida acima, podemos ser induzidos a pensar que o bombardeio iônico do alvo poderia ocorrer no máximo durante metade de um ciclo. Entretanto, devido à superioridade em mobilidade dos elétrons em relação aos íons, temos a possibilidade de obter um bombardeamento iônico quase contínuo se utilizarmos freqüências elevadas o bastante.

Utilizamos o circuito de descarga visto na figura 5 onde C é a capacitância do alvo isolante ou um capacitor externo no caso de um alvo condutor.

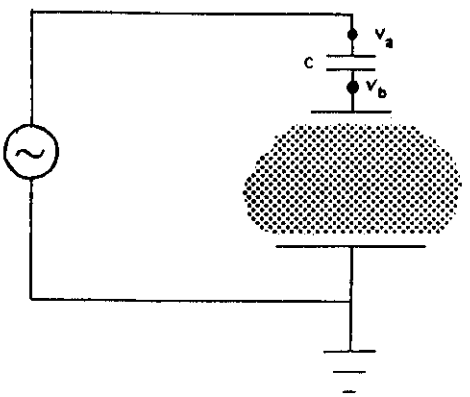


Figura 5 - Esquema de um circuito de descarga de alta freqüência.

Chamamos Va a voltagem AC externa aplicada e Vb a voltagem na superfície do alvo. Vamos aplicar uma onda AC quadrada ao sistema, cuja amplitude pico a pico seria equivalente a 2kV; assim Va tem a forma da figura 6a.

Inicialmente o condensador encontra-se descarregado, logo quando Va torna-se -1kV em t=0 temos Vb assumindo o mesmo valor que Va (a tensão sobre o condensador não pode ser variada instantaneamente). Como vimos a descarga é iniciada, o alvo é bombardeado por íons positivos e começa a tornar-se positivamente carregado tendendo Vb a zero. Se a freqüência externa for alta o suficiente (≈1MHz), então Vb não terá condições de variar muito até o fim da primeira metade de ciclo; vamos assumir que Vb tenha chegado a -800V.

Nesse momento Va tem um aumento de 2kV e da mesma forma Vb, que nesse caso passa a valer 1200V. O alvo que encontra-se carregado positivamente, passa a ser bombardeado largamente por elétrons levando Vb a decrescer para zero mais rapidamente que no caso de bombardeamento iônico. Esse é um exemplo da corrente eletrônica ser superior que a iônica quando numa mesma diferença de potencial.

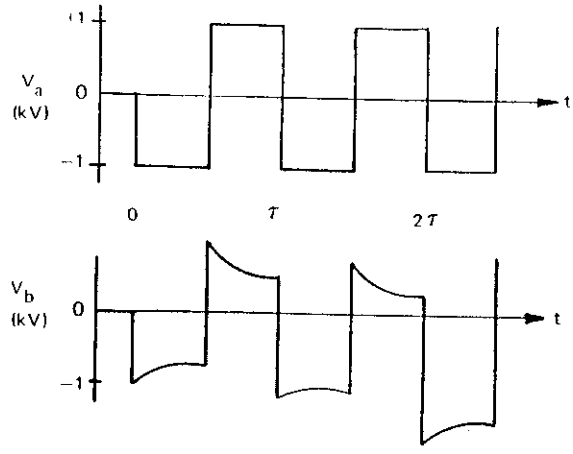


Figura 6 - Voltagem AC externa aplicada (Va) e voltagem na superfície do alvo (Vb).

Vamos assumir que Vb tenha diminuído a 100V ao final do primeiro ciclo e agora Va muda novamente para -1kV, então Vb passa a -1900V e começa a tender a zero. No entanto, como a corrente iônica é pequena, Vb não diminuirá expressivamente antes que mudemos de ciclo novamente. Após alguns ciclos, a forma de onda da voltagem Vb tornar-se-á repetitiva, estacionária e deslocada (desconsiderando-se pequenas distorções) na direção de valores negativos. O efeito resultante é o bombardeamento iônico de alta energia do alvo alternando com bombardeamento eletrônico de baixa energia. O valor médio de Vb (cuja forma de onda está deslocada a valores negativos) é conhecido como *dc offset voltage*. Isso quer dizer que o alvo adquiriu uma auto-polarização, que terá um valor aproximadamente igual à metade da tensão pico a pico aplicada externamente.

Consideramos agora a utilização de dois eletrodos iguais (isolantes). Na medida em que mudarmos a fase da radiofreqüência cada eletrodo será negativo a cada vez. Lembrando a diferença de mobilidade entre elétrons e íons, sabemos que os eletrodos serão negativos em relação ao plasma durante quase todo o ciclo de RF. Teremos uma voltagem média em cada eletrodo quase igual à amplitude da fonte de excitação externa. Os íons respondem a essa voltagem e os dois eletrodos são 'sputerados'. Teremos duas regiões escuras idênticas (como a do caso DC) correspondendo a um arranjo de dois capacitores em série, os quais funcionam como um divisor de tensão (figura 7).

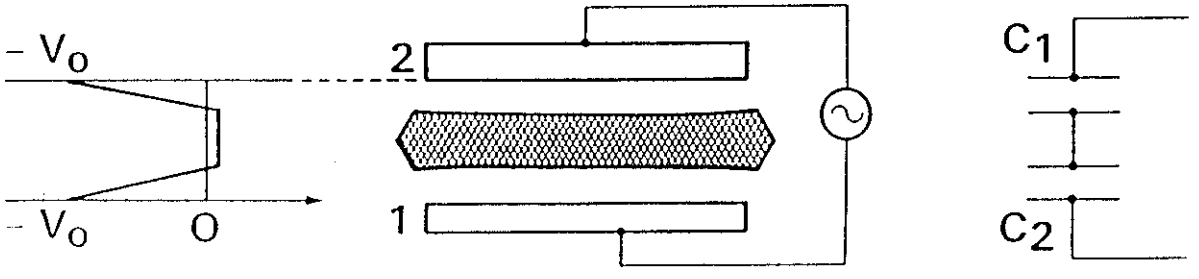


Figura 7 - Esquema de descarga rf quando utiliza-se dois eletrodos iguais (isolantes).

Como desejamos que apenas um eletrodo funcione como alvo, temos que introduzir assimetria no sistema. Ao aumentarmos a capacitância

de um eletrodo (aumentando a sua área) estamos diminuindo a tensão sobre ele devido ao efeito de divisão de tensão, pois $V1 / V2 = k (A2/A1)^4$. Entretanto o eletrodo correspondente aos substratos ainda será bombardeado por íons uma vez que terá uma pequena tensão V2.

Os detalhes da geometria do sistema são muito importantes. A área do eletrodo que corresponde aos substratos usualmente envolve as paredes da câmara do sistema de deposição. Quanto maior for a razão das áreas menor será o bombardeio do substrato por íons energéticos (o que jamais será nulo, pois sempre temos um potencial V2 negativo em relação ao plasma).

Temos alguns problemas no uso de RF *Sputtering* que merecem atenção: o primeiro diz respeito ao fato de termos a possibilidade de perda de potência da fonte de RF devido a um imperfeito casamento de impedância entre os 50 ohms de saída da fonte e a impedância do plasma. Embora o sistema RF permita-nos trabalhar com alvos não condutores, ele é mais complexo que o sistema DC e implica entre outras coisas no bombardeamento de íons energéticos no substrato além de ser mais caro e ter a necessidade de evitar-se fuga de RF (o que é automático nos sistemas comerciais).

Um último ponto a ser levantado diz respeito à baixa condutividade térmica geralmente apresentada pelos alvos não condutores elétricos. Isso pode limitar a potência do sistema de *sputtering* a fim de manter-se o alvo numa determinada temperatura.

II.4 - *Reactive Sputtering*

Muitas vezes deseja-se obter um filme final cuja composição não seja a intrínseca que origina apenas da composição do alvo utilizado. Em alguns casos podemos adicionar intencionalmente um gás reativo na câmara de deposição; este processo recebe o nome de *sputtering* reativo. Existem vários trabalhos disponíveis na literatura [14] [15] e no geral podemos dividir *sputtering* reativo em duas formas:

i) na primeira versão, o alvo é formado por um material puro (metal, liga, semicondutor) o qual desejamos sintetizar num composto final com a adição de um gás reativo na câmara de deposição. Assim na câmara teremos basicamente uma atmosfera dada pela mistura gás reativo+gás inerte.

ii) o segundo tipo é dado por um alvo que quando 'sputerado' decompõe-se quimicamente resultando num filme deficiente em um ou mais constituintes do alvo. Nesse caso, podemos adicionar um gás reativo para compensar essa falta de um certo material.

Um grande número de gases reativos tem sido utilizado (entre eles O_2 , oxidos, nitretos, sulfetos, etc) sendo de grande importância os problemas relacionados a segurança na sua manipulação.

Uma das questões centrais diz respeito à região onde o composto é sintetizado (no alvo, no substrato ou no plasma). Reações no plasma são descartadas pelo mesmo motivo que os íons não são neutralizados. O calor liberado na reação química não pode ser dissipado numa colisão de dois corpos. Assim a simultânea conservação de energia e momento implica que a reação ocorre numa superfície - ou a do substrato ou a do alvo.

No geral, se tivermos uma baixa pressão parcial do gás reativo e alta taxa de *sputtering* do alvo, aceita-se que virtualmente a síntese de compostos ocorre na superfície do substrato. Entretanto, se a pressão parcial do gás reativo for muito elevada e/ou a taxa de *sputtering* muito diminuída, atinge-se um limiar onde a taxa de formação de compostos na superfície do alvo supera a taxa de remoção dos mesmos.

II.5 - Sistema Utilizado

O equipamento utilizado para a deposição dos filmes finos foi o modelo comercial Z400 da Leybold-Heraeus. Antes de cada deposição o sistema era bombeado por um conjunto de bomba turbo molecular + rotativa até uma pressão final de 1×10^{-6} mbar. A análise de gases residuais era realizada através de um espectrômetro de massa EQ80F - Edwards. A atmosfera de deposição era basicamente Ar + H_2. Após o ajuste da pressão parcial (fluxo) de H_2 desejada, a pressão parcial de Ar era então ajustada até termos uma pressão total de deposição igual a 14.7×10^{-3} mbar. Esta era monitorada com o auxílio de um medidor de pressão absoluta do tipo Baratron MKS modelo 390, acoplado a um controlador de pressão que permite a manutenção de uma pressão constante no interior da câmara de deposição.

A temperatura do substrato era controlada por um controlador automático modelo Indic 50 - Roberishaw (entre temperatura ambiente e 400°C , com precisão de 5°C) e monitorada por um termopar de chromel/alumel. O alvo utilizado era um disco de germânio (3") com 99.999% de pureza. A limpeza dos substratos era realizada com tricloroetileno, solução de HF, acetona e água deionizada, mais aquecimento e ultrassom [16]. Antes de cada deposição realizou-se por 5 minutos um pre-*sputtering* do alvo para limpeza de sua superfície.

Amostra	T (°C)	Bias (V)	P_{H2} / P_{Total} (%)
T1	75	640	9.5
T2	120	640	9.5
T3	220	640	9.5
T4	340	640	9.5
T5	220	640	0
B1	180	440	14
B2	180	640	14
B3	180	840	14
B4	180	1040	14
B5	180	1240	14
F1	180	640	1.2
F2	180	640	7.0
F3	180	640	13.9
F4	180	640	21.8
F5	180	640	33.4

Tabela 1 - Descrição das características de deposição das principais amostras. Apresenta-se : denominação, temperatura de deposição (T), autopolarização dc do alvo (Bias), e razão entre pressão parcial de hidrogênio e pressão total (P_{H2} / P_{Total}).

As amostras foram depositadas em função de três dos principais parâmetros de deposição que influenciam a qualidade (optoeletrônica e estrutural) do filme fino resultante:

i) temperatura de substrato - corresponde a uma série onde Ts variou entre 75 e 340°C;

ii) auto polarização dc do alvo (bias) - corresponde a uma série onde o bias foi variado entre 440 e 1240 V;

iii) razão entre a pressão parcial de hidrogênio e a pressão total de deposição - corresponde a uma série onde P_{H2} / P_{total} variou entre 1.2 e 33.4 %.

As principais características de deposição das distintas amostras podem ser vistas na tabela I.

Referências

[1] Y. Shintani, K. Nakanishi, T. Takawaki and O. Tada, Jpn. J. Appl. Phys. , **14** , 1875 (1975).

[2] E. Brown and J. H. Leck, Br. J. Appl. Phys., **6** , 161 (1955).

[3] K. Erents and G. Carter, J. Phys. D **2** , 435 (1969).

[4] K. Erents and G. Carter, J. Phys. D **2** , 711 (1969).

[5] H. F. Winters and P. Sigmund, J. Appl. Phys. **45** , 4760 (1974).

[6] J. L. Vossen and W. Kern, "Thin Film Processes" , Academic Press (1978).

[7] J. I. Pankove, "Semiconductors and Semimetals " , **21** Part. A Academic Press (1984).

[8] O. Almen and G. Bruce, Nucl. Instrum. Methods, **11** , 257 (1961).

[9] O. Almen and G. Bruce, Nucl. Instrum. Methods, **11** , 279 (1961).

[10] L. I. Maissel and R. Glang, "Handbook of Thin Film Technology", McGraw Hill (1970).

[11] Y. Matsuda, Y. Yamamura, Y. Ueda, K. Uchino, K. Muraoka, M. Maeda and M. Akazaki, Jap. J. Appl. Phys., **25** (1) , 8 (1986).

[12] G. K. Wehner and D. Rosenberg, J. Appl. Phys., **31** , 177 (1960).

[13] M. J. Thompson, "The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I" , ed. J.D.Joanopoulos and G.Lucovsky, Springer-Verlag (1984).

[14] F. Shinoki and A. Itoh, J. Appl. Phys., **46** , 3381 (1975).

[15] L. F. Donaghey and K. G. Geraghty, Thin Solid Films, **38** , 271 (1976).

[16] A. R. Zanatta, Tese de Mestrado, IFGW, Unicamp.

III - Técnicas de Caracterização e Resultados

III.1 - Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos (SAXS) [1,2]

III.1.1 - Origem

A relação fundamental que descreve a difração de raios-X por cristais $\lambda = 2\ d \sin\theta$, mostra que o ângulo de difração θ varia inversamente com a separação dos planos da rede de difração. Em cristais ordinários, particularmente aqueles de matéria inorgânica , a maioria dos espaçamentos de rede são da mesma ordem de magnitude do comprimento de onda do raio-X empregado, de modo que os ângulos θ são normalmente grandes. Essa condição teve importantes conseqüências tanto na descoberta do fenômeno de difração de raios-X como na sua aplicação ao estudo de estruturas cristalinas.

O estudo da difração de raios-X a baixos ângulos foi introduzido quando tornou-se desejável a determinação de grandes espaçamentos de rede, da ordem de dezenas ou centenas de distâncias interatômicas. Por exemplo, com a radiação $K\alpha$ do Cu e um espaçamento de 100 Å o ângulo de difração é igual a 0.45°; e com um período de 1000 Å, θ seria 0.045° ou 2' . Isso ilustra a importância da técnica de espalhamento a baixos ângulos. Outra alternativa seria considerar-se raios-X com maior comprimento de onda a fim de obter-se maiores ângulos de difração para um mesmo espaçamento de rede. Isso não é geralmente viável uma vez que estes raios-X de maior comprimento de onda são enormemente absorvidos pela matéria, o que complica o aparato experimental de difração e deteção.

Analisando-se agora uma amostra que possui estrutura não periódica ou que apresente uma rede cristalina suficientemente perturbada, os padrões de difração não mais estarão limitados a linhas bem definidas mas compreenderão regiões estendidas de espalhamento. Qualitativamente, vejamos porque isso ocorre a baixos ângulos. E' bem conhecido que o padrão de difração de uma amostra pode ser simplesmente descrito em termos do espaço recíproco ou de Fourier. Chamando-se $\rho(\vec{x})$ a densidade eletrônica do material que provoca a difração em um ponto definido pelo

vetor $\vec{x}$, então $A(\vec{h})$, a tranformada de $\rho(\vec{x})$ no ponto definido pelo vetor $\vec{h}$ no espaço recíproco é dada por

$$A(\vec{h}) = \int \rho(\vec{x}) \exp\{ - i \vec{h}.\vec{x} \} \, dx \qquad (1)$$

A teoria de difração de raio-X está baseada no fato que $A(\vec{h})$ representa a amplitude de radiação difratada quando $\vec{h}$ é definido como

$$\vec{h} = 2 \pi [\vec{S} - \vec{S}_0] \qquad (2)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação e $\vec{S}_0$ e $\vec{S}$ são os vetores unitários na direção do raio incidente e difratado, repectivamente. A magnitude de h é então $4 \pi \sin \theta / \lambda$ onde 2θ é o ângulo de espalhamento (ângulo entre raio incidente e raio difratado). Assim, espalhamento a baixos ângulos corresponde a baixos valores de h.

Para pequenos valores de h, os termos da expansão de $\rho(\vec{x})$ que controlam a magnitude de $A(\vec{h})$ são aqueles que apresentam periodicidade $x = 2 \pi / h$, que é grande com respeito ao comprimento de onda. Essas considerações indicam que espalhamento a ângulos muito pequenos (menos que 3°) fornecem informações sobre a estrutura da matéria numa escala que é superior ao comprimento de onda utilizado.

Experimentalmente, ao longo do tempo observou-se que algumas amostras apresentavam um intenso e contínuo espalhamento abaixo de 2°, sem que apresentassem os efeitos típicos de difração de raio-X de padrões usuais. Posteriormente, esse espalhamento ao redor do feixe direto foi relacionado à existência de pequenas partículas na amostra, ou de maneira mais geral, à existência de heterogeneidades na matéria. Esse espalhamento central devido à presença de pequenas partículas é análogo ao fenômeno da difração óptica.

Consideremos uma partícula que é bombardeada com um feixe de raios-X; todos os elétrons serão então fontes de ondas espalhadas. Quando a direção de espalhamento é a mesma que a do feixe incidente, esses raios espalhados estão em fase e à medida que o ângulo de espalhamento aumenta, a diferença de fase entre as várias ondas espalhadas também aumenta. A amplitude da onda resultante espalhada diminui então com o aumento do ângulo de espalhamento devido ao aumento da interferência destrutiva.

O método possui seus limites: se a dimensão média D da partícula é muito grande, o espalhamento está limitado a ângulos tão pequenos que podem tornar-se inacessíveis ao experimento, e se D é muito pequeno o espalhamento é bastante largo mas pode tornar-se muito fraco para ser observado.

III.1.2 - Princípio de Babinet de Reciprocidade

O enunciado do princípio de Babinet [1] na sua forma mais simples diz: objetos complementares produzem o mesmo efeito de difração. A expressão mais geral para a amplitude espalhada pela matéria contida num volume V é

$$A_1(\vec{h}) = A_e(\vec{h}) \int \rho_1(\vec{r}) \exp \{ - i \vec{h}.\vec{r} \} \, dr \qquad (3)$$

onde $\rho_1(\vec{r})$ é a densidade eletrônica no elemento de volume dr cuja posição é fixa pelo vetor $\vec{r}$, e $A_e(\vec{h})$ é a amplitude de espalhamento de um elétron quando nas mesmas condições.

