

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”

Dissertação de Mestrado

Cristalização do Germânio Amorfo
Induzida pelo Alumínio: Caracterização
por Espectroscopia Raman

Aluno: Lucas Romano Muniz

Orientador: Prof. Dr. Ivan Chambouleyron

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Física “Gleb Wataghin” da
Universidade Estadual de Campinas para
obtenção do título de Mestre em Física.

12 de Março de 2007



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE LUCAS ROMANO MUNIZ – RA 009166 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 12 / 03 / 2007.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Ivan Emílio Chambouleyron (Orientador do Candidato) –
DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva – DF/UNESP – Bauru

Prof. Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva – DEQ/IFGW/UNICAMP

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

M925c	<p style="text-align: center;">Muniz, Lucas Romano Cristalização do germânio amorfo induzida pelo alumínio : caracterização por espectroscopia Raman / Lucas Romano Muniz. -- Campinas, SP : [s.n.], 2007.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Ivan Emilio Chambouleyron. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".</p> <p style="text-align: center;">1. Germânio amorfo. 2. Cristalização. 3. Alumínio. 4. Raman, Espectroscopia de. I. Chambouleyron, Ivan Emilio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.</p> <p style="text-align: right;">(vsv/ifgw)</p>
-------	---

- **Título em inglês:** Aluminium induced crystallization of the amorphous germanium : characterization for Raman spectroscopy
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Amorphous germanium
 2. Crystallization
 3. Aluminium
 4. Raman spectroscopy
- **Área de concentração:** Prop. Óticas e Espectrosc. Da Mat. Condensada ; Outras Inter. da Mat. Com Rad. e Part.
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**

Prof. Ivan Emilio Chambouleyron
Prof. José Humberto Dias da Silva
Prof. Eduardo Granado Monteiro da Silva
- **Data da defesa:** 12.03.2007
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física

Dedico este trabalho aos meus pais.

Agradecimentos

Primeiramente dedico este trabalho a Deus.

Agradeço de coração ao Professor Ivan Chambouleyron pela orientação, amizade e apoio durante estes anos de convivência.

A minha cara-metade Éryka pelo amor, carinho, compreensão e apoio permanente durante todo este trabalho.

Agradeço aos meus pais pelo intenso amor, carinho e compreensão. Eles sempre acreditaram na minha capacidade.

Ao Professor Antônio Ricardo Zanatta da USP/São Carlos pela grande ajuda com as medidas de Raman e discussões relevantes ao projeto. A sua esposa Cristina pelo apoio e ajuda no laboratório.

Aos meus amigos da sala 50.1: Myriano, Gustavo Viana e Paulo Barbieri.

Meus grandes amigos da república: Joel, Cassiano, Luis Fernando (Jão), Diogo, Hugo e demais moradores.

Agradeço por fim a FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro durante estes anos.

Muito obrigado a todos.

Desejaria contemplar um mundo no qual a educação visasse libertar o espírito da juventude e não aprisioná-lo numa armadura de dogmas destinada a protegê-lo, ao longo da sua existência, das flechas das provas objetivas. O mundo tem necessidade de corações abertos, de espíritos francos, e não é por intermédio de sistemas rígidos, antigos ou novos, que se poderão obter.

Bertrand Russel

Resumo

Neste trabalho estudamos os mecanismos microscópicos que levam à cristalização de filmes finos de a-Ge induzida pela presença de alumínio. A cristalização foi estudada em amostras dopadas com impurezas Al e também em amostras multicamada (com camada intermediária do metal).

Nas amostras dopadas, contribuimos para estabelecer o papel da hidrogenação e do substrato no processo de cristalização a baixa temperatura induzida pelo alumínio. Para tal propósito, quatro séries de amostras de a-Ge(Al), depositadas sob condições nominais idênticas, foram estudadas: hidrogenadas, amostras livres de hidrogênio, depositadas sobre substratos de silício cristalino e vidro Corning 7059, respectivamente. Neste propósito, a concentração de impurezas foi mantida no nível de dopagem ($10^{-5} < [\text{Al}/\text{Ge}] < 2 \times 10^{-3}$). Além disso, os filmes foram submetidos a recozimentos térmicos acumulativos na faixa de 200–500 °C. Espectroscopia de espalhamento Raman foi utilizada para caracterizar o processo de cristalização. O papel da impureza Al como semente precursora para cristalização de a-Ge:H tem sido claramente estabelecida, confirmando que o fenômeno de *MIC* (Metal Induced Crystallization) ocorre em nível atômico. Além do mais, tem sido encontrado que a hidrogenação e a natureza periódica do substrato possuem papel fundamental para o aparecimento de sementes cristalinas em baixas temperaturas. A evolução da cristalização com a temperatura de recozimento e a análise da distribuição de tamanho dos cristais indica que a formação das sementes cristalinas ocorre na interface filme amorfo–substrato.

Filmes de a-Ge com espessuras variadas (12–2600 nm) foram depositados sobre substratos de c-Si e vidro Corning 7059 cobertos com uma camada de Al. A mesma série de amostras foi depositada sobre c-Si sem a camada metálica. Após a deposição as amostras foram submetidas a tratamentos de recozimento térmico na faixa 150–700 °C. As amostras multicamada não apresentaram fenômeno de *MIC* em baixas temperaturas. Algumas delas indicaram formação de ligas $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ através da camada intermediária de Al. A difusão de átomos de Ge e Si através da camada metálica levam à formação de ligas em temperaturas elevadas (600–700 °C). A formação de ligas depende da espessura da camada de a-Ge e também da natureza do substrato. Na série sem a camada metálica somente ocorreu a cristalização térmica do filme de a-Ge.

Abstract

This research work studies the microscopic mechanisms leading to the low-temperature crystallization of amorphous germanium (a-Ge) films induced by aluminum. The crystallization process was studied in Al-doped samples and also in multi-layer structures possessing an Al layer sandwiched between the substrate and the a-Ge film.

In the case of Al-doped samples, we contribute to confirm the importance of hydrogenation and to establish the fundamental role played by the substrate in the crystallization process. For such a purpose, four series of a-Ge(Al) samples, deposited under identical nominal conditions, were studied: hydrogenated and H-free samples deposited onto crystalline silicon and onto glass substrates. On purpose, the impurity concentration was kept at a doping level ($10^{-5} < [\text{Al}/\text{Ge}] < 2 \times 10^{-3}$). Furthermore, the films were submitted to cumulative 15 min. thermal annealing steps in the 200-500 °C range. Raman scattering spectroscopy was used to characterize the crystallization process. The role of the Al impurity as a precursor seed for the crystallization of a-Ge:H has been definitely confirmed, an indication that the Al-induced MIC phenomenon occurs at an atomic level. The evolution of the crystalline fraction with annealing temperature and the analysis of the crystallite size distribution strongly suggest that the formation of the crystal seeds occurs at the amorphous film–substrate interface during deposition.

The multi-layer samples did not crystallize at low temperatures. Films of a-Ge with varied thicknesses (12–2600 nm) were deposited onto c-Si and onto glass substrates covered with a thin (200 nm) Al layer. Similar samples were also deposited onto c-Si substrates but without the metallic layer. After deposition, the samples were submitted to cumulative 15 min. thermal treatments in the 200-700 °C range. In some samples, $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ alloy microcrystals form within the intermediate Al layer. The diffusion of Ge and Si atoms through the aluminum layer allowed the formation of such alloys at high temperatures (600–700 °C). The formation of Si-Ge alloys depends on the thickness of the a-Ge layer and also on the nature of the substrate. The thermal annealing of the aluminum-free structures lead to the crystallization of the a-Ge film only.

Trabalho publicado durante a pós-graduação

Aluminium-induced nano-crystalline Ge formation at low temperatures

L. R. Muniz, C. T. M. Ribeiro, A. R. Zanatta e I. Chambouleyron, *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 076206 (2007).