Consideremos agora um espaço complementar cuja densidade eletrônica $\rho_2(\vec{r})$ é definida como

$$\rho_2(\vec{r}) = \rho_0 - \rho_1(\vec{r}) \qquad (4)$$

onde ρ_0 é uma constante. A amplitude espalhada por esse espaço complementar é então

$$A_2(\vec{h}) = A_e(\vec{h}) \int [\rho_0 - \rho_1(\vec{r})] \exp \{ - i \vec{h}.\vec{r} \} \, dr \qquad (5)$$

O problema agora então é comparar $I_1(\vec{h}) = A_1(\vec{h}) \, . \, A_1^*(\vec{h})$ com $I_2(\vec{h}) = A_2(\vec{h}) \, . \, A_2^*(\vec{h})$. Escrevendo-se

$$A_0(\vec{h}) = A_1(\vec{h}) + A_2(\vec{h}) = A_e(\vec{h}) \int \rho_0 \exp \{ - i \vec{h}.\vec{r} \} \, dr \qquad (6)$$

tem-se um máximo em h=0 para a função $I_0(\vec{h}) = A_0(\vec{h}) \, . \, A_0^*(\vec{h})$, $[I_0(0)=I_e(0) \, V^2 \, \rho_0^2]$, a qual decresce rapidamente quando incrementa-se h,

chegando efetivamente a anular-se num ângulo definido por $h_0 = 2\pi / D_0$, sendo D_0 a dimensão média de V.

Podemos então calcular o seguinte:

$$I_2(\vec{h}) = [A_0(\vec{h}) - A_1(\vec{h})] \cdot [A_0^*(\vec{h}) - A_1^*(\vec{h})] =$$

$$I_1(\vec{h}) + I_0(\vec{h}) - A_1(\vec{h})A_0^*(\vec{h}) - A_0(\vec{h})A_1^*(\vec{h}) \qquad (7)$$

Caso $h > h_0$, $I_0(\vec{h})$ é efetivamente nula e consequentemente $A_0(\vec{h})$ e $A_0^*(\vec{h})$ serão também nulas. Então, nesse caso $I_1(\vec{h}) = I_2(\vec{h})$, o princípio de reciprocidade usual. Entretanto se $h < h_0$ a equação acima mostra que esse princípio não é mais válido.

Assim, o princípio de reciprocidade pode ser aplicado apenas para calcular-se intensidades espalhadas em ângulos tais que os valores correspondentes de h sejam maiores que o limite $2\pi / D_0$. A dimensão D_0 refere-se à dimensão média do volume no qual a densidade eletrônica complementar é definida.

Toda essa teoria é conectada com o nosso estudo de semicondutores amorfos: um conjunto de cavidades (*voids*) num meio homogêneo (semicondutor) pode ser considerado igualmente válido como um conjunto de partículas numa matriz de densidade diferente.

III.1.3 - Experimental

A montagem experimental utilizada para a obtenção das curvas de espalhamento a baixos ângulos dos filmes de a-Ge:H está ilustrada na figura 1. Raios-X (Cu Kα, λ=1.542Å) proveniente de um gerador de anodo rotatório (Rigaku- RU200) [Unicamp/IFGW/ Lab. Crist. Apl. e Raios-X] são monocromatizados por um filtro de Ni e colimados por um conjunto de fendas lineares. Após a colimação, a radiação atravessa a amostra sendo então espalhada. Esta é então registrada em um detetor linear sensível à posição (TEC 210 PSPC) e armazenada em computador. Para redução de espalhamento indesejável pelas moléculas do ar atmosférico, utiliza-se um caminho de vácuo entre amostra e detetor. Este caminho possui finas janelas de mylar, que apresenta um baixo (se não desprezível) sinal de SAXS.

Para evitar-se que o feixe direto, cuja intensidade é muito superior à intensidade de espalhamento, atinja o detetor e o danifique, utiliza-se um *beam stop* de chumbo devidamente alinhado. Este encontra-se interno ao caminho de vácuo a fim de evitar-se qualquer efeito de espalhamento do ar ao seu redor, caso estivesse do lado de fora.

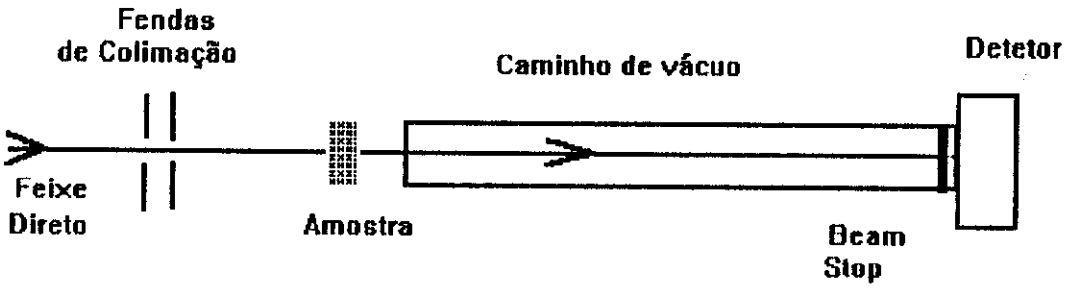


Figura 1 - Montagem experimental de SAXS.

As dimensões e características da configuração óptica utilizada são as seguintes:
- abertura da primeira fenda: 0.05 x 10 mm
- abertura da segunda fenda: 0.1 x 10 mm
- abertura da terceira fenda: (manual) x 10 mm
- distância fenda 1 - fenda 2 : 346 mm
- distância fenda 2 - fenda 3 : 30 mm
- distância fenda 3 - amostra : 15 mm
- distância amostra - caminho de vácuo : 26 mm
- comprimento do caminho de vácuo : 465 mm
- abertura da janela do caminho de vácuo : 110 x 10 mm
- distância caminho de vácuo - filamento detetor : < 15 mm
  (distância da face do detetor até filamento : 14 mm)
- característica do detetor : 101 canais / 5 mm
- abertura da janela do detetor : 150 x 4 mm

Diversos candidatos a substratos foram testados, entre eles kapton, lamínula, mica e papel alumínio comercial, sendo este o que apresentou maiores vantagens de utilização, tais como menor absorção e menor sinal de

SAXS. A fim de evitar-se a influência da absorção e espalhamento do substrato, a sua possível remoção por $HF+H_2O$ (7:1) foi experimentada. Infelizmente, não conseguiu-se remover o filme do substrato como desejado; o resultado final foi um completo esfarelamento.

Assim sendo, as amostras depositadas sobre papel alumínio comercial foram cortadas em tiras e dez delas foram empacotadas para as medidas experimentais. Todos espectros foram adquiridos com radiação incidente normal à superfície de crescimento do filme fino. As curvas experimentais foram corrigidas levando-se em consideração a absorção das amostras.

Foram utilizados dois procedimentos distintos. O primeiro consistiu no uso de uma chapa absorvedora (Cu). Foram realizadas então aquisições no canal zero (feixe direto) de dez folhas de papel alumínio empacotadas (AF) e dez folhas de filme de germânio sobre papel alumínio empacotadas (AS). Utilizou-se então o fator de correção por absorção A_A=AF/AS. O segundo processo consistiu no uso de uma amostra de grande sinal de espalhamento (carvão vítreo). Foram tomados espectros de carvão vítreo mais dez folhas de alumínio (SA_i) em n canais (fora do feixe direto), assim como de carvão vítreo mais dez folhas de filme de germânio sobre papel alumínio (FA_i). Desse modo, foi obtido o fator de correção por absorção médio $A_B=(\sum SA_i/FA_i)\ /n$. No geral, dado que o sinal de espalhamento do substrato de alumínio e do filme de germânio são muito inferiores ao sinal de espalhamento do carvão vítreo, e mais ainda, que o tempo de aquisição para essas medidas de absorção foi de dez minutos, obteve-se $A_A \approx A_B$. A importância da possibilidade de uso do segundo processo é o fato da não necessidade de movimentação do *beam stop* para medidas do feixe direto.

Após a correção por absorção, as curvas de espalhamento dos filmes de a-Ge:H foram então corrigidas por espalhamento do substrato. Uma terceira correção foi também realizada devido a um *background* espúreo que manifesta-se como uma intensidade constante (independente de h) a altos valores de h. Esse sinal pode ser oriundo de espalhamento parasita e não deve ser confundido com o sinal de SAXS [2,3] que desejamos analisar. No geral, considerando-se a lei de Porod [2] para colimação linear como sendo correta temos:

$$I(h) = C_p \ / \ h^3 \ + \ I_b \qquad (8)$$

onde C_p é uma constante e I_b é o *background* espúreo. Esta expressão deve ser válida para altos valores de h. Assim I_b pode ser obtido da pendente de um gráfico de $I(h).h^3$ vs h^3.

Finalmente, as curvas de espalhamento foram corrigidas pelo efeito da colimação linear. Para isso utilizou-se o programa Gnom [4]. A teoria de espalhamento assume o uso de radiação monocromática e puntualmente colimada. No entanto, com o uso de geradores de raios-X convencionais, a intensidade obtida não é tão elevada quanto o desejado. Nesse sentido, a utilização de fendas lineares faz com que o tempo necessário para a aquisição de determinado espectro seja muito inferior ao caso de colimação puntual. Surge porém o efeito de 'smearing' - borramento da curva de espalhamento. No geral podemos relacionar a curva ideal $I(\vec{h})$ com a curva medida experimentalmente $J(\vec{h})$ por :

$$J(\vec{h}) = \int W(\vec{u})\, I(\vec{h}-\vec{u}) \quad du \qquad (9)$$

onde W(u) é a função peso normalizada que dependerá das condições da configuração experimental.

Efeitos de 'smearing' similares aos representados pela equação acima surgem devido à altura e largura de fendas, assim como devido à policromaticidade da radiação utilizada ($\Delta\lambda$). No entanto, no nosso caso, estes dois últimos efeitos foram desprezados. Realizamos apenas a correção por efeito de colimação linear (altura do feixe), a qual é relevante.

III.1.4 - Conceito de Raio de Giro [1]

A intensidade de radiação espalhada em função do vetor h está dada por $I(\vec{h}) = A(\vec{h}).A^*(\vec{h})$. Consideramos, como uma aproximação, que as partículas sejam centro-simétricas (esferas, elipsóides, etc). Desse modo, na parte central da curva de espalhamento ($h \rightarrow 0$) podemos fazer

$$\mathrm{Exp}\{ - i\, \vec{h} . \vec{r} \} \approx \cos (\vec{h} . \vec{r}) \approx 1 - (hr)^2 / 2 \; + \; \ldots \qquad (10)$$

Assim ficamos com

$$I(h) \propto 1 - \; h^2 r^2 /3 \; + \; \ldots \qquad (11)$$

que reduzimos a

$$I(h) \propto \exp \{ - h^2 \ Rg^2 / 3 \} \qquad (12)$$

onde

$$Rg^2 = \frac{\int \rho(ri) \ ri^2 \ dvi}{\int \rho(ri) \ dvi} \qquad (13)$$

sendo Rg o raio de giro da partícula com respeito ao seu centro de massa eletrônico. A equação (12) corresponde à lei de Guinier e é importante notar que para trabalharmos com o raio de giro basta conhecermos a intensidade relativa, ou seja, não há necessidade de medida absoluta de intensidade. Cumpre ressaltar que essa lei de Guinier concorda com a expressão exata em termos de ordem superior a h^4 e que também tende a zero com h crescente assim como a expressão exata.

A magnitude da derivada da curva ln[I(h)] vs h^2 na origem é sempre igual a um terço do valor do raio de giro ao quadrado. A influência da forma da partícula manifesta-se particularmente para maiors valores de h (onde passam a ser significantes termos de ordem h^4, h^6, etc) sob forma de desvios da curva de Guinier a partir da extrapolação na origem. Essa região de valores de h onde a forma das partículas passa a ter influência é conhecida como região de Porod [2].

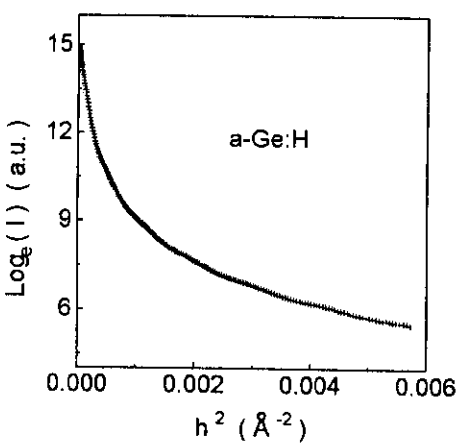


Figura 2 - Gráfico de Guinier característico dos semicondutores amorfos.

No caso dos filmes de germânio amorfo, os gráficos de Guinier geralmente obtidos correspondem a uma curva como da figura 2.

Vê-se que distintas regiões lineares podem ser identificadas, sendo que não há um raio de giro bem definido. No geral, esta curva é característica de sistemas polidispersos. Em outras palavras, a lei de Guinier não é uma boa forma de análise [Apêndice I]. O valor máximo geralmente encontrado para as distintas amostras foi $Rg_{max} < 300$ Å.

III.1.5 - Distribuição de Tamanhos [1,2]

O sistema foi então tratado como sendo composto por *voids* em forma de esfera, as quais poderiam ter raios variados. Esta é de maneira global a aproximação mais simples a ser realizada. Considera-se a distribuição de tamanhos D(r) normalizada [5] :

$$\int D(r)\ dr = 1 \qquad (14)$$

e faz-se

$$i_o(h,r) = J_{3/2}^2(hr)\ \ r^6 / (h\,r)^3 \qquad (15)$$

onde $J_{3/2}$ é a função de Bessel de primeiro tipo, $i_o(h,r)$ é a intensidade espalhada por uma única partícula de raio r. Admite-se ainda que o sistema está diluído, ou seja, que as partículas espalhadoras não interagem. Desse modo pode-se escrever então

$$I(h) = \int D(r)\ \ i_0(h,r)\ \ dr \qquad (16)$$

Tentou-se determinar D(r) a partir da curva de espalhamento experimental através de dois métodos: *i)* Gnom[4] - que calcula a distribuição de tamanhos pesada por r^3 e *ii)* método da referência [5] - que calcula a distribuição de tamanhos.

Observou-se que para $r < 80$ Å a informação sobre a distribuição dos voids era perdida; mais ainda, diversos artefatos computacionais eram

evidentes [6] . Isso motivou o estudo mais detalhado desses dois métodos (Apêndice II), e possibilitou a proposição de um método corretor, o qual e' descrito no Apêndice III. Embora o sinal de SAXS dos filmes amorfos fossem observáveis, estes eram na realidade de baixa intensidade. Isso fez com que não houvesse uma boa determinação de regiões de altos valores de h (cauda da curva I(h)) a fim de utilizar-se o método corretor.

III.1.6 - Invariante

As curvas de SAXS podem ser interpretadas considerando-se as amostras como sendo um sistema de duas fases: a fase material com densidade eletrônica ρ_g constante e que ocupa uma fração volumétrica v_g e os *voids* com densidade eletrônica ρ_v com uma correspondente fração volumétrica $v_v = 1 - v_g$. É importante notar que ρ_v não tem que ser necessariamente nula.

A curva de espalhamento corrigida e pesada por h^2 quando integrada, relaciona-se com a fração volumétrica das partículas espalhadoras (*voids*) [2]:

$$Q = \int h^2 \, I(h) \, dh = K (\Delta\rho)^2 v_v (1 - v_v) \qquad (17)$$

onde K é uma constante, $\Delta\rho$ é a diferença entre as densidades eletrônicas da matriz de germânio e os *voids* e Q é o invariante. A importância da análise do invariante encontra-se também discutida no Apêndice II.

Nas figuras 3a-c estão plotadas as curvas $I(h).h^2$ vs h para as três séries de amostras. Com o aumento da temperatura de deposição o comportamento do invariante é de decréscimo monotônico. Este também é o resultado observado com o aumento da auto polarização dc do alvo. Para a série em função da razão P_{H2} / P_{total} observa-se que o invariante apresenta pequenas diferenças, ficando praticamente constante para $P_{H2} / P_{total} < 25\%$. No entanto, para $P_{H2} / P_{total} > 30\%$, Q apresenta um aumento de no mínimo duas vezes. Assim, lembrando que quanto maior Q, menos denso é o material, para as condições de deposição utilizadas Q cresce com diminuição da temperatura de deposição e autopolarização do alvo, e aumenta com $P_{H2} / P_{total} > 30\%$.

Como já foi dito anteriormente, tanto a geometria dos centros espalhadores como os detalhes da interface de separação das duas fases do sistema em análise podem ser estudadas a altos valores de h, região esta conhecida como região de Porod [2]. Todas as amostras estudadas apresentaram, sem exceção, um comportamento h^{-4} (curvas 'desmeared') quando $h \rightarrow \infty$. A interpretação desse resultado leva a concluírmos que a interface de separação entre a matriz de germânio e os *voids* é bem definida. Não há qualquer evidência de superfícies fractais (h^{α}, $\alpha<4$) como já foi sugerido na literatura [7,8]. Resultados análogos aos nossos também já foram reportados [9].

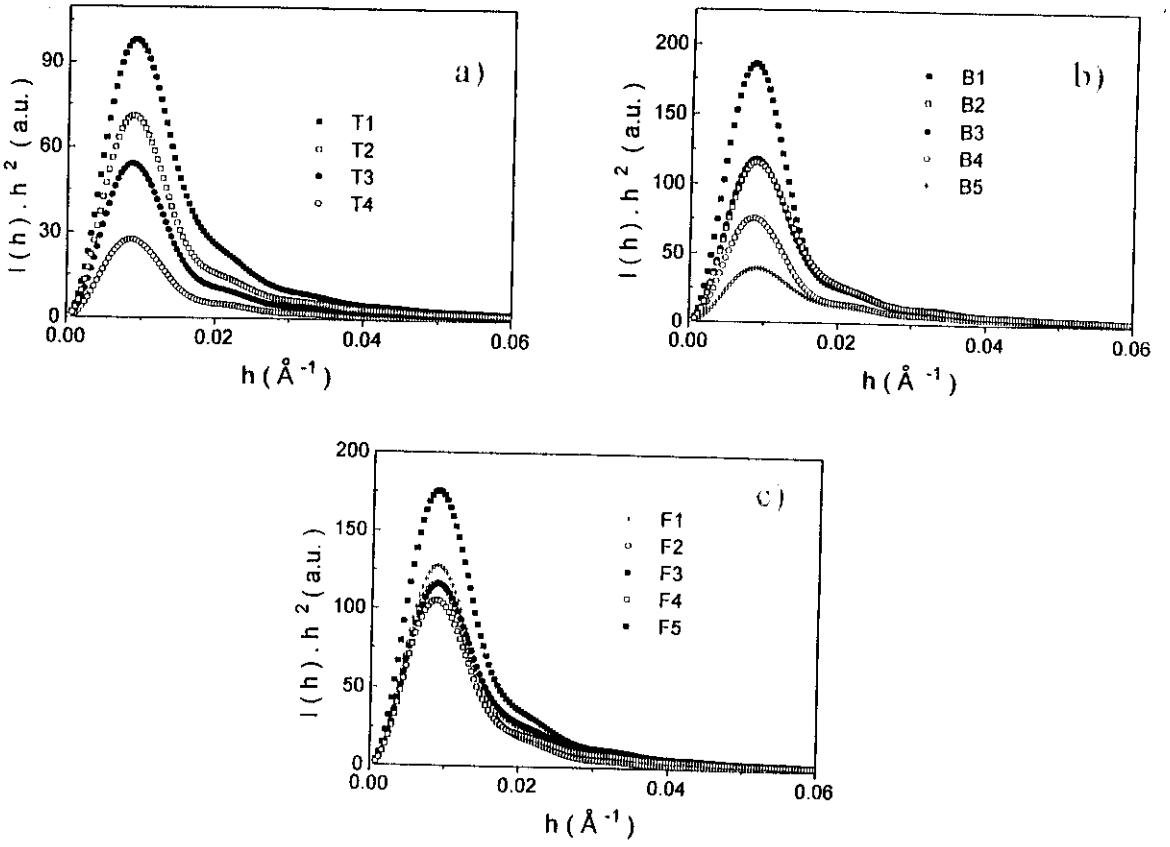


Figura 3 - Curvas de I(h) $.h^2$ vs h para: a) série da temperatura do substrato, b) série do Bias e c) série da razão P_{H2} / P_{total} . Note o aumento do invariante (área sob a curva) com diminuição de T e Bias e aumento de P_{H2}/P_{total}.

III.1.7 - Medidas com Radiação Síncrotron

Após as caracterizações por SAXS utilizando o gerador de anodo rotatório, tivemos a oportunidade de realizar medidas de SAXS com radiação síncrotron monocromática (8KeV) e colimada puntualmente. Estas medidas foram realizadas no síncrotron Hasylab, Alemanha, pela profa. Iris Torriani. Utilizou-se um caminho de vácuo de 12 metros entre amostra e detetor, o qual era bidimensional sensível à posição. As curvas obtidas não mostraram qualquer tipo de anisotropia. Ainda mais, foram interessantes no sentido que vieram a confirmar as informações que já dispunhamos.

III.2 - Caracterização por Infravermelho

As amostras depositadas sobre substrato de silício policristalino polido (2x1 cm) foram utilizadas para medidas de espectroscopia de infravermelho. Os espectros foram obtidos com um espectrofotômetro FT1600 Perkin Elmer [Unicamp/IQ] na faixa de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1}.

Após a correção pelo *background* do substrato, temos uma curva de transmitância que corresponde às bandas de absorção do filme fino mais as franjas de interferência provenientes da diferença entre os índices de refração do filme e do substrato. Após a normalização pela linha base de interferência, a qual é basicamente uma senóide, a curva de transmitância foi convertida para coeficiente de absorção através do processo proposto por Swanepoel [10].

As vibrações das ligações entre germânio e hidrogênio apresentam várias bandas de absorção na faixa de infravermelho acima. Em geral tem-se a possibilidade de existência de [11]:
i) monohidretos (Ge-H) - *wagging* (centrada em 565 cm^{-1}) e *stretching* (*bulk like* centrada em 1880 cm^{-1} e *surface like* centrada em 1980 cm^{-1}) ;
ii) dihidretos ($Ge-H_2$) - *wagging* (centrada em 565 cm^{-1}) , *bending scissors* (centrada em 820 cm^{-1}) e *stretching* (centrada em 1980 cm^{-1}).

Uma vez que a banda de absorção integrada está associada ao número de osciladores Átomo1-Átomo2, pode-se utilizar os resultados de

infravermelho para determinar-se a quantidade de hidrogênio ligado no material. Isso é feito através da banda de *wagging*:

$$C_H = A_\omega \int \alpha(\omega) / \omega \quad d\omega \qquad (18)$$

onde ω = número de onda , α = coeficiente de absorção e $A_\omega = 1.1 \times 10^{19}$ cm^{-2} é a constante de calibração obtida através de técnicas nucleares [12]. Os resultados da hidrogenação das amostras estão apresentados na tabela I.

A banda *stretching* de ligação simples (Ge-H) pode ser deconvoluída em duas gaussianas como já foi resumido acima. A primeira centrada em 1880 cm^{-1} é denominada *bulk like* e está associada a ligações onde o hidrogênio encontra-se localizado numa vacância [11] da matriz de germânio. A segunda centrada em 1980 cm^{-1} é denominada *surface like* e está associada a ligações onde o hidrogênio encontra-se decorando as superfícies internas de *voids* maiores que a vacância [13]. Há entretanto a possibilidade da banda de maior número de onda estar também associada a radicais $Ge-H_2$ [11]. Nesse último caso, deveria ser possível a observação da banda *bending* (820 cm^{-1}). Essa banda somente foi detectada em nossos filmes na amostra depositada a mais baixa temperatura.

Amostra	C_H (%)	Amostra	C_H (%)	Amostra	C_H (%)
T1	13.5	B1	10.96	F1	3.87
T2	11.7	B2	7.88	F2	6.99
T3	7.4	B3	6.31	F3	7.88
T4	4.8	B4	6.57	F4	5.90
T5	zero	B5	7.64	F5	5.46

Tabela 1 - Hidrogenação (%) de cada amostra como determinado pela banda (*wagging*) de infravermelho

Em todo caso, já foi mostrado experimentalmente que o parâmetro de microestrutura R definido no nosso caso como a razão entre as áreas integradas das bandas de *stretching* ($=C_{H1880}$ / C_{H1980}) está relacionado com as propriedades optoeletrônicas do material [14].

Na faixa de infravermelho especificada : *i)* além das bandas Ge-H (*wagging* e *stretching*), não observou-se qualquer outra banda; *ii)* as amostras depositadas sem a presença intencional de hidrogênio na câmara de deposição não apresentaram qualquer banda como esperado.

III.3 - Caracterização Óptica - Visível e I.V. Próximo

No caso de um semicondutor cristalino há como características marcantes a ordem de curto alcance (que define comprimento de ligações e número de coordenação) e a ordem de longo alcance (que define a invariância translacional). Com o uso de relações entre energia (E) e vetor de onda (k) desenvolve-se a teoria de bandas de energia. Surge então o conceito de 'gap' de energia, que em realidade corresponde a uma faixa de energia proibida.

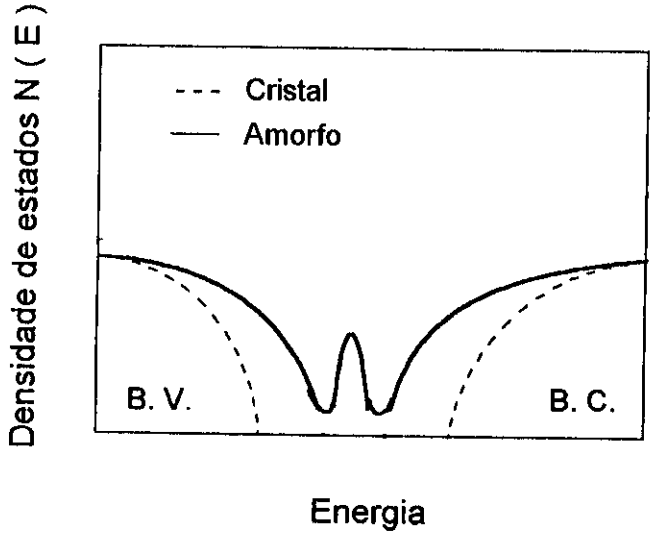


Figura 4 - Representação esquemática da densidade de estados em função da energia para os casos cristalino e amorfo. Note que no caso amorfo surgem estados localizados dentro do 'gap' devidos a ligações fracas, tensionadas e pendentes.

No caso de um semicondutor amorfo, a ordem de longo alcance é completamente perdida, uma vez que os átomos não estão mais dispostos de maneira regular no material. Em certo sentido, estes estão distribuídos aleatoriamente, sendo que a ordem de curto alcance é ainda mantida, pois esta provém de ligações químicas entre primeiros vizinhos. O comprimento das ligações e o número de coordenação são mantidos, embora os ângulos entre ligações não sejam mais os mesmos e também existam ligações não satisfeitas (*dangling bonds*).

Trabalhando-se com semicondutores amorfos, a inexistência de um potencial periódico faz com que k não seja mais um bom número quântico. Assim, não devemos trabalhar com relações E-k (como no caso cristalino), mas sim com relações densidade de estados *vs* energia. Estas são válidas independentemente da característica estrutural (se amorfa ou cristalina) e permitem certas comparações. Surge assim o chamado "gap de mobilidade".

No diagrama esquemático da figura 4 temos a densidade de estados n(E) em função da energia (E) para os casos de um material cristalino e amorfo. Esta é apresentada apenas ilustrativamente e não possui qualquer escala. Enquanto para um semicondutor cristalino tem-se apenas a existência de estados estendidos das bandas de valência e condução, os quais são separados por um gap onde não há qualquer estado possível, para um semicondutor amorfo tem-se diferentes estados. Há como no caso cristalino os estados estendidos; como novidade surgem os estados localizados no gap. Tem-se os estados das caudas das bandas de valência e condução, que originam-se de ligações fracas e/ou distorcidas e os estados profundos que originam-se de ligações pendentes.

No caso do material amorfo hidrogenado, o principal papel do hidrogênio é a diminuição dessa densidade de estados localizados no gap de energia, seja passivando ligações pendentes ou relaxando ligações fracas, distorcidas e/ou tensionadas.

Distintas transições eletrônicas podem ocorrer então no semicondutor amorfo: *i)* entre estados estendidos - energias maiores ou iguais ao gap; *ii)* entre estados estendidos e estados de cauda, e vice-versa, e *iii)* entre estados estendidos e estados profundos no gap.

Para a caracterização óptica de nossos filmes de germânio amorfo, utilizamo-nos de amostras crescidas sobre *Corning Glass* 7059. Medidas de transmissão foram realizadas na faixa de 500 a 2500 nm (região de visível e infravermelho próximo) com um espectrofotômetro Perkin Elmer λ9 (Laboratório de espectrofotometria DFA-IFGW-Unicamp).

Amostra	n	Eg (eV)	Amostra	n	Eg (eV)	Amostra	n	Eg (eV)
T1	3.61	1.17	B1	3.60	1.21	F1	4.03	0.92
T2	3.64	1.13	B2	3.67	1.12	F1	3.84	1.06
T3	3.70	1.05	B3	3.75	1.09	F3	3.67	1.12
T4	3.91	1.03	B4	--	--	F4	--	--
T5	4.03	0.75	B5	--	--	F5	--	--

Tabela 2 - Parte real do índice de refração (n) na região transparente e *gap* de Tauc (Eg), determinados pela análise óptica.

Os espectros obtidos apresentam franjas de interferência, as quais estão relacionadas com o índice de refração e espessura das amostras. Estas franjas dos espectros de transmitância estão ainda moduladas pela variação do coeficiente de absorção do filme. Com o uso do método de Swanepoel [10] podemos obter algumas informações tais como parte real do índice de refração (n) , coeficiente de absorção (α) e espessura óptica (d). Com o uso do método de Tauc [15] pode-se determinar o gap óptico Eg :

$$(\alpha\, n\, E)^{1/2} \propto (E - Eg) \qquad (19)$$

Os resultados obtidos para as distintas amostras são apresentados na tabela 2 e serão discutidos em IV.2 .

III.4 - Caracterização Elétrica - Condutividade no escuro em função da temperatura

Os mecanismos de transporte em semicondutores amorfos podem ser analisados por alguns processos básicos de condução [16,17]. No geral, a condutividade σ como função da temperatura T pode ser expressa como (considerando-se material tipo n):

$$\sigma = \sigma_{01} \exp\{-(Ec - Ef)/kT\} + \sigma_{04} \exp\{-B/T^{-1/4}\} \qquad (20)$$

onde o primeiro termo é devido a transporte que ocorre através de estados estendidos. A diferença (Ec - Ef) corresponde à energia de ativação Ea, sendo Ec a energia da borda da banda de condução e Ef a energia do nível de Fermi. k é a constante de Boltzman. O segundo termo é devido a 'variable range hopping'; ocorre quando os elétrons possuem uma maior escolha de possíveis centros de destino. Ocorre no caso de impurezas localizadas ao redor do nível de Fermi .

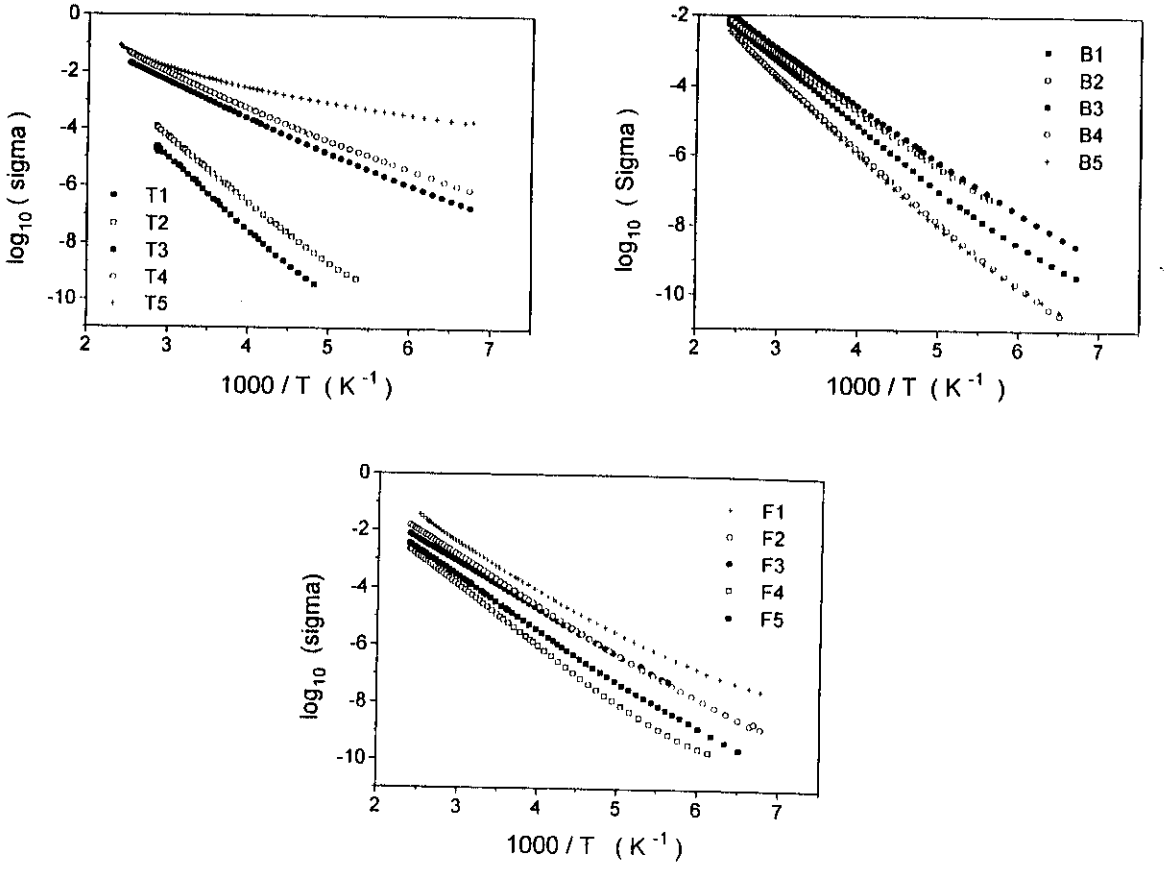


Figura 5 - Resultados das medidas de condutividade para as três séries de amostras. (Há a prevalência de transporte termicamente ativado).

As medidas de condutividade no escuro em função da temperatura foram realizadas em amostras depositadas sobre *corning glass* 7059, onde havia-se previamente depositado contatos de cromo coplanares. Utiliza-se

um criostato de dedo-frio, resfriado por vapor de nitrogênio líquido e aquecido com resistências elétricas (processo automatizado). A faixa de trabalho em temperatura corresponde então a 400-100K. A pressão de trabalho é da ordem de 10^{-4} mbar, tendo sido utilizado um conjunto de bomba difusora+rotativa. Para evitar-se contaminação da câmara de medidas com vapor de óleo das bombas, utiliza-se uma armadilha de N_2 líquido entre a bomba difusora e a câmara.

A taxa de variação de temperatura é controlada em 3 K/minuto. Utiliza-se dois termopares: o primeiro conectado ao bloco do porta-amostras do criostato que controla a temperatura de aquecimento, a qual é determinada pela medida realizada com o segundo termopar, encontrando-se este conectado a um substrato de *Corning Glass* 7059 que simula a temperatura real do filme. Utiliza-se uma fonte estabilizadora V-I da Tectrol que fornece potência às resistências de aquecimento.

As medidas são feitas com um eletrômetro digital Keithkey 617 (0-200GΩ e dois multímetros digitais Keithley 177 (para os termopares). O processo de medida consiste em recozer-se as amostras a 400K (ou temperatura próxima à temperatura de deposição no caso de amostras depositadas abaixo de 400K) por 20 minutos para remoção de gases adsorvidos na superfície do filme. O sistema é então resfriado até aproximadamente 100K e depois novamente aquecido até temperatura ambiente. As medidas são tomadas tanto no processo de descida como de subida para observar-se eventuais histereses.

Para as amostras de germânio amorfo hidrogenado, o tipo de transporte elétrico que foi observado corresponde a transporte através de estados estendidos. Isso significa um comportamento ativado até baixas temperaturas sob a forma Log σ *vs* $10^3/T$. Os resultados das três séries estudadas estão apresentados nas figuras 5a-c e serão discutidos em IV.2.

Na figura 5a tem-se também representado um material não hidrogenado; vê-se que este não segue um comportamento ativado, sendo sua curva característica de 'hopping'.

III.5 - Caracterização de Superfície - SEM

A fim de comparar-se as propriedades do bulk do material com possíveis informações sobre a estrutura superficial do mesmo, utilizou-se

medidas de microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy* - SEM).

As amostras depositadas sobre silício receberam uma fina camada (150Å) de ouro, a qual foi depositada por *sputtering*. O objetivo desta é eliminar-se possíveis efeitos de carga durante a medida. Utilizou-se um microscópio Joel - T300 (IQ-Unicamp).

As principais diferenças que puderam ser observadas dizem respeito à série crescida em função da temperatura do substrato. Foram observadas regiões de homogeneidade, as quais eram maiores com o aumento de Ts. Para altos valores de Ts foi possível obter-se filmes com superfícies quase que completamente homogêneas, dentro do limite do microscópio. Esta homogeneidade superficial foi também no geral a característica das outras duas séries, independentemente de qualquer variação nos outros parâmetros de deposição. Isso parece indicar a elevada importância de uso de alta temperatura de deposição, já que as outras séries foram crescidas a 180°C.

Foi possível observar-se também a existência de certas regiões particulares, as quais apresentavam estruturas como bolhas (abertas e estouradas) e até mesmo 'pin holes' , ou seja, buracos em forma de cilindro. Alguns desses buracos ou canais seguramente poderiam estar fazendo ligação da superfície externa do filme com o substrato de silício. Esses defeitos estruturais já haviam sido observados [18] e são um grande problema a ser vencido no caso de construção de dispositivos.

Referências

[1] A. Guinier and A. Fournet , "Small Angle Scattering of X-rays" , New York , John Wiley (1955).

[2] O. Glatter and O. Kratky , "Small Angle X-ray Scattering" , Academic Press (1982).

[3] A. Naudon and J. Caisso , J. Appl. Cryst. , **7** , 25 (1974).

[4] A. V. Semenyuk and D. I. Svergun , J. Appl. Cryst. , **24** , 537 (1991).

[5] I. S. Fedorova and P. W. Schmidt , J. Appl. Cryst. , **11** , 405 (1978).

[6] M. Mulato, I. L. Torriani and I. Chambouleyron , Braz. J. Phys. , in press (Março 1994).

[7] S. Muramatsu, T. Shimada, H. Kajiyama, K. Azuma, T Watanabe, T. Kamiyama and K. Suzuki, Jap. J. Appl. Phys. , **28** (7) , L1092 (1989).