Sumário

Capítulo 1

<i>Introdução</i>	pág. 01
Referências Capítulo 1	pág. 05

Capítulo 2

<i>Semicondutores Amorfos</i>	pág. 06
2.1 – Introdução	pág. 06
2.2 – Métodos e Condições de Deposição das Amostras	pág. 09
2.3 – O papel da hidrogenação	pág. 14
2.4 – Tratamentos de Recozimento Térmico	pág. 16
2.5 – Resumo	pág. 16
Referências Capítulo 2	pág. 17

Capítulo 3

<i>Técnicas de Caracterização</i>	pág. 18
3.1 – Espectroscopia Raman	
(a) Teoria Básica	pág. 18
(b) Distribuição de Tamanho de Cristais	pág. 22
3.2 – Difusão de Espécies	pág. 26
3.3 – Resumo	pág. 29
Referências Capítulo 3	pág. 30

Capítulo 4

<i>Cristalização do a-Ge Induzida por Al</i>	pág. 32
4.1 – Introdução	pág. 32
4.2 – Amostras após deposição	pág. 32
4.3 – Amostras recozidas termicamente	pág. 34
4.4 – Discussão	pág. 41
O papel da impureza alumínio	pág. 41
Recozimento térmico e hidrogenação	pág. 44
Stress Mecânico	pág. 47
O papel do substrato	pág. 50
Distribuição de tamanho dos cristais	pág. 52
4.5 – Resumo	pág. 60
Referências Capítulo 4	pág. 61

Capítulo 5

<i>Cristalização Induzida por Al nas Amostras Multicamada</i>	pág. 64
5.1 – Introdução	pág. 64
5.2 – Mecanismos de Difusão	pág. 65
5.3 – Cristalização das Amostras Multicamada	pág. 67
(a) Amostras com camada de Al	pág. 67
(b) Amostras sem camada de Al	pág. 79
5.4 – Discussão	pág. 81
O papel da camada de Al	pág. 81
Espessura da camada de a-Ge	pág. 83
Natureza do Substrato	pág. 85
5.5 – Resumo	pág. 86
Referências Capítulo 5	pág. 88

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas Futuras pág. 90

Apêndice

Distribuição de Tamanho dos Cristais pág. 93

A.1 – Introdução pág. 93

A.2 – O Método de Deconvolução pág. 94

A.3 – Experimento Numérico pág. 96

A.4 – Considerações Finais pág. 98

Referências pág. 100

Índice de Figuras

Capítulo 2

- Fig. 2.1 – Estruturas atômicas de Redes **pág. 07**
Fig. 2.2 – Distribuições de Estados **pág. 08**
Fig. 2.3 – Sistema de *rf-sputtering* **pág. 10**
Fig. 2.4 – Ligações de átomos de Hidrogênio **pág. 15**

Capítulo 3

- Fig. 3.1 – Espectro Raman de Ge **pág. 26**

Capítulo 4

- Fig. 4.1 – Espectro Raman de a-Ge:H dopado com Al **pág. 33**
Fig. 4.2 – Hidrogenação em função do recozimento térmico **pág. 35**
Fig. 4.3 – Cristalização Gradual versus Explosiva **pág. 36**
Fig. 4.4 – Espectro Raman deconvoluído **pág. 38**
Fig. 4.5 – *FWHM* em função do tamanho do cristal **pág. 53**
Fig. 4.6 – Evolução da Distribuição de Tamanho dos Cristais **pág. 54**
Fig. 4.7 – Fração Cristalina versus Concentração de Al **pág. 56**
Fig. 4.8 – Fração Cristalina em função de T_A **pág. 58**
Fig. 4.9 – Distribuição de Cristais da amostra D.2 **pág. 59**

Capítulo 5

- Fig. 5.1 – Esquema de amostra multicamada **pág. 65**
Fig. 5.2 – Concentração de átomos de Ge e Si na camada Al **pág. 66**
Fig. 5.3 – Espectro Raman das séries α e β após $T_A = 400^\circ C$ **pág. 68**

Fig. 5.4 – Espectro Raman das séries α e β após $T_A = 500^\circ C$	pág. 70
Fig. 5.5 – Espectro Raman das séries α e β após $T_A = 600^\circ C$	pág. 72
Fig. 5.6 – Posição dos picos em função da composição de Ge	pág. 76
Fig. 5.7 – Espectro Raman das séries α e β após $T_A = 700^\circ C$	pág. 77
Fig. 5.8 – Espectro Raman da série γ após $500^\circ C$ e $600^\circ C$	pág. 80

CAPÍTULO 1

Introdução

Entre as décadas de 60 e 70, o germânio amorfo (a-Ge) foi um dos semicondutores mais estudados [1-3]. A motivação principal para estes estudos era entender o papel da desordem estrutural nas propriedades ópticas e eletrônicas do material. Na década de 70 descobriu-se que a presença de hidrogênio no Ge amorfo produzia efeitos notáveis nas propriedades eletrônicas e ópticas, no sentido que o material se comportava como o seu homólogo cristalino (ou quase) e era possível modificar as suas propriedades elétricas pela adição de elementos dopantes das colunas III e V da Tabela Periódica. As aplicações tecnológicas tornaram-se possíveis, pois descobriu-se que o hidrogênio passiva os defeitos profundos (ou de coordenação) que domina as propriedades do material não-hidrogenado.

Neste mesmo período histórico, descobriu-se que filmes de a-Ge (e também de a-Si) cristalizam a baixas temperaturas quando colocados em contato com certos metais, tais como: Al, Au, Ag, etc. [4-6]. Nestas condições as temperaturas de cristalização, tipicamente entre 100 °C e 250 °C, são bem inferiores às aquelas correspondentes, tanto a temperatura do ponto eutético para a liga a-Ge/metál quanto para a cristalização térmica do semicondutor. Este fenômeno, conhecido por *MIC* (*Metal induced crystallization*), têm atraído a atenção de muitos pesquisadores que procuram entender os mecanismos microscópicos que levam à cristalização do a-Ge induzida por espécies metálicas.

A cristalização dos semicondutores amorfos ocorre a partir da nucleação de átomos ao redor de “sementes” de cristalização (*crystal seeds* ou *embryos*). O processo de nucleação produz nano-cristais cujo tamanho depende de vários parâmetros experimentais, tais como: natureza e temperatura do substrato durante o processo de deposição; pressão; Bias; potência; concentração de espécies dopantes,

espessuras das camadas (no caso de estruturas tipo multicamada); condições de recozimento térmico (temperatura, atmosfera, duração, etc.); presença de átomos contaminantes; etc.

No Laboratório de Pesquisas Fotovoltáicas do IFGW-UNICAMP, o assunto foi tema de interesse nos últimos anos. As propriedades estruturais, ópticas e elétricas (eficiência de dopagem eletrônica dos elementos das colunas III e V) de filmes de germânio amorfo foram estudados em função das condições de deposição, para a qual usou-se sempre a técnica de *rf-sputtering*. No decorrer das pesquisas foi observado o fenômeno do *MIC* em amostras de a-Ge:H dopado com alumínio depositadas a 220 °C sobre substratos de silício cristalino. O fenômeno, porém, não era detectado em amostras idênticas depositadas sobre substratos de vidro. A partir destas evidências experimentais, o fenômeno *MIC* induzido pelos átomos de Al no a-Ge:H foi estudado e as principais conclusões publicadas oportunamente. [7,8]. Estes estudos permitiram estabelecer algumas certezas: a) o hidrogênio determina um papel fundamental e, b) o fenômeno de nucleação ocorre em nível atômico, não sendo necessária uma camada metálica. A partir destes resultados construiu-se uma explicação fenomenológica que postulava o átomo de alumínio em coordenação tetraédrica como sendo a semente de cristalização em torno da qual se ordenavam os átomos de Ge vizinhos.

Porém, esta contribuição original ao tema não conseguia explicar a falta de cristalização em filmes idênticos depositados sobre vidro. Também, não foi simples encontrar a relação entre estes resultados de cristalização com átomos isolados de Al e aqueles provenientes de experiências que consideravam camadas de metal e de semicondutor em contato (estruturas multicamada). Dentro deste contexto de pesquisa se insere o presente trabalho. Ele busca informações complementares que permitam determinar qual a influência do substrato nos mecanismos microscópicos que levam à aparição de nano-cristais em filmes de a-Ge dopados com alumínio. Também procurou-se comparar os resultados de cristalização em filmes dopados

com aqueles obtidos em estruturas multicamada em condições idênticas de recozimento térmico.

Ambas as estruturas foram depositadas sobre substratos de silício cristalino e também sobre vidro Corning 7059. Ocorrem mecanismos distintos quanto ao processo de cristalização nas amostras dopadas e nas amostras multicamada. Os resultados mostram que nas amostras dopadas, acontece o fenômeno de *MIC*, enquanto que nas amostras multicamada formou uma liga cristalina de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$.

Nesta dissertação, apresentaremos as principais conclusões em capítulos separados. Os conceitos básicos relacionados aos semicondutores amorfos, o papel do hidrogênio nas propriedades deste grupo de materiais, o método de deposição usado na preparação das amostras, juntamente com a descrição dos processos de recozimento térmico estão no Capítulo 2. No Capítulo 3 são discutidos os conceitos básicos das técnicas utilizadas para a caracterização das amostras: espalhamento Raman (principal técnica adotada) e a difusão entre espécies. Os resultados obtidos para ambos os tipos de estruturas, filmes dopados com Al e filmes multicamada, são expostos nos Capítulos 4 e 5, respectivamente. O capítulo 4 contém uma discussão detalhada dos principais mecanismos que levam a cristalização a-Ge, tais como: o papel do Al nas diferentes configurações, o grau de hidrogenação e o papel do hidrogênio para a cristalização do a-Ge, a importância do substrato cristalino, os efeitos de stress, a análise do tamanho dos micro-cristais nos diferentes estágios do recozimento térmico, etc. Esta parte da tese foi recentemente submetida e aceita para publicação na revista *Journal of Physics: Condensed Matter*. O capítulo 4 é, na verdade, a reprodução parcial do artigo mencionado. No capítulo 5, que trata das estruturas multicamada, são particularmente importantes os mecanismos de difusão e inter-difusão das espécies, os tempos de recozimento térmico e o aparecimento de ligas micro-cristalinas. As principais conclusões e as perspectivas futuras para este tipo de estudo estão dispostas no Capítulo 6 desta dissertação. No final desta dissertação apresentamos um Apêndice, este, mostra o método utilizado para obtenção da Distribuição de Tamanho dos Cristais utilizando Espectroscopia Micro-

Raman. Os resultados de experimentos de simulação também se fazem presente neste Apêndice.

REFERÊNCIAS

CAPÍTULO 1

- [1] W. Paul, G. A. N. Connell e R. J. Temkin, *Adv. Phys.* **22**, 531 (1973).
- [2] R. J. Temkin, W. Paul e G. A. N Connell, *Adv. Phys.* **22**, 581 (1973).
- [3] G. A. N. Connell, R. J Temkin, e W Paul, *Adv. Phys.* **22**, 643 (1973).
- [4] F. Oki, Y. Ogawa, and Y. Fujiki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**, 1056 (1969).
- [5] T.J. Konno ant R. Sinclair, *Philos. Mag. B* **66**, 749 (1992).
- [6] S. R. Herd, P. Chaudhari and M. H. Brodsky, *J. Non-Cryst. Solids* **7**, 309 (1972).
- [7] I. Chambouleyron, F. Fajardo and A. R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3235 (2001).
- [8] A. R. Zanatta and I. Chambouleyron, *J. Appl. Physics* **97**, (9) CID 094914 (1st May 2005).

CAPÍTULO 2

Semicondutores Amorfos

2.1 Introdução

A diferença fundamental entre os semicondutores amorfos e os cristalinos é que os primeiros não possuem uma disposição regular dos átomos ao longo da rede. Nos semicondutores cristalinos existe uma ordem de longo alcance *LRO* (*large range order*), associada à existência de uma perfeita periodicidade (também chamada invariância translacional) na estrutura do material. A ordem de curto alcance *SRO* (*short range order*), está determinada pela coordenação de cada espécie atômica e constitui o arranjo regular dos primeiros vizinhos de qualquer átomo da rede. Desde um ponto de vista teórico, a ordem de longo alcance é fundamental para o cálculo de bandas de energia através da utilização do Teorema de Bloch [1], contudo ela não determina exclusivamente as propriedades físicas dos sólidos [2]. A ordem de curto alcance determina a interação eletrostática entre vizinhos na rede, sendo, portanto, a principal responsável pelas propriedades físicas do semicondutor em questão.

As teorias de estado sólido supõem redes cristalinas ideais, ou seja, uma rede infinita e sem nenhuma perturbação. Esta idealização é muito útil para o cálculo das funções de onda de elétrons e buracos, quando na determinação da estrutura de bandas e propriedades pertinentes ao sólido em questão. Na realidade, as redes cristalinas sempre apresentam algum tipo de defeito à perfeita periodicidade, seja devido à extensão finita do cristal, seja às imperfeições sempre presentes na rede. A presença da uma desordem topológica (variação no valor dos ângulos e no comprimento das ligações) e a conservação da ordem de curto alcance são a principal característica das redes dos semicondutores amorfos. A caracterização da estrutura eletrônica destas redes faz apelo a outras técnicas, e não ao teorema de

Bloch. A existência da ordem de curto alcance *SRO* (ordenamento químico local) permite cálculos *ab initio* das propriedades deste tipo de materiais [3]. Os semicondutores amorfos, embora privados da periodicidade ao longo de sua estrutura, apresentam características semelhantes aos cristais da mesma espécie, propriedades estas determinadas pelas ligações entre primeiros vizinhos.

Na Figura 2.1 esquematizamos as redes cristalina e amorfa em duas dimensões, indicando os tipos de defeito encontrados em semicondutores reais.

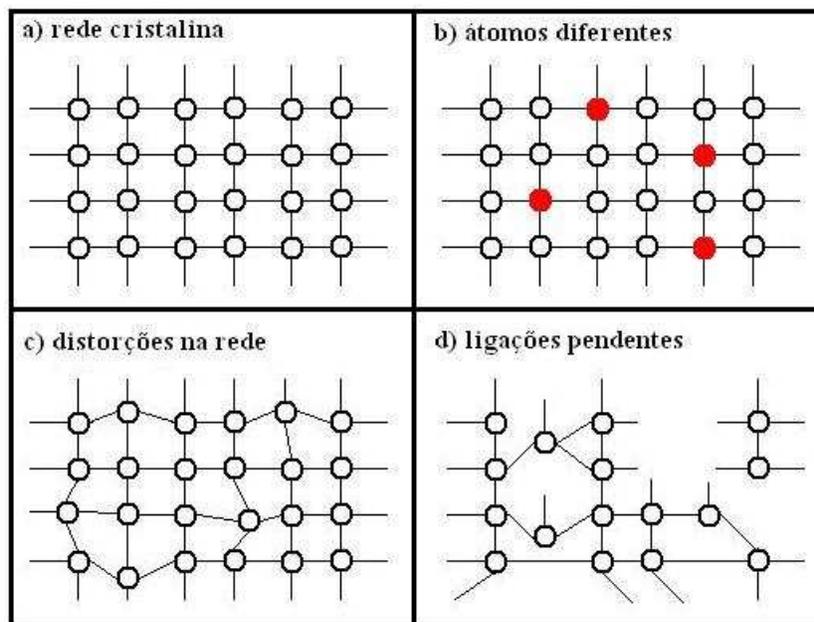


Figura 2.1 - Esquemas ilustrativos, em duas dimensões, de alguns tipos de estruturas atômicas: (a) rede ordenada (caso cristalino); (b) desordem causada por dopagem, ou seja, átomos diferentes presentes na mesma rede; (c) desordem localizada, causada por distorções na rede e; (d) desordem topológica onde, além de uma desordem localizada, há ainda a presença de átomos com diferentes coordenações e ligações pendentes (*dangling bonds*).

Uma propriedade fundamental dos semicondutores é a presença de um *gap* de energia eletrônica, ou seja, a separação energética entre os estados ocupados da banda de valência e os estados vazios da banda de condução. Numa rede cristalina

não existem estados eletrônicos neste *gap* de energia. A presença de desordem topológica nos semicondutores amorfos (perda da ordem de longo alcance) não significa o desaparecimento de um *gap* de energia, porém com características diferentes das do *gap* dos materiais perfeitamente ordenados. No *gap* dos semicondutores amorfos existem estados eletrônicos localizados. Nestes, a condutividade elétrica tende a zero para $T \rightarrow 0$ K, pelo qual o hiato energético é conhecido com *gap* de mobilidade ou *pseudo-gap*. A disposição das bandas de valência e de condução está fortemente influenciada pela ordem de curto alcance, que é a mesma tanto no caso cristalino quanto no caso amorfo [4]. A presença da ordem de curto alcance faz com que semicondutores amorfos e cristalinos apresentem estruturas eletrônicas bastante parecidas, porém as bem definidas e íngremes bordas das bandas de valência e de condução para o caso cristalino são, no entanto, substituídas por caudas alargadas de estados localizados e também por estados localizados profundos, no meio do *gap*, devidos a defeitos de coordenação. A Figura 2.2 ilustra a distribuição de estados eletrônicos para um semicondutor amorfo.