[8] S. Muramatsu, S. Matsubara, T. Watanabe, T. Shimada, T. Kamiyama and K. Suzuki , J. of Non-Cryst. Solids , **150** , 163 (1992).

[9] R. Plättner, E. Günzel, G. Scheinbacher and B. Schröder, Proc. of Int. Meeteing on Stability of Amorphous Silicon Materials and Solar Cellls, Denver , CO, USA , feb. 1991.

[10] R. Swanepoel, J. Phys. E : Sci. Instrum. , **16** , 1214 (1983).

[11] M. Cardona, phys. stat. sol. (b) , **118** , 463 (1983).

[12] C. J. Fang, K. J. Gruntz, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond, G. Müller and S. Kalbitzer, J. of Non-Cryst. Solids , **35** & **36** , 255 (1980).

[13] H. Wagner and W. Beyer, Sol. Stat. Commun. , **48** (7) , 585 (1983).

[14] E. Bhattacharya and A. H. Mahan, Appl. Phys. Lett. , **52** (19) , 1587 (1988).

[15] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, phys. stat. sol. , **15** , 627 (1966).

[16] A. Madan and M. P. Shaw , "The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors" , Academic Press , London (1988).

[17] H. Overhof and P. Thomas, "Electronic Transport in Hydrogenated Amorphous Semiconductors" , Springer-Verlag, Berlin, Germany (1989).

[18] C. F. O. Graeff, F. L. Freire and I. Chambouleyron, Phil. Mag. B , **67** (5) , 691 (1993).

IV - Discussão

IV.1 - Resultados de SAXS *vs* infravermelho

Como mostrado no Apêndice I, a utilização da lei de Guinier não parece aconselhável para o caso de semicondutores amorfos , quer seja em altas regiões de h com o objetivo de estimar-se os "possíveis" *voids* de menor tamanho, quer seja na região correta de h tendendo a zero. A primeira subestima o real tamanho das partículas espalhadoras, enquanto que a segunda apenas apresentará informação sobre as maiores partículas acessíveis pelo experimento.

Mais interessante é o estudo do invariante e da determinação da distribuição de tamanhos D(r) das partículas espalhadoras (Apêndice II). Para o caso de nossos filmes de germânio amorfo hidrogenado especificamente, tem-se um distinto mas pequeno sinal de SAXS. Como já foi apresentado, isso levou a longos tempos de aquisição e a uma qualidade da cauda da curva de espalhamento (altos valores de h) que não foi satisfatória para o cálculo de D(r) através da utilização do método corretor (Apêndice III). Ainda assim, conseguiu-se uma boa comparação entre as amostras quando utilizou-se o invariante Q (curva $I(h).h^2$ *vs* h).

Analisando-se conjuntamente os resultados de SAXS (Q , proporcional à fração volumétrica dos *voids*) e infravermelho (H , porcentagem de hidrogênio ligado determinada a partir da banda de *wagging*) podemos levantar importantes interpretações sobre a física de crescimento dos filmes finos.

Na figura 1 são apresentados Q e H das amostras crescidas em função da temperatura do substrato. Como esperado, menores temperaturas produzem um material menos denso e mais hidrogenado. Fisicamente, o aumento da temperatura de deposição acarreta um aumento da mobilidade superficial dos *ad-atoms* de germânio. Esse aumento de mobilidade permite que os *ad-atoms* procurem por configurações mais estáveis e de menor energia potencial. Tal fato aumenta os domínios de nucleação e crescimento. O filme fino final é então mais denso, apresentando menor quantidade de *voids* e menor quantidade de ligações Ge-Ge fracas e/ou distorcidas.

A incorporação de átomos de hidrogênio no material ocorre quando este passiva uma ligação pendente do germânio e também quando quebra uma ligação Ge-Ge fraca e tensionada, a qual é muito instável. Naturalmente, a redução da quantidade de ligações fracas e pendentes pode favorecer a diminuição na quantidade de hidrogênio ligado, como foi observado experimentalmente. Nesse sentido, deveria-se observar também uma diminuição da banda de absorção Ge-H de infravermelho do modo *stretching - surface like*, o que será discutido mais adiante.

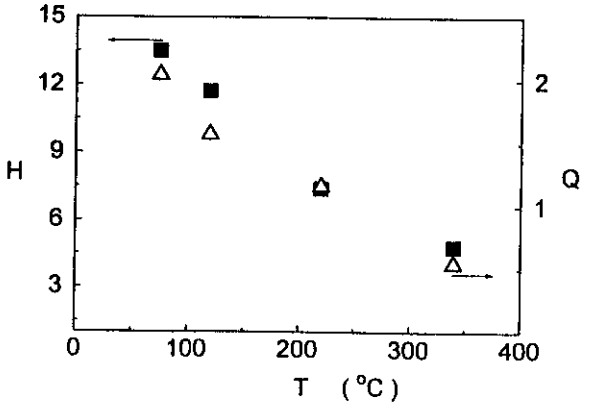


Figura 1 - H - hidrogenação (%) e Q - invariante (a.u.) em função da temperatura de deposição do filme fino.

A importância da temperatura de deposição (Ts) é também evidenciada pelos resultados de SEM, onde vimos que o aumento de Ts produz filmes com maior homogeneidade superficial.

Considerando-se a série crescida em função do *Bias*, outras propriedades podem ser obtidas. O aumento do *Bias* leva a uma diminuição da quantidade de *voids* e redução não linear da quantidade de hidrogênio ligado, como apresentado na figura 2. O aumento do *Bias* está relacionado com aumento na potência de rf fornecida ao plasma. Como já sabemos, esta potência de rf que é fornecida ao plasma afeta diversos parâmetros microscópicos da deposição tais como a densidade e distribuição dos radicais iônicos, as interações entre o plasma e as superfícies dos eletrodos, a temperatura dos elétrons, a distribuição em energia das partículas "sputeradas" , a distribuição em energia das partículas incidentes no substrato, e muitos outros.

Como pudemos observar, há uma diminuição da hidrogenação do material, chegando a uma estabilização em torno de um valor mínimo (6 %), ou até mesmo um pequeno aumento. Enquanto isso, o invariante está sempre decrescendo. A redução em Q é por nós atribuída principalmente a uma maior compactação do material por: *a)* aumento do bombardeio energético com íons de argônio da superfície de crescimento do filme fino e *b)* aumento da energia média dos *ad-atoms* de germânio. Isso leva a uma maior compactação do material no mesmo sentido que o aumento da mobilidade superficial anteriormente discutida.

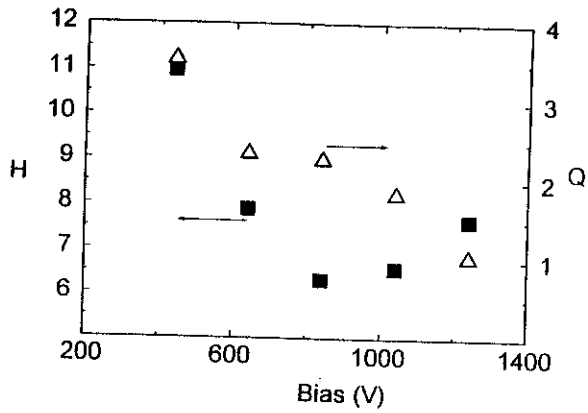


Figura 2 - H - hidrogenação (%) e Q - invariante (a.u.) em função da autopolarização dc (bias) do alvo.

O aumento no bombardeio energético dos íons de argônio reduz a densidade de ligações Ge-Ge fracas e distorcidas, podendo inclusive contribuir para o processo de "re-sputtering" dos átomos de germânio fracamente ligados. Este processo pode ainda contribuir para a quebra de ligações Ge-H, o que também vai em direção à redução da quantidade de hidrogênio ligado. O balanço final entre a quantidade de hidrogênio que é incorporada e "re-sputerada" pode estar sofrendo um decréscimo à medida que aumenta-se o *Bias*. Esse comportamento pode ser facilmente observado na região entre 440-840 V.

Para entendermos a estabilização (ou possível pequeno aumento) da hidrogenação na região seguinte (840-1240 V) temos que olhar novamente para as reações que ocorrem no plasma. Quando aumenta-se o *Bias*, aumenta-se também a energia que é fornecida aos íons e elétrons.

Recordando que as pressões parciais dos gases foram as mesmas para todas amostras desta série, o aumento da potência de rf, da energia dos elétrons e íons contribuem para aumento da eficiência do processo de ionização e pode aumentar a quantidade de radicais H^+ presente no plasma. Tal fato poderia contribuir para a manutenção da hidrogenação do material, embora ainda possa ser observado um decréscimo no invariante. Outra possível contribuição poderia ser atribuída à implantação de radicais H^+ no filme fino durante o crescimento. Esse radicais poderiam facilmente difundir pelas camadas internas do filme e acabar ligados.

Do ponto de vista da microscopia eletrônica de varredura (SEM), não conseguiu-se observar qualquer diferença entre as amostras dessa série como já vimos, sendo que todas praticamente tinham uma superfície homogênea e sem evidência de qualquer estrutura anisotrópica.

Os resultados das duas séries discutidas até agora levam-nos a acreditar que a evolução estrutural da matriz de germânio durante o processo de crescimento do filme fino é quem dita (determina ou até mesmo limita) a hidrogenação do material a altas temperaturas (Ts > 150°C). A possível influência da hidrogenação na estrutura poderia ser talvez relevante a baixas temperaturas.

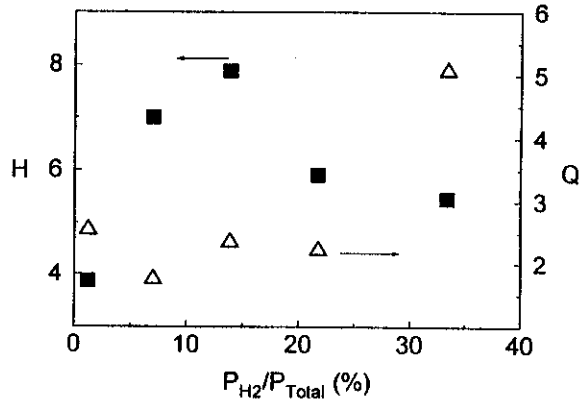


Figura 3 - H - hidrogenação (%) e Q- invariante (a.u.) em função da pressão parcial de hidrogênio (P_{H2}/P_{total}).

Considerando-se a pressão total de deposição constante, e analisando-se a série em função da razão P_{H2} / P_{total} , vemos na figura 3, o mesmo tipo

de gráfico com informações cruzadas de SAXS (Q) e infravermelho (H). Vê-se que para P_{H2} / P_{total} < 25% não há praticamente alteração no invariante (fração volumétrica de *voids*). Por outro lado, a hidrogenação cresce acentuadamente no caso das três primeiras amostras, como esperado. O fato que após P_{H2} / P_{total} > 15% observa-se uma redução na hidrogenação, enquanto Q tem um relativo aumento vai de encontro à discussão anterior: nas condições do sistema de deposição e nos limites experimentais da técnica de SAXS, a hidrogenação do material não parece estar determinando a evolução estrutural de *voids*.

Como já foi discutido, a redução da quantidade de íons de argônio pode estar contribuindo para um decréscimo da quantidade de radicais iônicos no plasma, podendo influenciar a princípio uma diminuição na hidrogenação do material e na sequência uma diminuição na densidade do material (aumento em Q, no caso da última amostra).

Retomando-se as amostras não hidrogenadas depositadas a 75 e 220° C , e comparando o seu valor de Q com aquele de amostras hidrogenadas crescidas nas mesmas temperaturas, vamos encontrar que o invariante da amostra hidrogenada é 10 vezes aquele da amostra não hidrogenada, quando crescidas a 75°C. Por outro lado, para Ts=220°C essa diferença no invariante é de apenas 1%. Nós acreditamos que a grande diferença em Q no caso de baixa temperatura está principalmente determinado pela redução da quantidade de argônio presente na câmara de deposição ao adicionar-se o hidrogênio, uma vez que a pressão total de deposição nunca foi variada. Isso diminuiria o processo de ionização, o que juntamente com a baixa mobilidade superficial , levaria a uma menor compactação do material. No caso das amostras crescidas a 220°C, este fato possivelmente não é tão evidenciado devido à boa mobilidade superficial dos *ad-atoms* de germânio. Todavia, esta não é uma conclusão indiscutível, mas sim uma possível explicação que está relacionada com os resultados do conjunto de amostras analisadas.

IV.2 - Propriedades optoeletrônicas

Embora o principal estudo dos filmes de a-Ge:H estivesse baseado nas técnicas de SAXS e espectroscopia de infravermelho, informações

complementares foram obtidas com as medidas de condutividade no escuro em função da temperatura e espectroscopia de visível e infravermelho próximo, como já vimos.

Também já vimos que este não representa um trabalho de otimização das propriedades dos filmes de a-Ge:H, mas sim um estudo sistemático das influências de distintos parâmetros de deposição sobre as tendências finais das propriedades dos filmes depositados.

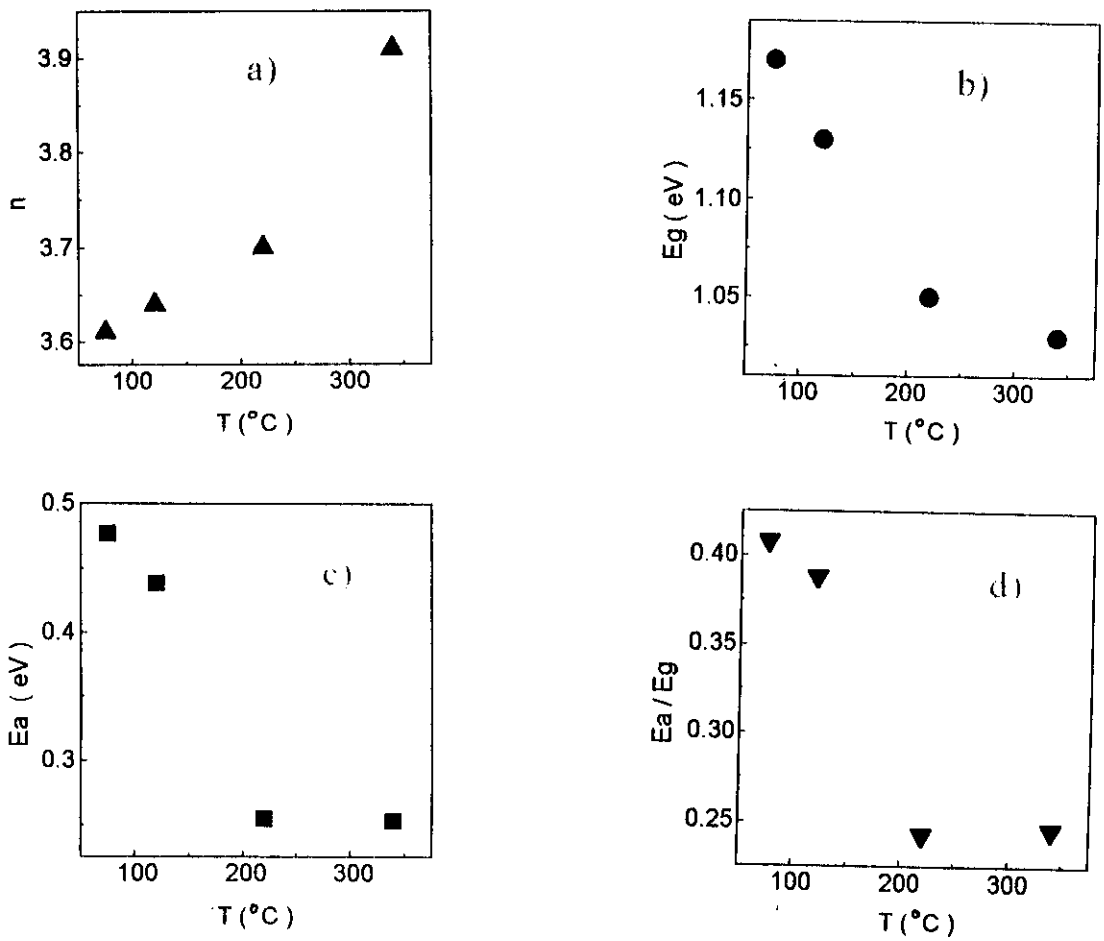


Figura 4 - Série em função da temperatura do substrato (T) : a) parte real de índice de refração na região transparente (n), b) gap de Tauc (Eg), c) energia de ativação (Ea) e d) razão Ea/Eg.

As propriedades de nossos filmes estão longe daquelas desejadas para um filme de qualidade optoeletrônica de interesse tecnológico, algumas das

quais seriam um 'gap' óptico em torno de 1.1 eV, parte real do índice de refração na região transparente ($\lambda > 2300$ nm) próximo a 4, condutividade elétrica dominada por transições do nível de Fermi até estados extendidos com energia de ativação (em função da temperatura) próxima a 0.5 eV e condutividade à temperatura ambiente da ordem de 10^{-5} $(\Omega\ cm)^{-1}$. Ainda assim, vejamos quais as informações que surgem para a correlação entre as medidas de visível e condutividade.

Considerando-se a série crescida em função da temperatura do substrato (Ts), já vimos que obtém-se uma maior compactação e menor hidrogenação no caso de amostras crescidas a maiores temperaturas. Tal comportamento foi atribuído à maior mobilidade superficial dos *ad-atoms* de germânio com o aumento da temperatura do substrato.

Na figura 4a vemos que a parte real do índice de refração ($n(\lambda)$, λ >2300nm) apresenta aumento de 3.6 para acima de 3.9 com o aumento de Ts, indicando também a maior compactação do material. Por outro lado, nas figuras 4b e 4c observa-se o efeito da redução da hidrogenação do material, o que leva à redução do gap de Tauc (Eg) e da energia de ativação (Ea), respectivamente. Um fato curioso é que apesar de estarmos reduzindo tanto a energia de ativação quanto o gap, estamos ainda deslocando o nível de Fermi, uma vez que a variação relativa em Ea é superior à variacão relativa em Eg. Isso pode ser mais facilmente visto na figura 4d onde Ea/Eg é plotado em função da temperatura de deposição. Ao que parece, para Ts=75 °C temos um material levemente tipo n ($Ea < 0.5\ Eg$), característica que acentua-se com o aumento da temperatura, sendo que apesar de termos um material mais compacto este é também possuidor de uma maior quantidade de defeitos no seu gap de mobilidade. O nível de Fermi é então também deslocado para regiões mais próximas à banda de condução (pouca hidrogenação).

No que refere-se à série crescida em função da auto polarização dc do alvo (bias), na região de 1040V a 1240V encontramos alguns problemas na análise dos dados de espectros de visível. O método de análise por nós utilizado [2] supõe a utilização de espectros característicos de filmes homogêneos como o da figura 5a, onde as oscilações da curva de transmissão podem ser englobadas por duas envoltórias : *i)* uma que liga todos os pontos de máximo e *ii)* uma que liga todos os pontos de mínimo. Essas envoltórias têm como característica a não existência de derivadas negativas na região de trabalho (λ entre 500 e 2500 nm).