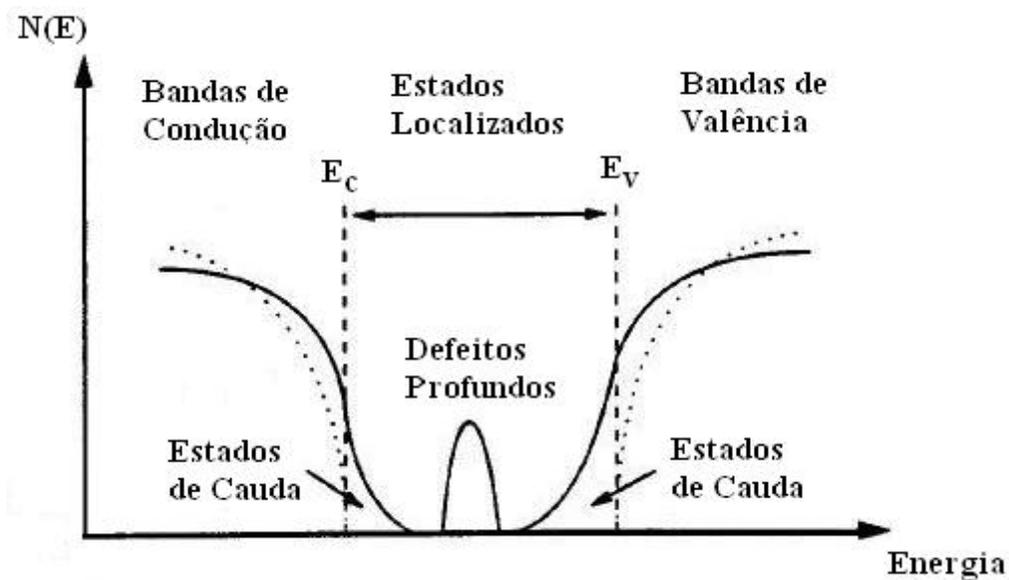


Figura 2.2 – Distribuição de estados num semicondutor. As linhas cheias correspondem ao caso amorfo (estados estendidos, estados de caudas e defeitos profundos) e as linhas

pontilhadas ao caso cristalino (estados estendidos). As bordas de mobilidade no caso de semicondutores amorfos estão representadas por E_C e E_V .

As propriedades opto-eletrônicas dos semicondutores amorfos dependem fortemente dos estados localizados dentro do *gap*, tanto os estados de defeitos profundos quanto os estados de cauda. Os estados das bandas de valência e de condução são estados estendidos, enquanto os estados no *gap*, tanto os estados de cauda quanto os defeitos profundos de coordenação são localizados. Devido à falta de periodicidade (ordem de longo alcance), o vetor de onda \vec{k} não pode ser mais conservado, deixando de ser por isso, um número quântico significativo na descrição de propriedades eletrônicas do material. As bandas de energia não mais serão descritas por relações de dispersão $E - \vec{k}$, mas sim através da densidade de estados de energia E ou $[N(E)]$ (Figura 2.2). Por causa dos freqüentes espalhamentos, a desordem estrutural reduz significativamente a mobilidade dos portadores (elétrons e buracos) [5,6].

2.2 Métodos e Condições de Deposição das Amostras

A desordem estrutural característica dos semicondutores amorfos provém das condições e métodos de deposição destes materiais. Há diferentes técnicas pelos quais filmes finos semicondutores podem ser obtidos, nos quais vários fenômenos físico-químicos estão envolvidos durante seu processo de deposição. Entre as técnicas de maior importância, o *sputtering* (pulverização catódica) é um método de vaporização física *PVD* (*physical vapor deposition*), tal denominação diz respeito à forma pelas quais as espécies precursoras reagem para formação do filme, onde processos energéticos ou físicos (*PVD*) ocorrem.

O fenômeno pelo qual o material é removido é chamado *sputtering*, esta remoção ocorre de forma atômica, através do bombardeamento de um alvo por meio de átomos de alta energia. Uma das maneiras mais convenientes para se obter estes

átomos energéticos é formar íons através de uma descarga luminescente e acelerá-los por um campo elétrico em direção ao alvo devido ao fato deste apresentar uma polarização induzida com potencial negativo. Vários fenômenos podem ocorrer com estes íons: implantação de átomos no alvo atingido, eles podem causar danos na superfície do alvo, podem ser refletidos na forma iônica ou neutra ou através de colisões com o alvo, podem ejetar átomos do material do alvo, sendo este último o correspondente fenômeno de *sputtering*.

As amostras analisadas nesta pesquisa foram depositadas pelo método de *rf-sputtering*. A voltagem alternada evita a concentração de cargas no alvo isolante, fenômeno que ocorre no método de *dc-sputtering*. Está hoje aceito que filmes de a-Ge:H de boas propriedades eletrônicas são obtidos por métodos que envolvem um certo bombardeamento da superfície durante o crescimento [7,8]. A Figura 2.3 representa de forma esquemática e simplificada o sistema de *rf-sputtering* existente no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas - Unicamp.

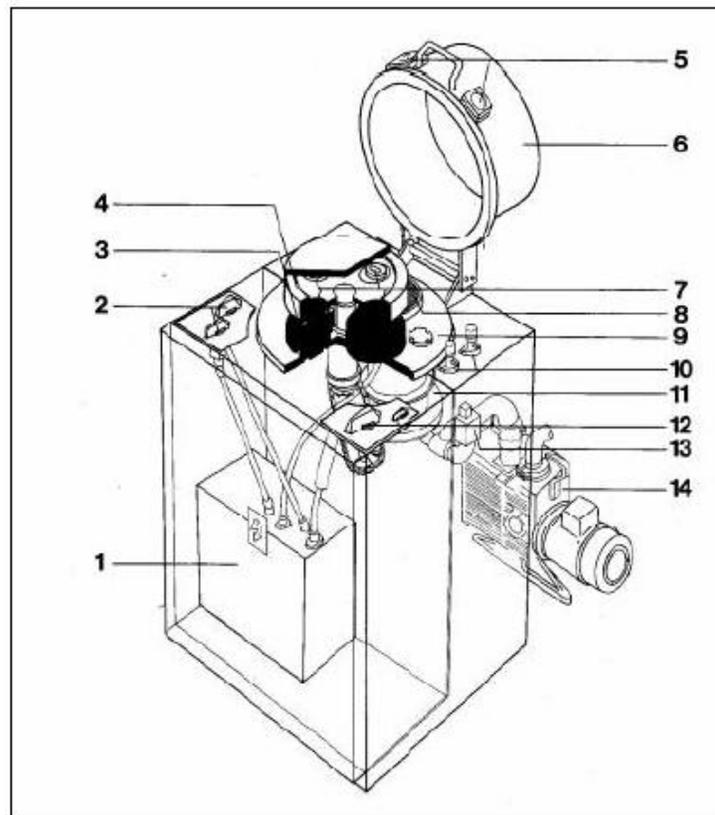


Figura 2.3 - Diagrama ilustrativo do sistema de rf-sputtering utilizado em nosso laboratório: (1) fonte de rádio frequência; (2) chaves seletoras do catodo; (3) eletrodos; (4) disco giratório; (5) janelas; (6) tampas; (7) aquecedores; (8) saída para o sistema de vácuo; (9) base de apoio; (10) entrada dos gases; (11) bomba turbo-molecular; (12) chave seletora do porta-alvo; (13) válvula magnética e (14) bomba mecânica.

O sistema é constituído basicamente de uma câmara de alto vácuo, obtido com o acoplamento em série de uma bomba mecânica com uma turbo-molecular, onde se atinge pressões inferiores a 10^{-6} mbar. O gás argônio (99,997% de pureza) é para produção do plasma, sua função principal no processo de *sputtering* é arrancar as partículas do alvo. O alvo de c-Ge possui 99,9995% de pureza nominal e 3 polegadas de diâmetro. As taxas de deposição para todas as amostras foi de 1 Å/s.

Neste trabalho, as amostras depositadas e também parte das medidas de Micro-Raman são de autoria do Dr. Fábio Enrique Fajardo Tolosa (ex-aluno do Grupo de Pesquisas Fotovoltaicas). Nosso trabalho consistiu em reunir as amostras e os resultados já existentes e fazer uma análise completa dos mecanismos que regem a cristalização de filmes finos de a-Ge na presença de Alumínio. Assim, não vamos apresentar dados do processo de deposição das amostras, somente as medidas e as subseqüentes análises.

A temperatura do substrato durante o processo de deposição foi de 220 °C para os filmes de a-Ge:H (e livres de hidrogênio) dopados com a impureza Al e de 120 °C para as amostras multicamadas de a-Ge depositadas sobre uma camada de Al. Neste trabalho, analisamos filmes finos de a-Ge depositados em duas estruturas diferentes, ambas as estruturas sendo depositadas sobre dois tipos de substratos: c-Si com orientação <111> e Vidro Corning 7059.

Os detalhes do processo de deposição das amostras de a-Ge:H (e livres de hidrogênio) dopadas com a impureza Al estão descritos na referência [9], a dopagem sendo feita com a técnica de *co-sputtering* [10]. A concentração relativa de Al dentro do a-Ge foi medida com a técnica de *PIXE* (*Proton-Induced X-ray Emission*). Nas

amostras aqui estudadas a faixa de dopagem foi $[Al/Ge] < 10^{-3}$ (0,1%). As amostras hidrogenadas são obtidas introduzindo um fluxo controlado de H_2 (99,995% puro) na câmara durante a deposição. A concentração e a maneira como o hidrogênio se liga na rede do a-Ge é determinada por técnicas de transmitância no infravermelho. As amostras estudadas possuem uma espessura cerca de 1 μm , determinada por franjas de interferência óptica.

A Tabela 2.1 mostra as amostras de a-Ge dopadas com a impureza Al. Amostras intrínsecas (livres da impureza Al) também foram analisadas para ajudar a entender o papel do Al no processo de cristalização do a-Ge.

Tabela 2.1 - Amostras representativas de quatro séries de filmes de a-Ge depositados sobre substratos de c-Si e Vidro Corning 7059. A tabela mostra as concentrações relativas de impureza $[Al/Ge]$ e também de hidrogênio.

Amostra	Substrato	[Al/Ge]	[H] at. %
<i>A.1</i>		0	5,7±1,0
<i>A.2</i>	c-Si	$5,0 \times 10^{-5}$	4,3±1,0
<i>A.3</i>	<111>	$4,5 \times 10^{-4}$	4,0±1,0
<i>A.4</i>		$2,0 \times 10^{-3}$	4,5±1,0
<i>B.1</i>		0	0
<i>B.2</i>	c-Si	$1,6 \times 10^{-4}$	0
<i>B.3</i>	<111>	$4,8 \times 10^{-4}$	0
<i>B.4</i>		$1,6 \times 10^{-3}$	0
<i>C.1</i>		0	5,7±1,0
<i>C.2</i>	Vidro	$5,0 \times 10^{-5}$	4,3±1,0
<i>C.3</i>	Corning	$4,5 \times 10^{-4}$	4,0±1,0
<i>C.4</i>		$2,0 \times 10^{-3}$	4,5±1,0
<i>D.1</i>		0	0
<i>D.2</i>	Vidro	$1,6 \times 10^{-4}$	0
<i>D.3</i>	Corning	$4,8 \times 10^{-4}$	0
<i>D.4</i>		$1,6 \times 10^{-3}$	0

Nas amostras com estrutura multicamada, a camada de Al metal foi evaporada sobre os substratos de c-Si <111> e Vidro Corning 7059 [11,12]. A espessura da camada de Al, monitorada por um medidor de espessura instalado muito perto das amostras, foi de 200 nm para todas elas. Os filmes de a-Ge sobre os substratos cobertos com Al foram depositados por *rf-sputtering*. Estas amostras ficaram expostas à atmosfera ambiente após a evaporação do metal, o que leva a formação de uma camada de óxido de alumínio (Al_2O_3) na superfície de 5 nm de espessura. O a-Ge das amostras multicamadas não é hidrogenado, mas amostras com diferentes espessuras do filme de a-Ge foram estudadas. Dispomos de três séries de amostras multicamada, com as seguintes estruturas: Ge/Al/c-Si, Ge/Al/Vidro e Ge/c-Si. Esta última série ajudará a entender o papel da camada metálica de Al nos mecanismos de cristalização das outras duas séries. Exceto pela camada metálica, todas as amostras foram depositadas sob as mesmas condições experimentais. A Tabela 2.2 mostra as características das amostras multicamadas com as respectivas espessuras.

Tabela 2.2 - Informações referentes às amostras multicamadas, no qual temos três séries de amostras (α , β e γ). A tabela mostra a estrutura das amostras juntamente com a espessura da camada de a-Ge no topo.

Amostra	Estrutura	Espessura de a-Ge
$\alpha.1$		12 nm
$\alpha.2$		35 nm
$\alpha.3$	a-Ge/Al/c-Si	100 nm
$\alpha.4$	Al=200nm	300 nm
$\alpha.5$		1000 nm
$\alpha.6$		2600 nm
$\beta.1$		12 nm
$\beta.2$		35 nm
$\beta.3$	a-Ge/Al/Vidro	100 nm
$\beta.4$	Al=200nm	300 nm
$\beta.5$		1000 nm
$\beta.6$		2600 nm
$\gamma.1$		12 nm
$\gamma.2$		35 nm
$\gamma.3$	a-Ge/c-Si	100 nm
$\gamma.4$	(sem camada Al)	300 nm
$\gamma.5$		1000 nm
$\gamma.6$		2600 nm

2.3 O papel da hidrogenação

Lembramos aqui brevemente o papel do hidrogênio nas propriedades estruturais e opto-eletrônicas do germânio amorfo. O hidrogênio desempenha um papel fundamental na redução da densidade de defeitos profundos (ligações não satisfeitas, ou *dangling bonds*) presentes em todo material amorfo [5,6].

Não só a concentração de hidrogênio no filme, mas também a maneira como ele está ligado à rede desempenha um papel fundamental. A incorporação de

hidrogênio em filmes de a-Ge:H depositados por *rf-sputtering* foram estudados por Graeff *et al* [13]. O perfil do hidrogênio, sua concentração e a suas características de ligação à rede foram estudados em amostras recozidas termicamente em diferentes temperaturas e diferentes tempos de recozimento. Graeff *et al* encontraram que a incorporação do hidrogênio nos filmes de a-Ge:H ocorre de três formas diferentes. Uma destas corresponde ao hidrogênio ligado ao Ge em *voids* do tamanho de uma vacância (modo de ligação Ge-H tipo *bulk*). A segunda corresponde às ligações Ge-H na superfície de grandes *voids* (modo de ligação Ge-H tipo superfície). A terceira configuração é a do hidrogênio molecular (H_2) no interior de grandes *voids*. A forma de ligação tipo *bulk* é a mais eficiente para passivar ligações pendentes (*dangling bonds*). Além de passivar ligações pendentes, melhorando as qualidades opto-eletrônicas, o hidrogênio ajuda a relaxar a rede amorfa, e permite a existência de regiões muito desordenadas que conectam nano-cristais de Ge orientados randomicamente. Só nas amostras hidrogenadas ocorrerá o fenômeno de cristalização em baixa temperatura.

A Figura 2.4 mostra duas representações para as configurações das ligações Ge-H: a tipo *bulk* (passivando as *dangling bonds*) e o modo superfície (quando no interior de macro-vacâncias, formando cadeias ou aglomerados de e átomos de hidrogênio).

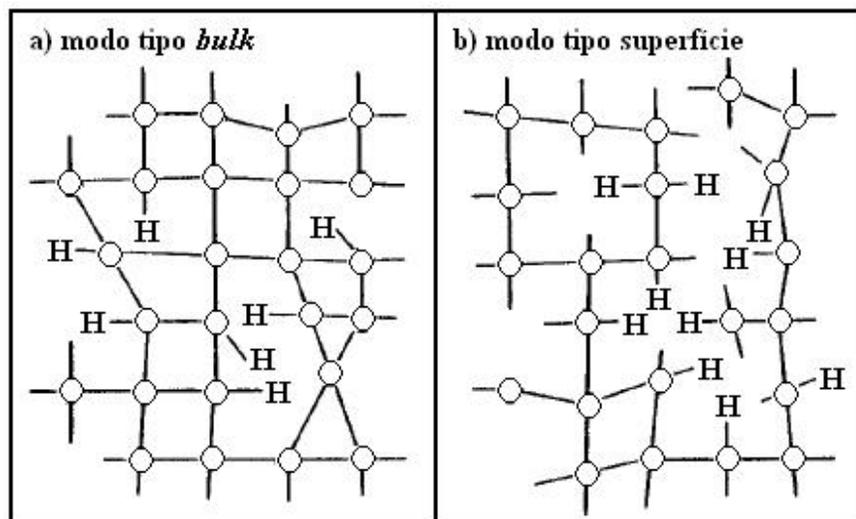


Figura 2.4 - Esquema ilustrativo de duas das principais maneiras de ligação de átomos de hidrogênio em semicondutores amorfos. Os círculos representam os átomos de Ge (ou Si). Em (a) os átomos de hidrogênio estão atuando como passivadores de *dangling bonds* e, em (b) temos o modo superficial, pode-se observar a proximidade entre os átomos de hidrogênio e também a presença de mais de um átomo de hidrogênio ligado ao mesmo átomo de Ge.