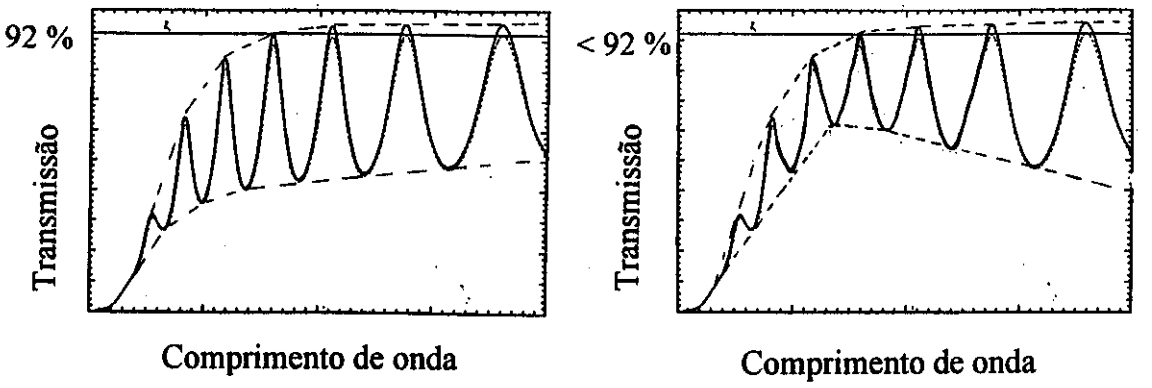


Figura 5 - a) espectro de transmissão de filme homogêneo, b) espectro de transmissão de filme não homogêneo.

No caso das amostras crescidas a 1040 e 1240V os espectros de visível são como o da figura 5b, onde esse tipo de espectro indica um filme não homogêneo, com deterioração da qualidade óptica. A envoltória dos pontos de mínimo apresenta claramente uma região de derivada negativa. Tal comportamento irá acarretar em um índice de refração (n) decrescente com o decréscimo do comprimento de onda (λ), quando na realidade deve ocorrer o inverso: com o aumento da energia ($E \propto \lambda^{-1}$), também n deve aumentar. Os cálculos posteriores do coeficiente de absorção ($\alpha(\lambda)$) baseados em $n(\lambda)$ também estarão errados e a determinação de Eg será enganosa.

Outro detalhe é o fato de que no caso de um filme homogêneo, na região transparente ($\lambda > 2300$ nm) deve-se obter uma transmissão de 92% que representa a limitação do substrato de *corning glass* 7059. No caso dos filmes a 1040 e 1240V o máximo de transmissão observado foi de apenas 75%.

Vimos anteriormente que o aumento da autopolarização dc do alvo estaria aumentando a compactação do filme fino (como observado por SAXS), quer pelo aumento da energia média dos átomos de germânio 'sputerados' , quer pelo aumento do bombardeio iônico do filme durante o crescimento. No caso de amostras crescidas na faixa de 400 a 900V vemos

na figura 6a que n cresce praticamente linearmente, concordando com uma maior compactação do material. O efeito da redução da hidrogenação pode ser observado na figura 6b, onde temos como consequência a redução em Eg.

Nessa mesma faixa de bias temos uma variação de Ea (figura 6c) que praticamente acompanha a variação do gap (Eg). Nesse sentido não se pode observar variação no nível de Fermi já que Ea/Eg (figura 6d) permanece praticamente constante em 0.3. Novamente devemos chamar a atenção para a baixa qualidade optoeletrônica do material, já que para um material otimizado deveríamos observar Ea/Eg ≈ 0.5.

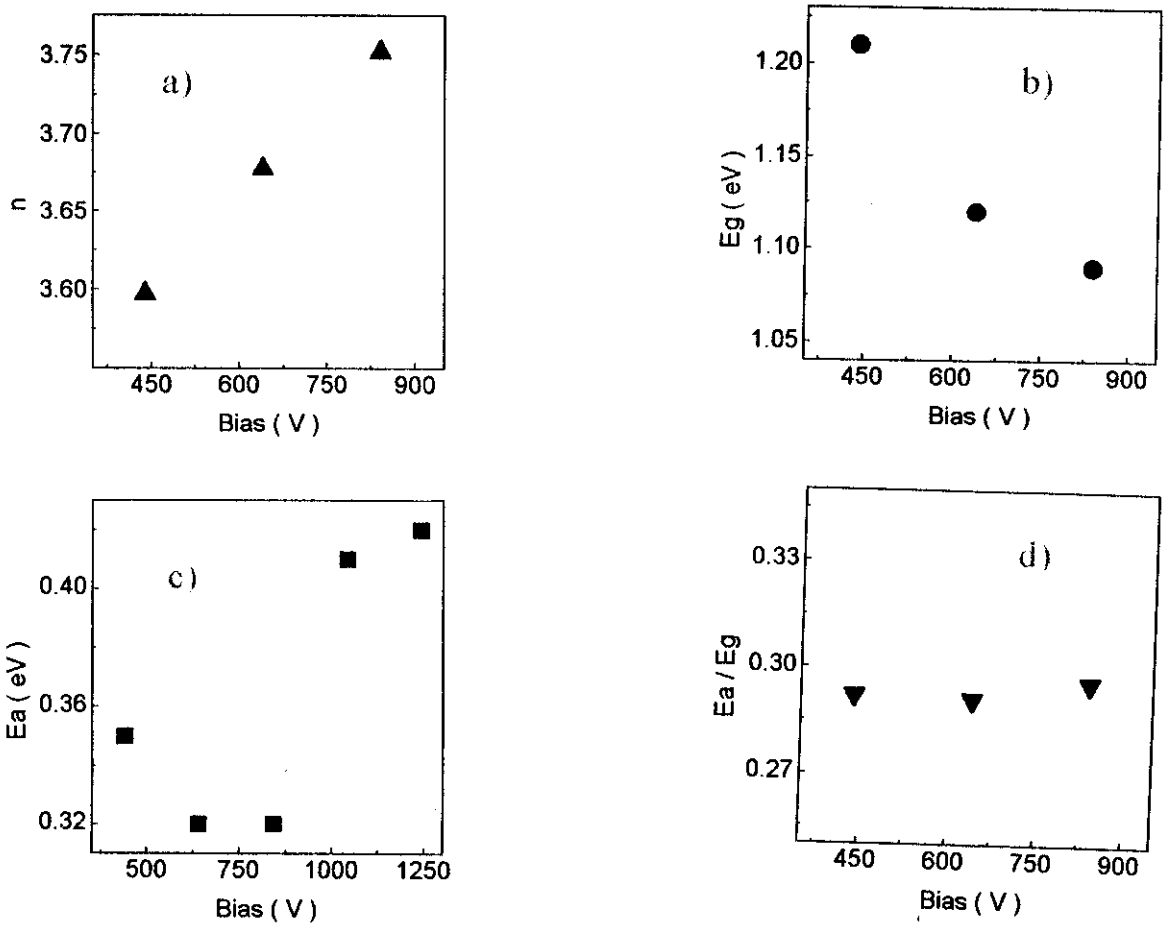


Figura 6 - Série em função da autopolarização dc do alvo (bias) : a) parte real de índice de refração na região transparente (n), b) gap de Tauc (Eg), c) energia de ativação (Ea) e d) razão Ea/Eg.

É interessante notar que para 1040 e 1240V observa-se aumento na energia de ativação (Ea superiores a 0.4 eV). Infelizmente não podemos

fazer correlação com o gap do material já que temos problemas com a análise dos dados de visível.

Analisando-se a terceira série de amostras (P_{H2}/P_{total}), no caso das duas amostras com $P_{H2}/P_{total} > 20\%$, temos os mesmos problemas na análise dos espectros de visível como descritos no caso da série anterior. As envoltórias dos pontos de mínimo dos espectros de transmissão são características de filmes não homogêneos, apresentando uma região de derivada negativa. Desse modo, ficamos com apenas os resultados das três amostras com menor valor de P_{H2}/P_{total}.

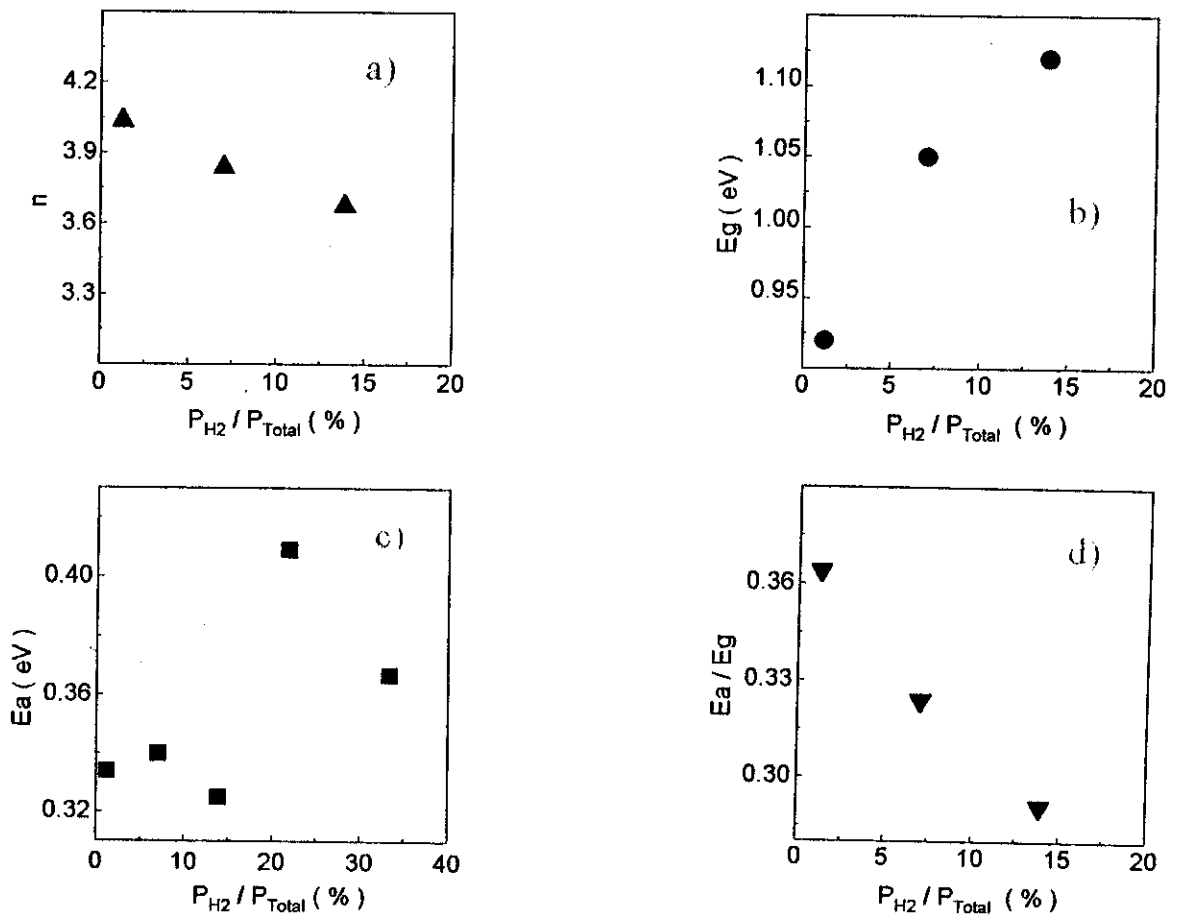


Figura 7 - Série em função da pressão parcial de hidrogênio (P_{H2}/ P_{total}) : a) parte real de índice de refração na região transparente (n), b) gap de Tauc (Eg), c) energia de ativação (Ea) e d) razão Ea/Eg.

Da discussão da seção anterior temos que o aumento de P_{H2}/P_{total} com consequente redução da pressão parcial de argônio parece não afetar a fração volumétrica de *voids* para $P_{H2}/P_{total} < 25\%$, apresentando por outro

lado um grande aumento para valores acima de 30%. Nesse sentido, o aumento da pressão parcial de hidrogênio estaria contribuíndo para um aumento da porosidade do material. Da análise de visível vemos (figura 7a) que isso ocorre também no caso onde Q (invariante) não apresentou grandes mudanças. Temos uma redução do índice de refração com aumento de P_{H2}/P_{total} quer seja por uma menor densificação do material, quer seja pela maior hidrogenação do mesmo.

Observamos anteriormente que com o aumento de P_{H2}/P_{total} até 15% temos também aumento na quantidade final de hidrogênio ligado. Tal fato reflete-se no aumento do gap de Tauc do material (figura 7b). Embora a análise das medidas de condutividade separadamente seja muito complicada, temos (figura 7c) novamente uma característica de movimentação do nível de Fermi, visto na redução de Ea/Eg. Nesse sentido, embora haja uma maior hidrogenação do material, a criação de defeitos parece ser muito grande, e de maior relevância do ponto de vista de transporte.

Por fim, dois pontos devem ser levantados. O primeiro diz respeito ao fato que curiosamente, tanto no caso da série em função da auto polarização do alvo quanto no caso da série em função da pressão parcial de hidrogênio, as amostras com espectro de visível de difícil análise e característicos de filmes não homogêneos correspondem a mudanças na tendência do comportamento da hidrogenação do material, no que diz respeito à determinação da quantidade de hidrogênio ligado através da banda de *wagging*. Essas mudanças de comportamento do ponto de vista estrutural não podem até o presente momento ser confrontadas com características optoeletrônicas mais refinadas.

O segundo ponto refere-se à aparente sensibilidade de cada processo de análise no que diz respeito a mudanças na característica do filme fino. De maneira mais clara, pequenas mudanças (ou mudanças crescentes) na qualidade do material seriam detectadas inicialmente nas propriedades de transporte, depois nas propriedades ópticas e por fim nas estruturais. Para uma maior e melhor compreensão das propriedades optoeletrônicas seria interessante um enorme estudo sistemático em torno de pequenas variações dos parâmetros de deposição.

IV.3 - Bandas de infravermelho : *wagging vs stretching*

Na análise de dados de infravermelho, aceita-se o uso da área integrada da banda de *wagging* como uma boa indicação da quantidade de hidrogênio ligado no material. Como já foi visto, há inclusive uma constante de calibração obtida por técnicas nucleares [3], onde utiliza-se amostras com baixa concentração de hidrogênio (< 15%) e acredita-se que este esteja totalmente ligado. Por outro lado, quando analisa-se a banda de *stretching* encontra-se ainda alguma controvérsia. Embora também existam algumas constantes propostas na literatura [4], ainda persistem algumas discussões: dependendo das condições de deposição utilizadas seria possível existir diferentes constantes de mola associadas ao oscilador do modo Ge-H *stretching* [3].

Em princípio, não parece existir uma explicação clara da impossibilidade de obtenção da mesma informação a partir das diferentes bandas de vibração de infravermelho. Tanto a banda de *wagging* como a banda de *stretching* deveriam fornecer informações correlacionadas. Tentamos então analisar esta possível relação utilizando todas as amostras já apresentadas. Partindo das constantes de calibração propostas por Cardona [4] :

$$C_H = A_w I_w = A_{s1} I_{s1} + A_{s2} I_{s2} \qquad (1)$$

onde $C_H \equiv$ quantidade de hidrogênio ligado, $A_w = 1.1 \times 10^{19}$ cm^{-2} , $A_{s1} = 5 \times 10^{19}$ cm^{-2} , $A_{s2} = 14 \times 10^{19}$ cm^{-2} e

$$I_x = \int \alpha(\omega) / \omega \quad d\omega \qquad (2)$$

sendo
- $x = w \rightarrow$ *wagging* Ge-H
- $x = s1 \rightarrow$ *stretching (bulk like)* Ge-H
- $x = s2 \rightarrow$ *stretching (surface like)* Ge-H

tentou-se reescrever o sistema como

$$I_w = a1 \; I_{s1} + a2 \; I_{s2} \qquad (3)$$

(a1= 4,54.. e a2= 12,72..) a fim de observar-se o comportamento das três séries. Os resultados não foram muito bons como podemos ver na figura 8a-c. Pode-se dizer que houve um bom ajuste somente no caso da série em função da temperatura do substrato. As outras duas séries chegaram a apresentar até 50% de diferença no resultado final. O fato é que tentou-se obter então novas constantes a1 e a2 usando os dados experimentais I_W , I_{S1} , I_{S2} das três séries ao mesmo tempo, sendo que um novo fracasso foi obtido.

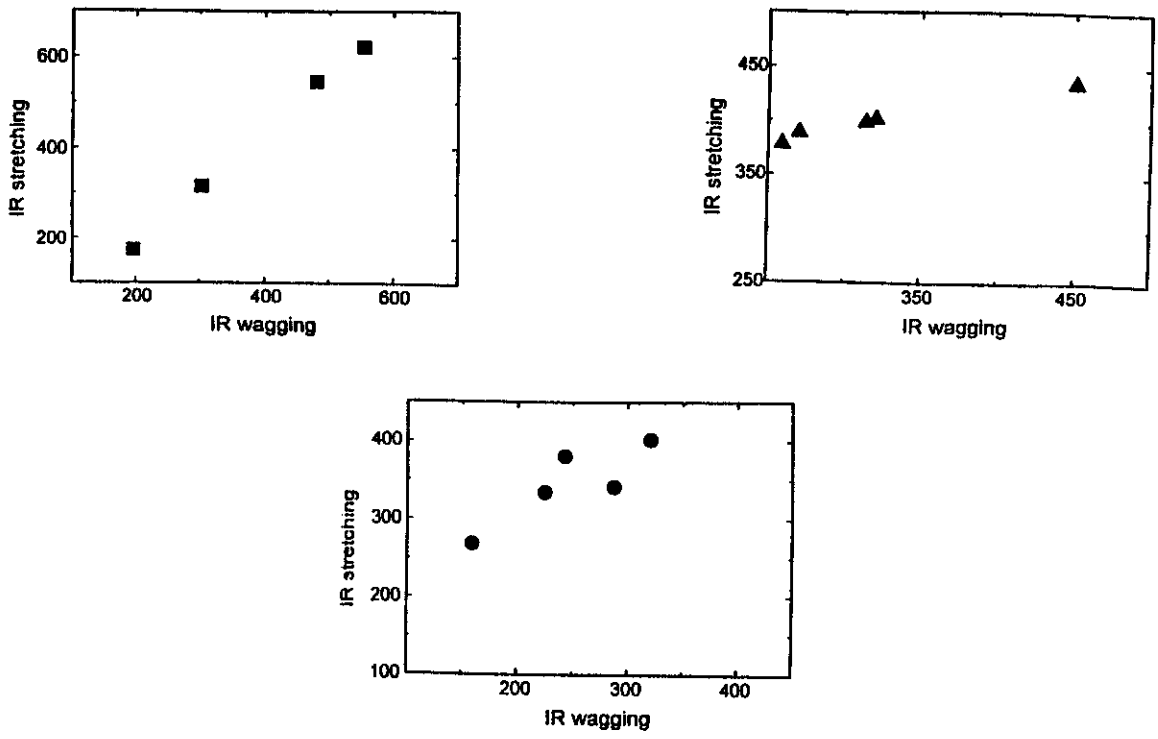


Figura 8 - Área integrada das bandas de *stretching vs wagging* usando-se as constantes propostas por Cardona. a) série em função da temperatura do substrato, b) série em função da autopolarização dc do alvo e c) série em função da pressão parcial de hidrogênio.

Acreditamos que este resultado obtido com amostras crescidas em condições tão diferentes possa ser uma indicação da influência das condições de deposição sobre a constante de mola (ξ) do oscilador Ge-H

stretching. Nesse sentido, ξ não seria uma única constante válida para qualquer germânio amorfo hidrogenado. Certamente, diferentes condições de deposição levam a diferentes tamanhos, geometrias e polarizações dos *voids* onde encontram-se os osciladores Ge-H. Em todo caso, não fomos capazes de encontrar uma perfeita relação linear entre *wagging* e *stretching*.