2.4 Tratamentos de Recozimento Térmico

As amostras foram submetidas a tratamentos de recozimento térmico de 15 minutos numa atmosfera de argônio seco para evitar a oxidação das amostras. Os filmes estudados neste trabalho de mestrado têm mostrado uma grande estabilidade estrutural. Medições feitas com anos de intervalo não indicam variações detectáveis na estrutura e/ou propriedades estruturais e ópticas dos filmes.

As amostras a-Ge dopadas com Al (Tabela 2.1) foram recozidas nas seguintes temperaturas: 200, 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C. As temperaturas utilizadas no processo de recozimento térmico das amostras com estrutura multicamada (Tabela 2.2) foram: 150, 200, 300, 400, 500, 600 e 700 °C. Lembramos que a temperatura no processo de recozimento a 700 °C é maior que a temperatura de transição vítrea do substrato de Vidro Corning 7059 ($T_g = 639^\circ C$).

2.5 Resumo

No presente Capítulo fez-se uma breve introdução às propriedades dos semicondutores amorfos. Também indicamos as características das amostras objeto do estudo e a sua estrutura. Indicamos os principais métodos de caracterização e as condições de tratamento térmico usadas para acompanhar a evolução dos mecanismos de cristalização, quando estes ocorrem.

REFERÊNCIAS

CAPÍTULO 2

- [1] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid state physics*, (Saunders College 1976).
- [2] R. Zallen in *The Physics of Amorphous Solids*, (Wiley, 1983).
- [3] F. Yndurain e P. Ordejón, *Philos. Mag. B* **70**, 535 (1994).
- [4] D. Weaire, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1541 (1971).
- [5] R.A. Street in *Hydrogenated Amorphous Silicon*, (Cambridge Univ. Press, 1991).
- [6] M. Stutzmann in *Amorphous Semiconductors*, não publicado.
- [7] F. C. Marques and I. Chambouleyron, *Proc. 9th EPSEC*, Ed. W. Palz, G. T. Wrixon and P. Helm, (Kluwer Academic, 1989), p. 1042.
- [8] P. Wickboldt, S. J. Jones, F. C. Marques, D. Pang, W. A. Turner, A. E. Wetsel, W. Paul and J. H. Chen, *Philos. Mag. B* **64**, 655 (1991).
- [9] M. J. Thompson in *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I – Topics in Applied Physics*, Vol. 55, Ed. J. D. Joannopoulos and G. Lucovsky, (Springer – Verlag, 1984).
- [10] Y.Z. Wang and O.O. Awadelkarim, *Appl. Phys. A* **70**, 587 (2000).
- [11] D.K. Sohn, J.N. Lee, S.W. Kang, and B.T. Ahn, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1005 (1996).
- [12] Y.Z. Wang and O.O. Awadelkarim, *J. Vac. Sc. Technol. A* **16**, 3352 (1998).
- [13] C. F. O. Graeff, F. L. Freire Jr., and I. Chambouleyron, *Philos. Mag. B* **67**, 691 (1993).

CAPÍTULO 3

Técnicas de Caracterização

A compreensão dos mecanismos microscópicos que levam a cristalização do a-Ge induzida por Al requer uma gama de informações sobre a estrutura do material após a deposição e também após processos de recozimento térmico. A principal técnica de caracterização estrutural utilizada neste trabalho é a Espectroscopia de Espalhamento Raman (medidas realizadas no Instituto de Física da USP/São Carlos). Como relatado no capítulo anterior, a concentração de hidrogênio foi determinada por espectroscopia de transmissão no infravermelho (medidas realizadas com anterioridade no IFGW). Um estudo teórico dos mecanismos de difusão presentes nas amostras com estrutura multicamada também faz parte deste trabalho do qual faremos uma breve discussão neste Capítulo.

3.1 Espectroscopia Raman

a) Teoria Básica

Quando a luz incide sobre um material ocorrem normalmente processos de transmissão, reflexão, absorção e espalhamento. Nos materiais semicondutores, sejam eles cristalinos ou amorfos, uma pequena fração da luz é espalhada por defeitos, de diversa natureza, que ocorrem no interior do meio. Deslocamentos em um cristal são defeitos estáticos que espalham a luz elasticamente (isto é, sem mudança de frequência). Flutuações na densidade do meio associadas com mecanismos de vibração, são exemplos de espalhadores dinâmicos. O espalhamento inelástico da luz por vibrações moleculares foi primeiramente proposto por Raman [1]. Hoje o espalhamento Raman, e o espalhamento Raman ressonante, têm se tornado ferramenta padrão em técnicas espectroscópicas.

Uma descrição adequada da teoria de espalhamento Raman requer o uso da eletrodinâmica quântica. Porém, vamos fazer uma descrição simplificada da chamada Teoria Clássica (teoria macroscópica do espalhamento inelástico da luz por fônons), que permite recuperar importantes características do efeito Raman num meio cristalino infinito com susceptibilidade elétrica χ [2]. Esta teoria analisa o momento de dipolo induzido num cristal polarizável pelo campo elétrico periódico $\vec{E}_0 \cos(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t)$ de uma radiação incidente com vetor de onda \vec{k}_0 e frequência ω_0 :

$$\vec{\mu}(\vec{r}, t) = \chi \cdot \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t) \quad (3.1)$$

Sendo χ a susceptibilidade molecular e \vec{E}_0 a amplitude do campo elétrico periódico. Porém, a susceptibilidade χ vai depender da configuração estrutural do cristal, ou seja, será uma função dos movimentos vibracionais ou movimentos dos átomos na rede cristalina. No caso de movimentos vibracionais de pequena amplitude excitados termicamente, os modos normais de vibração em um semicondutor cristalino são quantizados sobre fônons. O deslocamento atômico \vec{Q} associado com um fônon pode ser expresso como ondas planas:

$$\vec{Q}(\vec{r}, t) = \vec{q}_0 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_f t) \quad (3.2)$$

com vetor de onda \vec{q} e frequência ω_f . Estas vibrações atômicas modificarão o tensor χ . Assumiremos que as frequências eletrônicas que determinam χ são muito maiores que ω_f , por isso χ pode ser escrito como função de \vec{Q} . Isto é conhecido com aproximação quase-estática ou adiabática. Normalmente as amplitudes destas vibrações na temperatura ambiente são pequenas comparadas com a constante de rede do cristal e nós podemos expandir χ em Séries de Taylor em função de \vec{Q} :

$$\chi(\vec{k}_0, \omega_0, \vec{Q}) = \chi_0(\vec{k}_0, \omega_0) + \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{Q}(\vec{r}, t) + \dots \quad (3.3)$$

onde χ_0 denota a susceptibilidade elétrica do meio sem flutuações. O segundo termo da equação (3.3) representa uma susceptibilidade oscilatória induzida pela onda da rede cristalina $\vec{Q}(\vec{r}, t)$. Substituindo a equação (3.3) dentro da equação (3.1) nós podemos expressar o momento de dipolo induzido $\mu(\vec{r}, t, \vec{Q})$ do meio na presença de vibrações atômicas como

$$\vec{\mu}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \vec{\mu}_0(\vec{r}, t) + \vec{\mu}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) \quad (3.4)$$

onde temos que

$$\vec{\mu}_0(\vec{r}, t) = \chi_0(\vec{k}_0, \omega_0) \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t) \quad (3.5)$$

é o momento de dipolo vibrando em fase com a radiação incidente e

$$\vec{\mu}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{Q}(\vec{r}, t) \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t) \quad (3.6)$$

é o momento de dipolo induzido pelos fônons. Para determinar a frequência e vetor de onda de $\vec{\mu}_{ind}$ nós reescrevemos a equação (3.5) como

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) &= \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{q}_0 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_f t) \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t) = \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{q}_0 \vec{E}_0 \times \{ \cos[(\vec{k}_0 + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_0 + \omega_f)t] + \\ &+ \cos[(\vec{k}_0 - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_0 - \omega_f)t] \} \end{aligned} \quad (3.7)$$

O momento dipolo induzido consiste de duas ondas senoidais: uma onda *Stokes* com vetor de onda deslocado $\vec{k}_S = (\vec{k}_0 - \vec{q})$ e frequência $\omega_S = (\omega_0 - \omega_f)$ e uma onda *anti-Stokes* com vetor de onda $\vec{k}_{AS} = (\vec{k}_0 + \vec{q})$ e frequência $\omega_{AS} = (\omega_0 + \omega_f)$. A radiação produzida por estas duas ondas é conhecida, respectivamente, como Espalhamento *Stokes* e Espalhamento *anti-Stokes* da luz. Desde que a frequência do fônon é igual à diferença entre a frequência do fônon incidente ω_0 e a frequência do fônon espalhado ω_E , esta diferença é referida como *frequência Raman* ou *Raman shift*.

Note que tanto a frequência quanto o vetor de onda são conservados no processo de espalhamento acima. Como fonte excitadora utilizamos *lasers* com comprimento de onda na faixa do visível, logo \vec{Q} será da ordem de 10^6 cm^{-1} . Este valor é cerca de 1/100 da dimensão da zona de Brillouin (π/a_0 , onde a_0 é a constante de rede cristalina) num semiconductor. Por isso, o espalhamento Raman de um fônon apenas é útil para investigar fônons no centro da zona de Brillouin, onde \vec{Q} é muito próximo de zero.

A expansão na equação (3.3) pode ser expandida para segunda ou termos de ordem maior para o deslocamento do fônon. Se fosse feita até de segunda ordem, teria também termos de espalhamento com frequências $(\omega_0 \pm \omega_{f1} \pm \omega_{f2})$, sendo ω_{f1} e ω_{f2} frequências vibracionais da molécula estudada. No caso de uma rede cristalina, os espalhamentos com frequências $(\omega_0 \pm \omega_f)$ são conhecidos como espalhamento Raman por um fônon e no caso de frequências $(\omega_0 \pm \omega_{f1} \pm \omega_{f2})$, é chamado de espalhamento Raman por dois fônons. Neste trabalho estudou-se apenas espalhamento Raman por um fônon.

A intensidade do pico *anti-Stokes* é menor que a do pico *Stokes*. Esse fato não é previsto no modelo clássico acima, que sugere que ambos os espalhamentos têm a mesma intensidade. A razão da diferença de intensidades está na forma da ocupação dos níveis vibracionais, o qual segue a distribuição de Boltzmann:

$$N_E = N_0 \exp(-E/k_B T) \quad (3.8)$$

sendo N_E o número de moléculas ocupando o estado com energia E . Assim, sob influência de um campo elétrico, o número de moléculas disponíveis para espalhamento *Stokes* é maior que aquele para espalhamento *anti-Stokes*. No nosso estudo mediu-se o espalhamento *Stokes* por ter maior intensidade. Na verdade nas equações acima como χ é um tensor, suas componentes dependem da simetria e orientação do cristal estudado.

b) Distribuição de Tamanho de Cristais

A teoria explicitada anteriormente considera o material semiconductor como um cristal infinito. Nos materiais micro e nano-cristalinos ou ligas desordenadas pode-se encontrar cristais pequenos e de tamanhos e formas variadas no seu interior. Esta distribuição de tamanhos variados permite que vetores de onda \vec{q} consideravelmente diferentes de zero também possam contribuir para o processo de espalhamento [3-6].

Como o momento do fóton é extremamente pequeno quando comparado às dimensões da zona de Brillouin, quase nenhum momento é transferido durante o processo de espalhamento Raman num cristal. Isto constitui uma regra de seleção para vetores de onda. Logo somente vetores de onda \vec{q} muito próximos de zero irão contribuir para o espalhamento Raman. Podemos descrever a função de onda dos fônons com vetor de onda \vec{q}_0 num cristal infinito como uma onda plana:

$$\Phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = u(\vec{q}_0, \vec{r}) e^{-i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}} \quad (3.9)$$

onde a função $u(\vec{q}_0, \vec{r})$ tem a periodicidade da rede cristalina. Vamos agora assumir que os cristais se tornem finitos, da ordem de 10 nm, com formato esférico e

possuindo diâmetro de tamanho L . Esse processo de confinamento do fônon modifica sua função de onda, no qual não pode mais ser descrito por ondas planas, e sim por um pacote de ondas cuja dimensão espacial é comparável à dimensão o cristal. Pelo Princípio de Incerteza, ocorre uma incerteza no vetor de onda do fônon, a qual será maior quanto menor for o tamanho do cristal, uma vez que o pacote de ondas torna-se cada vez mais localizado espacialmente. Logo o fônon pode ser descrito por

$$\Psi(\vec{q}_0, \vec{r}) = W(\vec{r}, L)\Phi(\vec{q}_0, \vec{r}) \quad (3.10)$$

onde $W(\vec{r}, L)$ é uma função de confinamento, de modo que é satisfeita a condição

$$|\Psi(\vec{q}_0, \vec{r})|^2 = |W(\vec{r}, L)|^2 \quad (3.11)$$

Campbell e Fauchet [4] propuseram três tipos de funções de confinamento, e compararam os espectros Raman calculados com as medidas experimentais. Eles concluíram que a função de confinamento Gaussiana $W(r, L) = \exp(-\alpha r^2 / L^2)$ é a mais apropriada, onde r é a distância do centro do cristal e α é um coeficiente que será explicado abaixo. Richter *et al.* [6] também adotou a função de confinamento Gaussiana e eles selecionaram 2 como coeficiente para α . Neste caso, a amplitude do fônon reduz-se a $1/e$ na superfície do cristal. Campbell e Fauchet [4] consideraram que os fônons devem ser confinados em uma sub-região do cristal e selecionaram $8\pi^2$ como coeficiente para α . Neste caso, a amplitude do fônon torna-se aproximadamente zero na superfície do cristal.

Para se obter o espalhamento Raman, precisamos expandir $\Psi'(\vec{q}_0, \vec{r})$ em séries de Fourier:

$$\Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) = \int C(\vec{q}_0, \vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3\vec{q} \quad (3.12)$$

com coeficientes de Fourier $C(\vec{q}_0, \vec{q})$ obtidos de

$$C(\vec{q}_0, \vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \quad (3.13)$$

Assim a função de onda do fônon do cristal é representada por uma superposição de ondas de autofunções com vetores de onda \vec{q} centrados em \vec{q}_0 . Logo, o espectro Raman de primeira ordem $I(\omega)$ é dado por

$$I(\omega) \cong \int \frac{|C(0, \vec{q})|^2 d^3\vec{q}}{[\omega - \omega(\vec{q})]^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (3.14)$$

onde $\omega(\vec{q})$ é a curva de dispersão do fônon; Γ_0 é largura natural da linha (inversamente proporcional ao tempo de vida intrínseco do fônon), no qual para o c-Ge é de 3 cm^{-1} à temperatura ambiente; $\vec{q}_0 = 0$, em que é apropriado para espalhamento Raman de primeira ordem; e a integração deve ser realizada sobre toda a zona de Brillouin. A integração é difícil por causa da anisotropia das relações de dispersão dos fônons. Conforme o tamanho do cristal aumenta, a contribuição significativa da integral da equação (3.14) vem de uma região relativamente pequena no centro da zona de Brillouin e por isso esta anisotropia não é tão marcante. Logo, nós podemos assumir que a zona de Brillouin é esférica e as curvas de dispersão são isotrópicas.

Neste trabalho, nós utilizamos função de confinamento Gaussiana de Campbell e Fauchet junto com as relações de dispersão do fônon TO na direção [111]. A curva de dispersão foi obtida das medidas de espalhamento de nêutrons de Nilsson *et al.* [7] com parâmetros numéricos dados por Gonzalez *et al.* [8] e Santos *et al.* [9] dados por $\omega(\vec{q}) = 288,3 \text{ cm}^{-1} + 12,01 \cos(qa_0/2) \text{ cm}^{-1}$, com $a_0 = 5,66 \text{ \AA}$.

Com esta escolha de curva de dispersão do fônon, o cálculo da forma da linha Raman depende drasticamente do tamanho do cristal.

O espalhamento Raman por fônons TO em germânio mono-cristalino é caracterizado por uma linha Lorentziana [10] centrada em $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$. O efeito do tamanho finito dos cristais será um deslocamento na posição do pico para menores frequências (*red-shift*) acompanhado de um alargamento assimétrico da respectiva banda.