Ao comparar-se tal constatação com outros resultados da literatura para a-Si:H por exemplo, depositado por outras técnicas, também encontra-se alguma controvérsia. Embora alguns autores [3] acreditem que a banda de *stretching* Si-H não seja aconselhável para o uso da determinação da concentração de hidrogênio ligado, devido às mesmas razões acima apresentadas, outros [5] afirmam que é possível obter-se uma relação linear entre as bandas (Si-H) *wagging* e *stretching*. Todavia, como já foi dito, existem trabalhos experimentais que mostram a relação entre as bandas de *stretching* e a qualidade optoeletrônica do material [6]. Nesse sentido, discute-se a seguir o comportamento destas em função dos parâmetros de deposição.

IV.4 - Bandas de *Stretching* em função dos parâmetros de deposição

A partir das discussões anteriores sobre as bandas de infravermelho tem-se que as bandas de *stretching* (Ge-H) não são úteis até o momento para a determinação da concentração de hidrogênio ligado. Tem-se ainda que a relação entre as bandas *bulk like* (1880 cm^{-1}) e *surface like* (1980 cm^{-1}) são de grande ajuda na interpretação da qualidade optoeletrônica do material obtido.

Na figura 9a-c pode-se ver as bandas de *stretching* integradas plotadas em função dos distintos parâmetros de deposição, onde observa-se diferentes tendências. O aumento da temperatura de deposição influencia as duas bandas no mesmo sentido: diminui tanto a quantidade de hidrogênio ligado em vacâncias como aquela ligada em *voids* maiores. No entanto esta diminuição é mais relevante no caso da banda *surface like*. Como já foi discutido, o aumento da temperatura de deposição proporciona uma maior mobilidade superficial dos *ad-atoms* de germânio. Isso leva a um filme final com uma estrutura mais compacta onde tem-se menor quantidade de *voids*.

A menor disponibilidade de superfícies internas para a ligação dos átomos de hidrogênio leva à diminuição da banda *surface like*, como observado.

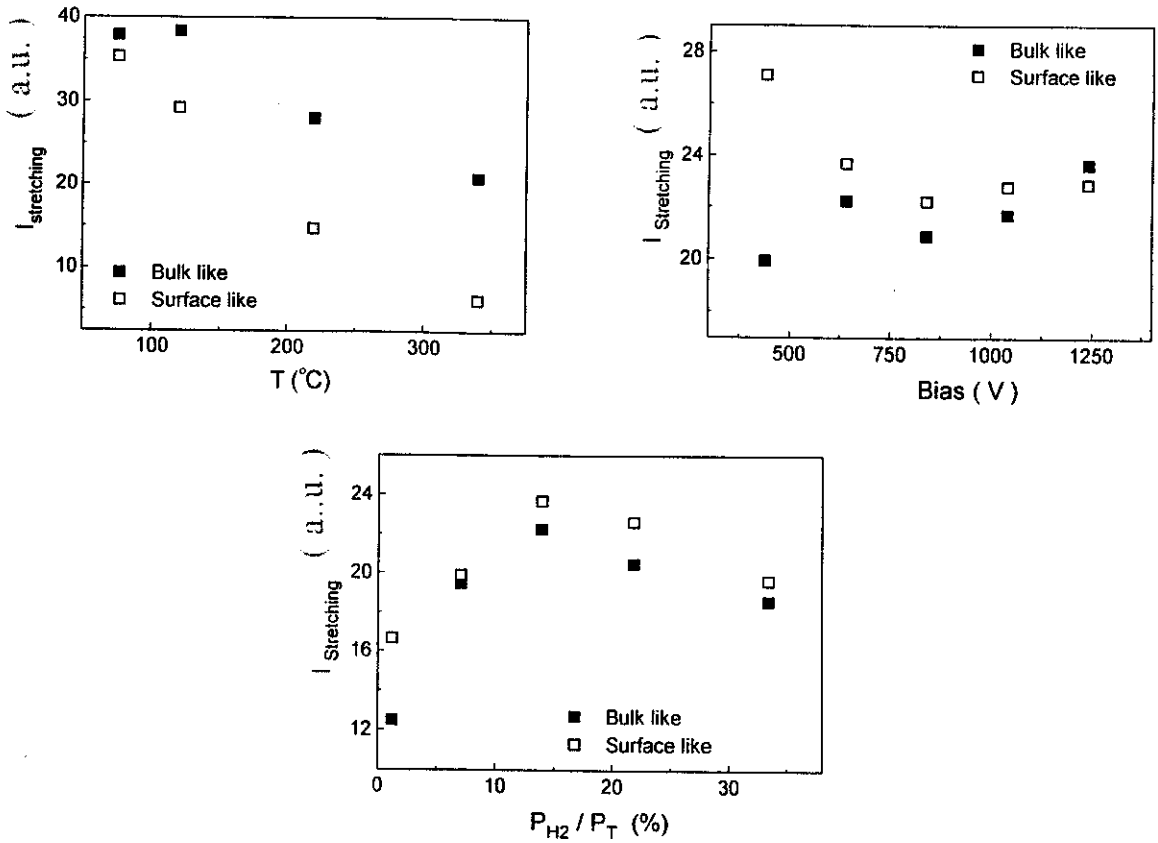


Figura 9 - Área integrada das bandas de *stretching* (a.u.) em função dos parâmetros de deposição: a) temperatura do substrato, b) autopolarização dc do alvo e c) pressão parcial de hidrogênio.

No caso do aumento da auto polarização dc (bias) do alvo, a banda de *streching - surface like* também apresenta um comportamento decrescente (figura 9b), embora este não seja linear como no caso anterior. Como a temperatura de deposição encontra-se fixa para todas as amostras, o comportamento observado é devido ao aumento do bombardeio iônico do filme durante o crescimento, associado ao aumento na energia média dos *ad-atoms* de germânio. Tem-se novamente uma estrutura que torna-se mais compacta, o que leva à diminuição da quantidade de *voids* , e à diminuição da banda *surface like*. No caso do modo *bulk like* observa-se todavia um ligeiro aumento, fato que pode estar relacionado com o aumento do número

de radicais H^+ disponíveis : *a)* aqueles que antes competiam ligando-se em *voids* maiores, *b)* novos, que surgem devido a um possível aumento de ionização proveniente do aumento da potência do plasma.

Considerando-se o estudo da razão P_{H2} / P_{total} , acredita-se que a figura 9c apresenta nova evidência de que para uma pressão parcial de gases fixa, o processo de hidrogenação está principalmente determinado pela evolução estrutural da matriz de germânio. Vê-se que, independentemente da razão entre a pressão de gases utilizada, as bandas de *stretching* das amostras desta série apresentam comportamentos parecidos. Estes são explicados da mesma forma que os resultados das respectivas bandas de *wagging*. O aumento da quantidade de hidrogênio presente na câmara de deposição contribui para o aumento da incorporação do mesmo no filme de germânio dependendo da evolução estrutural (a qual está afetada pela diminuição dos íons de argônio) e da disponibilidade de radicais H^+ produzidos no plasma.

Acreditamos que tanto a temperatura de deposição como a polarização (bias) dc do alvo possuem influência especial sobre cada modo da banda de *stretching*. A princípio, não conseguimos observar diferenças relativas entre os modos de *stretching* causados pela influência da pressão parcial de hidrogênio. Esta parece influenciar as duas bandas da mesma forma.

Referências

[1] M. Mulato, I. L. Torriani and I. Chambouleyron, presented at ICAS15, Cambridge, UK, J. of Non-Cryst. Solids , **164-166** , 155 (1993).

[2] R. Swanepoel, J. Phys. E. : Sci. Instrum. , **16** , 1214 (1983).

[3] C. J. Fang, K. J. Gruntz, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond, G. Müller and S. Kalbitzer, J. of Non-Cryst. Solids , **35 & 36** , 255 (1980).

[4] M. Cardona, phys. stat. sol. (b) , **118** , 463 (1983).

[5] A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A. Lanford and N. Maley, Phys. Rev. B , **45** (23) , 13367 (1992).

[6] E. Bhattacharya and A. H. Mahan , Appl. Phys. Lett. , **52** (19) , 1587 (1988).

V - Conclusões

Nesse trabalho estudamos amostras de filmes finos de germânio amorfo hidrogenado crescidas em função de três dos principais parâmetros de deposição : *i)* temperatura do substrato ; *ii)* auto polarização dc do alvo (bias) e *iii)* razão entre a pressão parcial de hidrogênio e a pressão total (P_{H2} / P_{total}). As amostras foram crescidas por *rf reactive sputtering* com pressão total de deposição constante para todas as amostras.

As principais técnicas de caracterização utilizadas foram espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) e espectroscopia de infravermelho. Foram ainda utilizadas caracterizações complementares como condutividade elétrica no escuro em função da temperatura, espectroscopia de visível e infravermelho próximo e microscopia eletrônica de varredura.

Durante o trabalho não procurou-se uma otimização das propriedades estruturais e optoeletrônicas do material , mas sim uma compreensão das tendências e características da influência da variação de alguns dos principais parâmetros de deposição.

Acredita-se que o crescimento estrutural dos filmes finos esteja fortemente influenciado pela mobilidade superficial dos *ad-atoms* de germânio quer seja pela variação da temperatura do substrato, quer seja pelo aumento da energia média dos átomos 'sputerados' causado pela variação da auto polarização dc do alvo. Esta última contribui ainda para um aumento do bombardeio iônico (Ar^+) da superfície do filme fino durante a deposição, fato que também influencia a compactação do material.

De acordo com a análise de SAXS, a hidrogenação do material parece não ser fator determinante para a fração volumétrica de *voids* a altas temperaturas de deposição.

Alguns trabalhos já analisaram a influência das condições de deposição na natureza dos filmes [1,2], sendo que a fração de *voids* em germânio amorfo obtido por evaporação foi variada por deposição assistida por feixe de íons [3]. O bombardeio iônico parece aumentar a densidade do filme, efeito que é mais forte no caso do germânio amorfo que no silício amorfo [1]. O aumento da mobilidade superficial das espécies reativas devido a aumento na temperatura do substrato e/ou na energia de bombardeio iônico resultando no aumento da densidade de centros de

nucleação [2] também já foi observado. Estes resultados estão na mesma direção de nossas conclusões.

Da análise de infravermelho, as bandas de absorção (Ge-H) *stretching* parecem ser mais sensíveis a variações nas propriedades do material que as bandas de *wagging*, sendo que até o presente momento o uso das bandas de *stretching* para a determinação da quantidade de hidrogênio ligado é desaconselhável. Tal fato segue associado ao fracasso da tentativa de uma calibração entre a área integrada da banda de *stretching* e a banda de *wagging*. Essa observação poderia ser uma indicação da variação da constante de mola associada ao oscilador do modo *stretching* (em função de diferentes formas, polarizações, etc, da cavidade onde encontra-se o oscilador) em função de diferentes condições de deposição. Tal estudo permanece ainda em aberto.

Dentre as técnicas de caracterização utilizadas acredita-se que pequenas e/ou crescentes mudanças nas características e qualidades das amostras de filmes de a-Ge:H seriam observadas inicialmente nos resultados de transporte, depois nos ópticos e por fim nos estruturais.

Do estudo da técnica de SAXS e da interpretação de seus resultados encontra-se que alguns erros podem levar a interpretações e conclusões duvidosas: *i)* uso da lei de Guinier fora da sua região de validade ou para sistemas de partículas espalhadoras de tamanho variado (Apêndice I) e *ii)* aparecimento de possíveis artefatos computacionais no cálculo da função de distribuição de tamanhos D(r) (Apêndice II). Para contornar este último problema acredita-se que um possível método corretor esteja apresentado no Apêndice III.

Por fim, embora ainda exista muito trabalho a ser feito no campo dos semicondutores amorfos hidrogenados, pensamos que este trabalho contribua para a compreensão do sistema em estudo.

Referências

[1] A. M. Antoine, B. Drevillon and P. Rocca i Cabarrocas, J. of Non-Cryst. Solids , **77 & 78** , 769 (1985).

[2] A. M. Antoine, B. Drevillon and P. Rocca i Cabarrocas, J. Appl. Phys. , **61** (7) , 2501 (1987).

[3] J. E. Yehoda, B. Yang, K. Vedam and R. Messier, J. Vac. Sci. Technol., **A6** (3), 1631 (1988).

APÊNDICE - 1 Discussão sobre o uso e abuso da lei de Guinier

A técnica de espalhamento de raios-X a baixos ângulos é hoje em dia muito utilizada na caracterização de ordem de meio alcance (10-1000Å) de sistemas desordenados. Desde os seus primeiros dias [1,2] muito progresso já foi obtido nos campos teórico, experimental e de tratamento de dados. O objetivo desse apêndice é a discussão sobre o uso e abuso da lei de Guinier em regiões onde esta não é válida [3-11]. Considerando a expressão teórica para a amplitude da intensidade espalhada e considerando ângulos muito pequenos, Guinier [1,2] aproximou a intensidade total espalhada por uma função exponencial do raio de giro (Rg) das partículas espalhadoras. Rg^2 é a distância média quadrática aos centros de gravidade das partículas espalhadoras, sendo que o papel de massa é substituído pelos elétrons.

A lei de Guinier :

$$I(h) = I_0 \exp [- h^2 Rg^2 / 3] \qquad (A1\text{-}1)$$

onde h (= 4 π sin θ / λ) é o valor absoluto do vetor de espalhamento, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, 2θ é o ângulo de espalhamento e I_0 é uma constante, é válida para $h \rightarrow 0$. No geral, pode ser utilizada para determinar-se o raio de giro em regiões onde $h_{max} Rg < 1$.

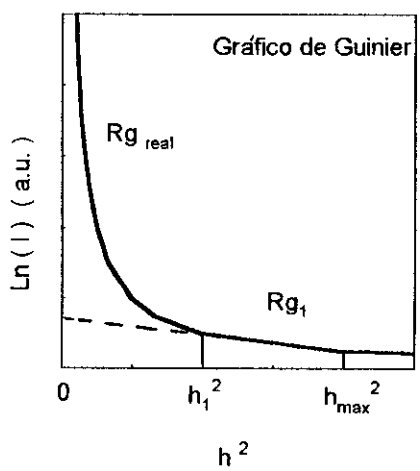


Figura 1 - Determinação de Rg em diferentes regiões de h. O uso da expressão de Guinier na região entre h_1 e h_{max} leva ao valor errôneo Rg1. Note que a curva de espalhamento não segue a lei de Guinier para $h \rightarrow 0$ quando utiliza-se Rg1.

Quando Rg é determinado num intervalo $[h_1, h_{max}]$ e a curva real de espalhamento não segue a lei de Guinier segundo esse valor de Rg para o intervalo $[0, h_1]$ (linha tracejada), sendo superior a esta como ilustrado na figura 1, tem-se uma subestimação do valor real de Rg. Em realidade esse tipo de procedimento tem sido seguido por muitos autores [3,4,6-10]. O uso da determinação de Rg no intervalo $[h_1, h_{max}]$ ou mesmo em regiões de h maior que h_{max} (h Rg > 1) pode fatalmente levar a uma simplificação muito grande do sistema em estudo. Deve-se ter muito cuidado ao utilizar-se a lei de Guinier: *a)* como já foi dito, para $h > h_{max}$ a lei de Guinier não é válida; *b)* para valores de h maiores que h_{max} a contribuição dos termos de maior potência de h na série de expansão da intensidade espalhada pode ser relevante, assim como pode existir uma grande influência da forma das partículas espalhadoras (região de Porod) [2,12] e ; *c)* pode ser que o sistema em estudo apresente uma distribuição variada de tamanhos (sistema polidisperso) [2,12] , o que será discutido a seguir.

Consideremos um sistema de partículas espalhadoras de forma fixa (partículas esféricas) mas com tamanhos variados. Utilizemos a distribuição de tamanhos D(r) normalizada:

$$\int D(r) \; dr = 1 \qquad \text{(A1-2)}$$

com os limites de integração aproximados para r_{min} e r_{max} . A intensidade de espalhamento de partículas independentes será então expressa por:

$$I(h) = \int D(r) \; i_0(h,r) \; dr \qquad \text{(A1-3)}$$

onde $i_0(h,r)$ é a intensidade espalhada por uma única partícula com raio característico r. Para esferas uniformes tem-se [13] :

$$i_0(h,r) = J_{3/2}{}^2(hr) \; r^6 / (h\,r)^3 \qquad \text{(A1-4)}$$

sendo $J_{3/2}(hr)$ a função de Bessel de primeiro tipo.

Toma-se então funções de distribuição D(r) arbitrárias e calcula-se suas respactivas intensidades espalhadas, com as quais calcula-se os diferentes valores de Rg correspondentes a diferentes regiões em h. Exemplos de curvas D(r) escolhidas são ilustrados na figura 2. Estes são representativos de sistemas físicos característicos como:

i) curva I : um semicondutor amorfo hidrogenado ideal, o qual corresponderia a um material compacto apresentando *voids* de pequeno tamanho;

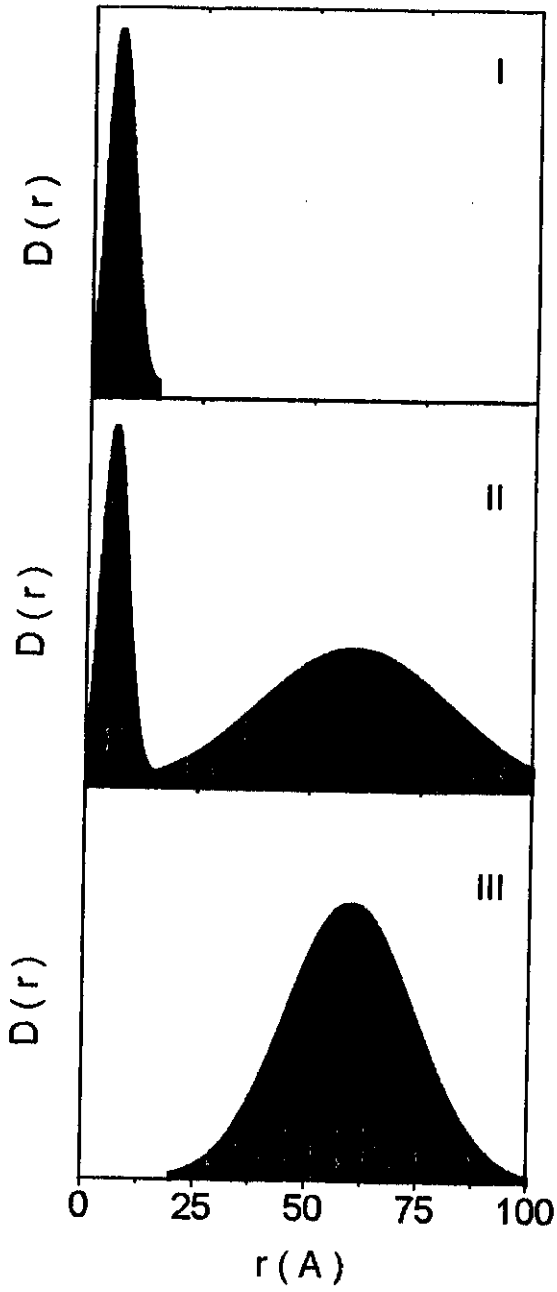


Figura 2 - Exemplos teóricos de curvas de distribuição de tamanhos de partículas espalhadoras. As áreas sob as curvas estão normalizadas para serem igual a 1.

ii) curva II : um típico semicondutor amorfo hidrogenado não otimizado, o qual pode apresentar uma distribuição bimodal composta por uma população de pequenos *voids* junto com população de *voids* maiores;
iii) curva III : um péssimo semicondutor amorfo hidrogenado que apenas apresentasse uma população de grandes *voids* ou qualquer outro sistema físico com distribuição de partículas em torno de 60Å.

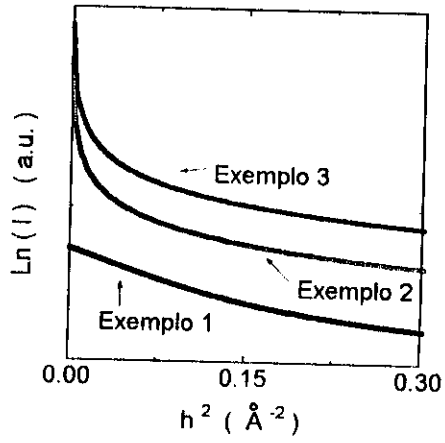


Figura 3 - Gráfico de Ln(I) *vs* h^2 das amostras exemplo representadas na figura 2. A curva de espalhamento da amostra 3 foi multiplicado por 10 para maior clareza, uma vez que na realidade, em algumas regiões confunde-se com a curva da amostra 2.

	Intervalo do vetor de espalhamento - h ($Å^{-1}$)			
	[0.001,0.05]	[0.05,0.1]	[0.1,0.3]	[0.4,0.77]
Amostra 1	8.7	8.7	8.7	3.6
Amostra 2	65.3	31.6	14.3	4.2
Amostra 3	60.8	27.2	12.2	3.8

Tabela 1 - Valores de raio de giro (Rg Å) obtidos em diferentes regiões de vetor de espalhamento (h).

Na figura 3 apresenta-se suas respectivas curvas de espalhamento. Valores de Rg em função da região em h escolhida são apresentados na tabela 1. A amostra 1 apresenta um comportamento linear no intervalo $1.10^{-3} \leq h \leq 0.34$ $Å^{-1}$, o que leva a Rg= 8.7 Å. Caso Rg fosse determinado para h

> 0.3 $Å^{-1}$ teria-se o valor subestimado de Rg= 3.6 Å. No caso das outras duas amostras é possível obter-se o valor de Rg correto para h < 0.05 $Å^{-1}$. No entanto para maiores valores de h surgem outras três regiões lineares que levam a Rg inferior ao real.

Deve ser notado que as diferenças entre as amostras são praticamente perdidas caso utilize-se Rg determinado no intervalo 0.3 ≤ h ≤ 0.8 $Å^{-1}$. Valores muito similares de Rg são assim obtidos: 3.6, 4.2 e 3.8 Å. Essa informação incorreta pode levar a pensar que as amostras são muito parecidas, o que é uma conclusão errada.

Outro ponto muito interessante é que sabe-se que a terceira amostra não possui partículas de raio inferior a 20 Å. No entanto, ao utilizar-se regiões de h > 0.1 $Å^{-1}$ pode-se encontrar valores de Rg tais como 12.2 e até mesmo 3.8 Å, um completo absurdo.

Nas referências [7-10] pode-se observar que existem dados experimentais em regiões de h inferiores àquelas utilizadas para a determinação de Rg. Em adição a isso, esses dados experimentais para h tendendo a zero, não seguem a lei de Guinier segundo os valores de Rg calculados pelos autores. Em outras palavras, na prática, estes autores estão adotando um procedimento similar ao utilizado na figura 1 para o cálculo de Rg1. Nesse sentido, considerando-se que estes sistemas possam ser polidispersos, pode estar havendo uma subestimação do tamanho real das partículas espalhadoras. Não podemos afirmar que não há partículas de tamanho correspondente ao valor do raio de giro especificado nos trabalhos que possam estar contribuindo para a curva de espalhamento. No entanto, claramente o valor de Rg apresentado é uma sobre simplificação do problema.

Referências

[1] A. Guinier , Ann. de Phys., **12** (11^{th} series) , 161 (1939).

[2] A. Guinier and A. Fournet , "Small Angle Scattering of X-rays" , New York: John Wiley (1955).

[3] R. Belissent, A. Chenevas-Paule and M. Roth , J. of Non-Cryst. Solids , **59 & 60** , 229 (1983).

[4] S. Miyazaki, Y. Mishima, M. Hirose and Y. Osaka , J. of Non-Cryst Solids , **59 & 60** , 787 (1983).

[5] R. Belissent, A. Chenevas-Paule and M. Roth , Physica , **117B** & **118B** , 941 (1983).
[6] R. Sonnberger, H. Bestgen and G. Dietz , Z. Phys. B - Condensed Matter, **56** , 289 (1984).
[7] D. L. Williamson, A. H. Mahan, B. P. Nelson and R. S. Crandall , Appl. Phys. Lett. , **55** (8) , 783 (1989).
[8] A. H. Mahan, D. L. Williamson, B. P. Nelson and R. S. Crandall , Phys. Rev. B , **40** (17) , 12024 (1989).
[9] D. L. Williamson, A. H. Mahan, B. P. Nelson and R. S. Crandall , J. of Non-Cryst. Solids , **114** , 226 (1989).
[10] S. Muramatsu, S. Matsubara, T. Watanabe, T. Shimada, T. Kamiyama and K. Suzuki , J. of Non-Cryst. Solids , **150** , 163 (1992).
[11] K. Suzuya, T. Kamiyama, T. Yamamura, K. Okamura and K. Suzuki , J. of Non-Cryst. Solids , **150** , 167 (1992).
[12] O. Glatter and O. Kratky , "Small Angle X-ray Scattering" , Academic Press (1982).
[13] I. S. Fedorova and P. W. Schmidt, J. Appl. Cryst. , **11** , 405 (1978).

APÊNDICE II - Tratamento de Sistemas Polidispersos

Invariante

No caso de medidas experimentais de sistemas polidispersos - partículas de forma fixa mas com tamanho variado - já foi demonstrado no Apêndice I que a análise de Guinier não é um bom procedimento.

Informação indireta mas importante pode ser obtida quando analisamos a curva de I(h) *vs* h^2 . O invariante, definido como:

$$Q = \int I(h)\ h^2\ dh \qquad \text{(A2-1)}$$

está intimamente relacionado com a fração volumétrica das partículas espalhadoras presente na amostra [1,2]. Para um sistema composto de partículas espalhadoras de grande tamanho tem-se uma curva I(h) h^2 que vai a zero (ou torna-se muito inferior ao valor do máximo) em pequenos valores de h. Na figura 1 tem-se as curvas I(h) h^2 correspondentes às amostras 1 e 2 do Apêndice I. A curva da amostra 1 é claramente relevante até h = 0.6 $Å^{-1}$, enquanto que a correspondente da amostra 2 é importante apenas até h = 0.1 $Å^{-1}$. Entretanto, deve ser observado ainda que ao determinar-se a razão entre as áreas da figura 1 encontra-se $Q_2/ Q_1 > 500$. Isto é uma clara indicação do maior "poder de espalhamento" da amostra 2, o que é atribuído à maior quantidade de partículas de maior tamanho.

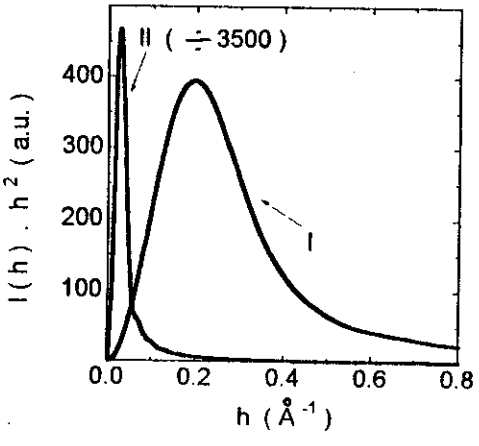


Figura 1 - Invariante (área sob as curvas) correspondente às amostras 1 e 2 do apêndice 1.

Vê-se assim que na análise de sistemas polidispersos o uso de toda a curva de espalhamento é de fundamental importância. Um procedimento adicional muito interessante seria a determinação da função de distribuição de tamanhos D(r), o que será tratado a seguir.

Discussão sobre a determinação da distribuição de tamanhos para sistemas polidispersos.

Ao longo do tempo, muitos procedimentos foram sugeridos para o cálculo da distribuição de tamanhos de sistemas polidispersos. O trabalho de Roess [3] propõe a determinação da distribuição de massa através de tranformadas inversas da intensidade espalhada. Foi utilizada a tranformada de Tichmarsh [4] para a obtenção da distribuição de massa de um sistema de esferas de tamanho variável. Riseman [5] obteve uma expressão que permite a obtenção da distribuição de tamanho através de simples integração numérica. A expressão obtida é mais simples que a apresentada na ref. [3], embora os pressupostos iniciais sejam os mesmos: partículas esféricas e que não interagem. Esses métodos iniciais não foram muito utilizados devido à ausência das facilidades computacionais em sua época.

Vonk [6] testou dois métodos : *a)* o primeiro baseado em quadrados mínimos de um sistema matricial linear que resulta após a substituição da integral por uma somatória discreta; o número de pontos experimentais da intensidade espalhada deve ser muito superior ao número de pontos da função distribuição desejada. A fim de evitar-se oscilações na função D(r) são inseridas condições de contorno determinadas por tentativa e erro. *b)* o segundo método está baseado no uso de transformadas de Fourier e relaciona a função de correlação com a intensidade total espalhada através da distribuição de cordas.

Nas suas conclusões, Vonk levanta algumas advertências sobre os possíveis artefatos computacionais que podem surgir ao calcular-se a função de distribuição de tamanhos para o caso de partículas de pequenos tamanhos. Foi observado que a posição do máximo da distribuição era usualmente bem determinado. O método de Vonk foi utilizado por exemplo

para determinar-se a distribuição multimodal de partículas espalhadoras em carvão bituminoso [7].

Schmidt *et al* determinaram expressões analíticas para o cálculo da função distribuição de comprimentos no caso de cilindros finos [8] e a distribuição de diâmetros no caso de discos circulares finos [9]. Fedorova e Schmidt [10] também utilizaram a transformada de Tichmarsh e propuseram uma técnica para calcular a distribuição de tamanhos para qualquer forma de partículas. O pressuposto básico é que a função de espalhamento de uma única partícula possa ser expressa como o quadrado de uma função de Bessel de primeiro tipo e ordem ν . Eles obtiveram explicitamente a expressão de D(r) para o caso de uma distribuição de esferas (embora haja um erro tipográfico no artigo original - ref [10]) :

$$D(r) = (1/r^2) \int [\, I(h)\, h^4 - c_4] \{ [1 - 2/(hr)^2] \cos 2hr - [1 - 1/2(hr)^2]\, 2 \sin 2hr \} \, dr \qquad \text{(A2-2)}$$

onde r é o raio da partícula e C_4 é determinado por:

$$\lim_{h \to \infty} I(h)\, h^4 = c_4 \qquad \text{(A2-3)}$$

Esse procedimento foi utilizado por exemplo com aerogels [11] e vidros dopados [12].

O trabalho de Svergun *et al* [13] trata o problema da polidispersidade através do uso do método de regularização de Tikhonov para a solução de problemas de pouca estabilidade. Um programa de computador chamado Gnom [14] foi desenvolvido; este permite determinar a distribuição de volume para um sistema de esferas e a distribuição de tamanhos para outras formas de partículas. Ele permite ainda o tratamento de sistemas monodispersos - aquele cuja distribuição em tamanho aproxima-se de um delta. Esse método foi também utilizado na ref. [12]. Os autores afirmam que os resultados obtidos são comparáveis aos correspondentes ao uso do método anterior.

Nós utilizamos os dois últimos métodos para uma comparação entre seus resultados, quando fornecemos como alimentação curvas de intensidade espalhadas teóricas, das quais já sabíamos de antemão qual era a

distribuição de tamanhos original. O método de Fedorova e Schmidt [10] será aqui chamado Método I, enquanto que o método de Svergun *et al* [13] será chamado Método II. Independentemente do método escolhido, foi observado que artefatos de cálculo como oscilações em torno e próximas de zero assim como forte divergências para ± infinito podem ocorrer.

O procedimento geral foi o seguinte: uma grande quantidade de funções de distribuição normalizadas foram produzidas arbitrariamente. Estas foram então utilizadas na equaçao A1-3 para o cálculo da curva de intensidade espalhada I(h). Estas, por sua vez, foram usadas como entrada para o Método I com o uso da equação A2-2 e para o Método II no uso do programa Gnom. A distribuição de volumes fornecida pelo programa Gnom foi então dividida por r^3 para fornecer a função de distribuição radial a ser comparada com a D(r) do Método I. As duas respostas são então comparadas com a curva de distribuição original.

Utilizou-se funções D(r) iniciais que representavam diversos sistemas polidispersos distintos tais como : um , dois , três e até mesmo quatro modos. Também foram utilizadas diversas funções matemáticas, embora fosse pouco provável encontrar um sistema físico que estas pudessem representar: distribuição constante, linear crescente e decrescente, degrau, parabólica, e muitas outras. Um teste importante foi o uso de uma função monodispersa centrada em r = 30 Å que também foi tratada como polidispersa.

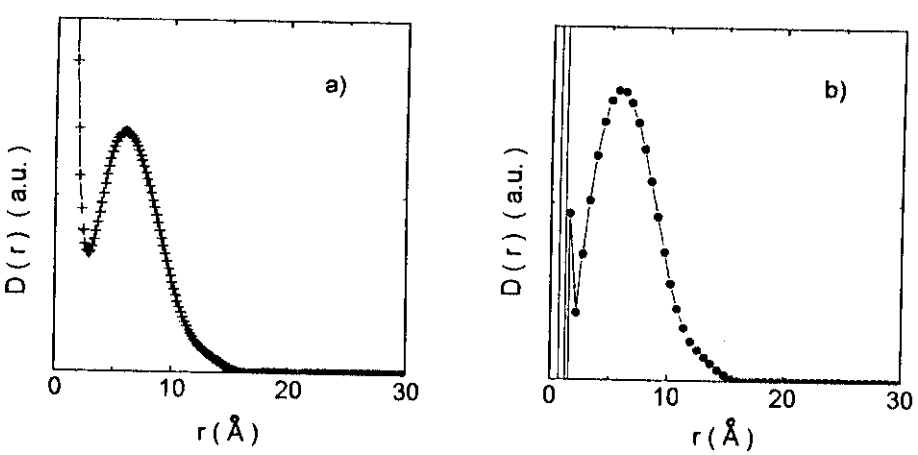


Figura 2 - Resposta do Método I (a) e Método II (b) para o caso da amostra exemplo 1 do apêndice 1.

A região de h que foi utilizada corresponde a $1 \cdot 10^{-3} \leq h \leq 0.8$ Å^{-1} (500 pontos). A integração numérica foi realizada pelo método de Simpson. O comportamento geral dos dois métodos foi sempre o mesmo. Foi observado um grande erro na determinação da distribuição de pequenas partículas no caso de sistemas de um único modo. Para sistemas de dois, três ou quatro modos, dependendo da relação entre os seus valores máximos e também das larguras das distribuições, aquelas correspondentes às menores partículas foram até mesmo completamente perdidas. Na figura 2 é apresentada a resposta dos dois métodos para o caso da amostra 1 utilizada no Apêndice I. Pode ser visto facilmente que ambos apresentaram distribuições quase idênticas para altos valores de r ($4 \leq r \leq 14$ Å). Eles inclusive reconheceram a posição do valor de máximo da distribuição. Entretanto, para $r < 4$ Å a distribuição do Método I apresenta um mínimo e depois diverge para $+ \infty$. A distribuição do Método II apresenta grandes oscilações que podem ser vistas pelas linhas contínuas que ligam pontos adjascentes (que podem até mesmo não estar representados na figura). Este tipo de distribuição (monomodal) parece ser aquela para a qual a resposta dos dois métodos é a mais próxima, sendo inclusive próximas à distribuição original, embora deva ser dito novamente que há grandes erros para o caso de partículas de pequeno tamanho.

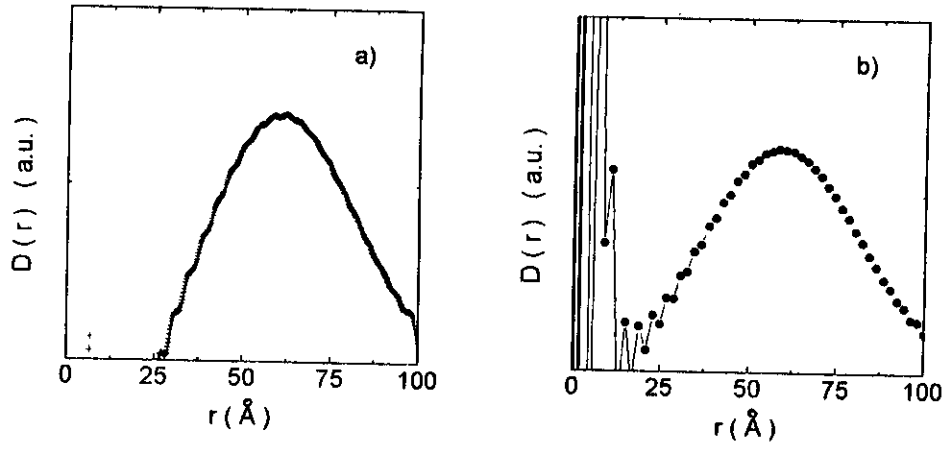


Figura 3 - Resposta do Método I (a) e Método II (b) para o caso da amostra exemplo 2 do apêndice 1.

Aumentando-se a complexidade do problema e analisando agora a amostra 2 do Apêndice I, vamos encontrar novos fracassos (figura 3). O

Método I reconheceu a posição correta do máximo da distribuição de maior tamanho (r = 60 Å), mas não foi capaz de identificar o outro modo. Deve ser notado a presença de oscilações artificiais para r < 50 Å e que para r < 30 Å a distribuição não é matematicamente bem comportada e não possui sentido físico. O Método II também reconheceu a posição do pico em 60 Å, mas para r < 30 Å pode-se ver as oscilações indesejáveis. Este também não foi capaz de reconhecer o pico de menores valores de r.

A resposta dos dois métodos para o caso monodisperso foi praticamente a mesma. Encontrou-se uma distribuição muito estreita em torno do valor correto r = 30 Å. Fora da região 28 ≤ r ≤ 32 Å, ambos apresentaram oscilações artificiais em torno de D(r) = 0 . Entretanto deve ser notado que a maior amplitude das oscilações artificiais corresponde a 0.2 vezes o valor do pico em 30 Å.

Como já foi dito, conclue-se que este é sempre o caso independentemente da distribuição inicial: a curva D(r) para os menores valores de r é sempre duvidosa e com grande erro. As oscilações observadas nos dois métodos sempre aumentam em amplitude com o decréscimo em r.

Poderia-se imaginar que os erros até aqui apresentados fossem oriundos da aproximação de infinito para h_{max} = 0.8 Å^{-1}. No geral esta aproximação parece ser bastante boa uma vez que aumentos em h_{max} e no número de pontos existentes no intervalo não resultaram em qualquer diferença na resposta final.

Em conclusão acredita-se que os problemas levantados sejam intrínsecos do processo de análise. O erro no cálculo da função D(r) parece ser uma função inversa de r assim como parece ser função das maiores partículas presente no sistema. De modo geral, as maiores mascaram as menores, pois as informações destas estão distribuídas inversamente com h. As informações das partículas maiores estão sempre mais próximas a regiões de h tendendo a zero, onde a curva de espalhamento apresenta maior intensidade.

Por um lado, como vimos no Apêndice I, a determinação do raio de giro (quando em regiões erradas de h) pode levar a uma simplificação do sistema em análise no sentido de subestimar-se o tamanho das partículas existentes. Por outro lado, a determinação da função D(r), como visto aqui, pode levar a uma sobre estimação do tamanho das partículas apresentando grandes erros na determinação das menores populações.

Muito cuidado deve ser tomado ao calcular-se a função de distribuição de tamanhos através de qualquer método. O programa Gnom

pode tornar-se uma faca de dois gumes no sentido que permite que o usuário escolha o parâmetro de minimização do funcional arbitrariamente. Assim, diferentes usuários podem encontrar diferentes soluções para o mesmo sistema. Muito cuidado e simulações são necessárias para evitar-se o aumento dos problemas que já existem. No caso do Método I , precisa-se de uma boa cauda da curva experimental uma vez que o parâmetro C_4 deve ser determinado da maneira mais precisa possível. Caso não tenha-se um valor de C_4 confiável o método não deve ser utilizado. Todavia, os resultados obtidos são completamente independentes do usuário.

No Apêndice III apresenta-se um possível método corretor para ser utilizado com as fórmulas analíticas de Fedorova e Schmidt (Método I).

Referências

[1] A. Guinier and A. Fournet , "Small Angle Scattering of X-rays" , New York: John Wiley (1955).

[2] O. Glatter and O. Kratky , "Small Angle X-ray Scattering" , Academic Press (1982).

[3] L. C. Roess , The J. of Chem. Phys. , **14** (11) , 695 (1946).

[4] E. C. Titchmarsh , "Introduction to the Theory of Fourier Integrals", Oxford University Press, New York, (1937).

[5] J. Riseman , Acta Cryst. , **5** , 193 (1952).

[6] C. G. Vonk , J. Appl. Cryst. , **9** , 433 (1976).

[7] J. S. Lin, R. W. Hendricks, L. A. Harris and C. S. Yust , J. Appl. Cryst. , **11** , 621 (1978).

[8] P. W. Schmidt, V. B. Emel'yanov and I. S. Fedorova , J. of Coll. and Interf. Science , **67** (2) , 226 (1978).

[9] P. W. Schmidt, I. S. Fedorova and V. B. Emel'yanov , J. of Coll. and Interf. Science, **67** (2) , 234 (1978).

[10] I. S. Fedorova and P. W. Schmidt , J. Appl. Cryst. , **11** , 405 (1978).

[11] A. Emmerling and J. Fricke , J. of Non-Cryst. Solids , **145** , 113 (1992).

[12] G. Fagherazzi, P. Riello and G. C. Righini , J. of Non-Cryst. Solids, **142** , 63 (1992).

[13] D. I. Svergun, A. V. Semenyuk and L. A. Feigin , Acta Cryst. **A44** , 244 (1988).
[14] A. V. Semenyuk and D. I. Svergun , J. Appl. Cryst. , **24** , 537 (1991).

APÊNDICE III - Método Corretor para cálculo de distribuição de tamanhos a partir de curvas de SAXS de sistemas polidispersos.

As equações A1-3 e A2-2

$$I(h) = \int D(r)\ i_0(h,r)\ dr \qquad \text{(A1-3)}$$

$$D(r) = (1/r^2) \int [\, I(h)\, h^4 - c_4] \{ [1 - 2 / (hr)^2] \cos 2hr - [1 - 1/ 2(hr)^2]\, 2 \sin 2hr \} \ dr \qquad \text{(A2-2)}$$

podem ser facilmente calculadas em qualquer computador pessoal. Entretanto, é muito importante manter em mente que há sempre um erro presente no cálculo final:

$$F_{calculada}(X) = F_{real}(X) + Erro(X) \qquad \text{(A3-1)}$$

A integração numérica da equação A1-3 é a mais simples quando a distribuição D(r) é bem especificada. Seu erro é menor que aquele existente na avaliação numérica da equação A2-2. Outro ponto importante é que na equação A1-3 a função de distribuição é considerada como normalizada pela equação A1-2:

$$\int D(r)\ dr = 1 \qquad \text{(A1-2)}$$

Já na equação A2-2, a função D(r) obtida não possui qualquer normalização, seu resultado é apenas proporcional ao resultado real [1]. Acredita-se que o erro computacional envolvido no cálculo da função D(r) seja o responsável pelos artefatos observados na distribuição das partículas de menor tamanho. Com o objetivo de evitar e/ou eliminar tais fracassos, testou-se um método numérico corretor. Este baseia-se na redução da contribuição das partículas de maior tamanho para a intensidade total espalhada.

Partindo de distribuições D(r) arbitrárias e normalizadas, calculou-se a intensidade espalhada I(h) simulada pela equação A1-3. Assume-se que o erro no cálculo de I(h) é desprezível quando comparado ao erro na determinação de curvas D(r) subsequentes. A expressão D(r) original pode ser expressa pela soma das distribuições desconhecidas:

$$D(r) = D_1(r) + D_2(r) + D_3(r) + ... + D_m(r) \qquad \text{(A3-2)}$$

Importante recordar que sabe-se a priori que tanto D(r) como as funções $D_i(r)$ possuem apenas valores não negativos.

Quando a integração numérica da equação A2-2 é realizada pela primeira vez, tem-se:

$$D_n(r) = D_1(r) + \text{Erro}(r) \qquad \text{(A3-3)}$$

onde Erro(r) representa todos os já discutidos e perfeitamente reconhecíveis artefatos numéricos. Faz-se então $D_1(r)$ como sendo apenas a parte relevante da função $D_n(r)$; os valores sem sentido físico são forçados a zero. A equação A1-3 pode ser então utilizada novamente para calcular-se a intensidade $I_1(h)$ espalhada pela distribuição $D_1(r)$. A função $I_1(h)$ é então subtraída da intensidade total espalhada original:

$$I_{1n}(h) = I(h) - I_1(h) \qquad \text{(A3-4)}$$

Um novo valor C_4 é então determinado para $I_{1n}(h)$ e a equação A2-2 é aplicada novamente:

$$D_n(r) = D_2(r) + \text{Erro}(r) \qquad \text{(A3-5)}$$

onde $D_2(r)$ pode ser obtida analogamente a $D_1(r)$. Toma-se a nova função $D_n(r)$ e faz-se seus pontos incorretos iguais a zero. A nova distribuição $D_2(r)$ é então adicionada à $D_1(r)$ para estimar-se de forma mais aproximada a correta D(r):

$$D_{total}(r) = D_1(r) + D_2(r) \qquad \text{(A3-6)}$$

Uma nova intensidade espalhada $I_3(h)$ pode ser calculada através da equação A1-3 usando-se $D_{total}(r)$, após o que é subtraída da intensidade original:

$$I_{3n}(h) = I(h) - I_3(h) \qquad \text{(A3-7)}$$

Um novo C_4 é obtido para $I_{3n}(h)$ e também uma nova distribuição de tamanhos pela equação A2-2 :

$$D_n(r) = D_3(r) + \text{Erro}(r) \qquad \text{(A3-8)}$$

onde agora $D_3(r)$ é obtida como antes aconteceu com $D_1(r)$ e $D_2(r)$. Os pontos sem sentido de $D_n(r)$ são manualmente mudados para zero. A distribuição total de tamanhos será então igual a:

$$D_{total}(r) = D_1(r) + D_2(r) + D_3(r) \qquad \text{(A3-9)}$$

Este processo pode ser interrompido a qualquer momento desejado. O número de recorrências necessárias dependerá das características da função D(r) original, ou em casos reais, da complexidade do sistema que estiver sendo analisado e da qualidade da curva experimental da intensidade espalhada. Deve-se lembrar que a cada nova aplicação do método, um novo valor de C_4 tem que ser determinado. Muitas vezes, este pode ser o ponto limitante do processo no sentido que a intensidade espalhada pode não apresentar uma boa cauda e C_4 não possa ser determinado com a qualidade necessária.

A curva D(r) que é obtida pela equação A2-2 não está normalizada [1]. Caso a curva $D_1(r)$ venha a ser normalizada, a intensidade de espalhamento recalculada quando subtraída da curva I(h) original poderá levar a valores negativos. Tal fato descarta o uso de qualquer normalização durante o processo. Testou-se o método corretor em diversas distribuições iniciais simuladas. As curvas $D_1(r)$ obtidas no primeiro cálculo sempre levaram a:

$$\int D_1(r)\ dr = I > 1 \qquad \text{(A3-10)}$$

Dividiu-se então todas as curvas $D_i(r)$ intermediárias ($D_1(r)$, $D_2(r)$, $D_3(r)$, ...) durante o processo do método corretor pela primeira potência de dez maior que I. Um possível critério de parada do método corretor pode então ser utilizado:

$$\int D_{total}(r)\ dr = I_{total} \qquad \text{(A3-11)}$$

A distribuição final $D_{total}(r)$ será aceitável de acordo com a proximidade de I_{total} do valor unitário.

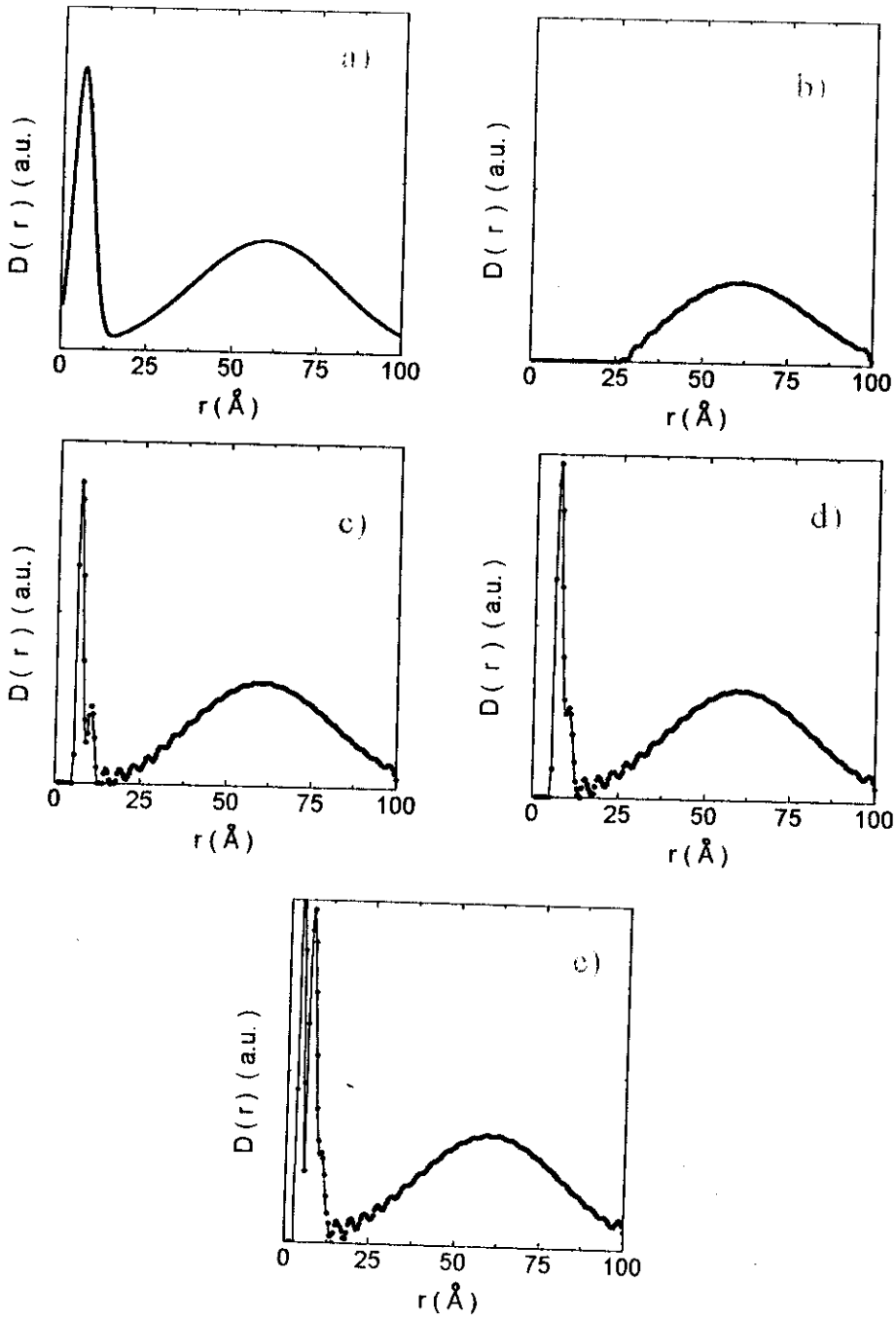


Figura 1- a) distribuição original, b) aplicação do Método I (apêndice 2), c) primeira aplicação do método corretor (note a recuperação da distribuição de menores tamanhos), d) segunda aplicação do método corretor e e) última aplicação do método corretor (pode estar havendo começo de deterioração da qualidade, com aumento de artefatos computacionais).

Como já foi visto, o simples uso da expressão analítica do Método I para o caso da amostra 2 (figura 2, Apêndice 1) leva a informações incompletas e até mesmo incorretas da curva D(r).

Ao fazer-se os pontos sem sentido da distribuição da figura 3 [Ap.2] serem iguais a zero e aplicando-se o método corretor pela primeira vez encontra-se a nova distribuição D(r) da figura 1c. Pode ser visto que a distribuição das partículas de menor tamanho começa a ser recuperada. Entretanto, deve ser notado que ainda persistem as oscilações artificiais.

A segunda aplicação do método corretor leva à distribuição D(r) da figura 1d , onde vê-se a grande melhora na qualidade da distribuição das partículas menores. Mesmo que o processo seja interrompido nesse momento, deve-se salientar: *a)* o máximo valor da distribuição de menores tamanhos é 1.2 vezes o valor real original, *b)* as oscilações artificiais não foram eliminadas por completo, *c)* apesar de a) e b) , a distribuição D(r) final recupera importante informação que não é obtida com a simples aplicação do Método I.

Infelizmente, o método corretor não pôde ser mais aplicado nesse sistema devido à baixa qualidade da determinação do novo valor C_4. Caso o processo fosse ainda assim aplicado, encontraria-se a distribuição D(r) da figura 1e , a qual não é muito boa. Uma possível "fraqueza" que parece existir no método corretor pode ser característica de algumas distribuições. Pode ser difícil obter informações sobre distribuições de pequenos tamanhos se estas apresentam larguras muito mais estreitas que os modos de maior tamanho.

Um segundo exemplo da aplicação do método corretor é apresentada na figura 2. Tem-se a distribuição D(r) original (figura 2a) e três outras curvas correspondentes a sucessivas distribuições calculadas. A curva simulada original é basicamente trimodal com distribuições centradas em r= 30, 100 e 200 Å. A primeira aplicação da equação A2-2 leva à distribuição da figura 2b onde tem-se apenas uma distribuição bimodal. Deve ser notado que encontrou-se pontos negativos que foram forçados a zero nos intervalos [0,75] , [130, 150] e [270,300]. Apenas os dois modos de maior tamanho em r foram identificados. Terminando-se a análise nesse ponto nada poderia ser dito sobre as partículas de tamanho $r < 75$ Å.

A primeira aplicação do método corretor produz a curva da figura 2c. Pode ver-se que a distribuição de menores tamanhos começa a desenvolver-se. A segunda aplicação do método é representada pela última curva (figura

2d). Esta é sem dúvida a mais próxima da distribuição original, embora ainda apresente informação incorreta para r < 14 Å.

Os bons resultados obtidos com estes dois exemplos estão na mesma direção de muitos outros que não são aqui apresentados. A contínua e correta aplicação do método corretor parece sempre levar ao mesmo resultado prático: melhora a informação sobre as distribuições de grandes tamanhos e traz importante informações sobre aquelas de menor valor em r. Em geral, não importa quantos modos existem na distribuição D(r) original.

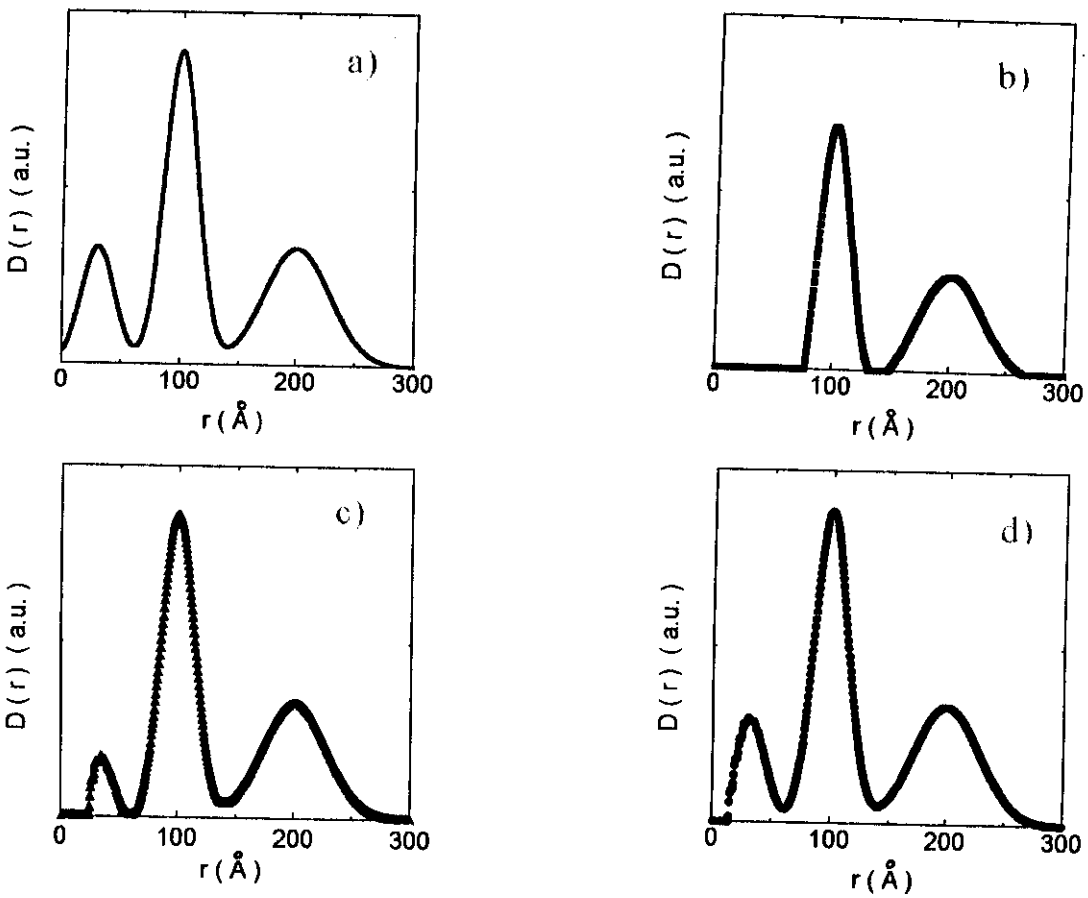


Figura 2 - a) distribuição original, b) simples aplicação do Método I (apêndice 2), c) primeira aplicação do método corretor e d) segunda aplicação do método corretor.

Referências

[1] I. S. Fedorova and P. W. Schmidt, J. Appl. Cryst. , **11** , 405 (1978).