Como vimos no Capítulo 2, um semicondutor amorfo possui uma ordem de curto alcance (*SRO*), onde os átomos do a-Ge presentes nesta matriz possuem primeiros vizinhos e ângulos de ligação muito próximos àqueles do caso cristalino. A perda de periodicidade (ordem de longo alcance) nos semicondutores amorfos afeta nas medidas de espalhamento Raman [11,12], pois permite que muitos modos de vibração passem a ser ativos, isto ocorre tanto em medidas de Raman quando em Infravermelho. Para o caso de filmes de a-Ge, nas medidas de espalhamento Raman, ocorre um deslocamento do espectro para menores frequências em relação ao caso cristalino, em torno de 25 cm^{-1} . Além disso, ocorre um alargamento no pico, possuindo cerca de 40 cm^{-1} de *FWHM* (*full width at half maximum*). Na verdade este espectro representa de forma grosseira a densidade de estados vibracionais presentes na matriz amorfo do Ge.

A Figura 3.1 exibe três curvas referentes ao Espectro Raman de Ge cristalino, Ge amorfo e também Ge micro-cristalino. A curva referente ao c-Ge exibe o caráter Lorentziano de um espectro exibindo um sistema mono-disperso de cristais. O espectro do a-Ge mostra um pico largo deslocado para menores frequências, onde os muitos modos vibracionais estão ativos. A curva de $\mu\text{c-Ge}$ mostra o efeito de confinamento dos fônons por causa dos pequenos cristais presentes no filme. Esta curva mostra a assimetria do pico Raman no lado de baixas frequências.

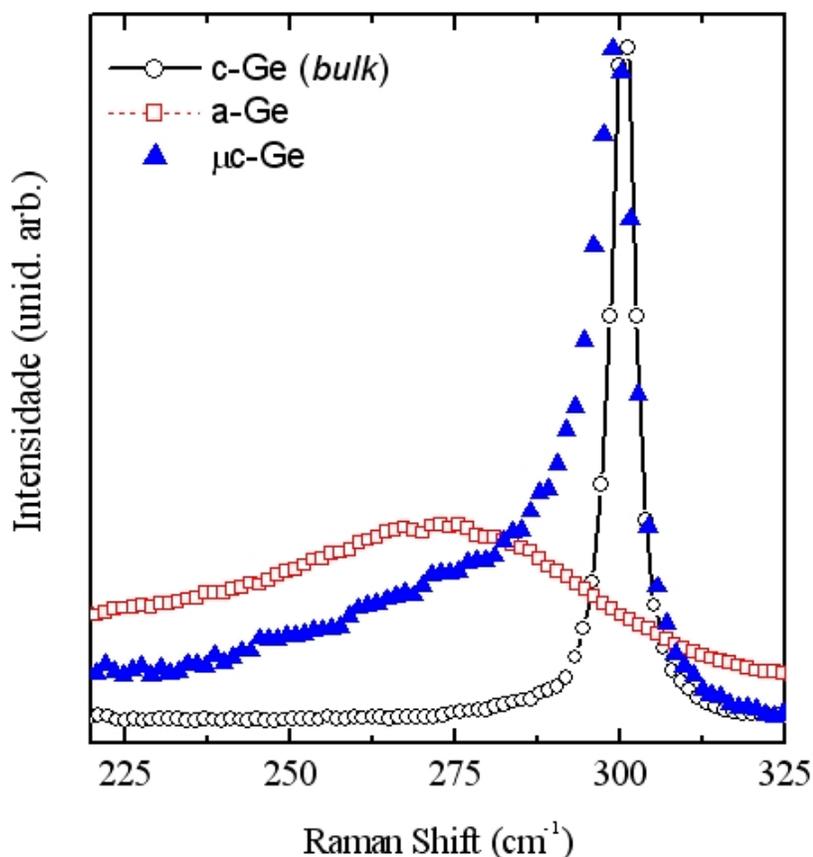


Figura 3.1 – Espectro Raman do germânio mono-cristalino (curva com círculos abertos pretos e linha cheia), germânio amorfo (curva com quadrados vermelhos abertos) e germânio micro-cristalino (curva com triângulos cheios azuis). Na curva do germânio micro-cristalino podemos observar o efeito da distribuição de tamanho dos cristais, onde ocorre um alargamento assimétrico do pico.

3.2 Difusão de Espécies

No caso das amostras com estrutura multicamada (a-Ge/Al/c-Si e a-Ge/Al/vidro), os mecanismos de difusão entre as espécies constituintes têm um papel preponderante. A investigação da influência da espessura da camada metálica de Al e das interfaces metal–semicondutor fornece algumas informações importantes. Konno *et al.* [15], por exemplo, mostraram que a cristalização de filmes de *a*-Si induzida por superfícies de alumínio é uma reação que ocorre na fase sólida e que o alumínio atua como um meio para a nucleação e crescimento da fase

cristalina do silício. O foco deste estudo, assim como o de outros autores [16], é a análise da interface entre o metal/semicondutor (*a*-Si ou *a*-Ge) e tem como conclusão principal que a difusão de átomos do semicondutor no metal (ou vice-versa) é o mecanismo macroscópico fundamental que leva à cristalização.

A equação diferencial parcial (em uma dimensão) de difusão de certa espécie atômica, com concentração inicial $C(z, t = 0)$, em um dado meio, é descrita pela segunda lei de Fick [17]:

$$\frac{\partial C}{\partial t}(z, t) = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}(z, t) \quad (3.15)$$

onde $C(z, t)$ é a concentração da espécie difusora na posição z e tempo t . O parâmetro D é o **coeficiente de difusão**, no qual é independente da concentração. O coeficiente de difusão varia exponencialmente com o recíproco da temperatura absoluta, porém ele permanece constante durante o processo de difusão. Este coeficiente pode ser expresso na forma de Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-(\Delta E_a / k_B T)} \quad (3.16)$$

onde D_0 é conhecido por fator pré-exponencial, no qual representa o valor de D na temperatura infinita e ΔE_a é a energia de ativação, onde representa a entalpia requerida para formação da espécie dopante em seu movimento de difusão.

O estudo da difusão em filmes finos permite determinar as características das espécies difusoras, principalmente o coeficiente de difusão nas regiões de fronteira para amostras multicamada. No Capítulo 5, mostraremos os resultados da difusão de átomos de Ge e Si através da camada metálica de Al. As espécies difusoras provenientes das interfaces Al/Si (ou Al/Vidro) difundem através do plano $z = 0$ mantendo constante a concentração de átomos de Si na superfície do substrato,

denominada $C(0,t) = C_0$ (denominada condição de **fonte infinita**). A concentração de átomos de Si é inicialmente zero para todos os valores de $z > 0$.

Sob estas circunstâncias, as condições iniciais e as condições de fronteira para difusão de átomos de Si na camada de Al são

$$\begin{cases} \text{em } t = 0, z > 0, & C(z,0) = 0; \\ \text{em } z = 0, t \geq 0, & C(0,t) = C_0; \\ \text{em } z \rightarrow \infty, t \geq 0, & C(\infty,t) = 0 \end{cases} \quad (3.17)$$

Quando a equação de difusão (3.15) é resolvida sujeita as estas condições, a solução é dada por

$$C(z,t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (3.18)$$

onde

$$\operatorname{erfc}(u) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_u^{\infty} \exp(-y^2) dy \quad (3.19)$$

Sendo que a função erfc é o complemento da função erro (erf) e o valor $\delta = \sqrt{D\tau}$ é conhecido como comprimento de difusão médio e corresponde à profundidade média de penetração das espécies difusoras consideradas, no intervalo τ .

Baseados nos valores de coeficientes de difusão dados em [18–24], podem-se estimar os comprimentos de difusão das espécies aqui estudadas. O intervalo τ considerado corresponde ao período em que as interfaces a-Ge/Al e Al/substrato ficam sujeitas ao processo de recozimento térmico no forno. Por ser um fenômeno termicamente ativado, a principal contribuição para o processo de difusão ocorrerá no intervalo em que a temperatura das interfaces atinjam a sua máxima temperatura.

3.3 Resumo

Ao longo deste Capítulo tratou-se dos vários aspectos teóricos relativos às técnicas de caracterização dos filmes de a-Ge. Foram discutidos alguns pontos das técnicas de caracterização estrutural, tais como a Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Infravermelho. Uma breve discussão do processo de difusão das espécies envolvendo as amostras multicamadas também se faz presente, seguida da técnica utilizada para se obter a concentração de Al nos filmes dopados.

REFERÊNCIAS

Capítulo 3

- [1] C. V. Raman, *Nature* **121**, 619–620 (1928).
- [2] M. Cardona and P. Y. Yu in *Fundamentals of Semiconductors*, (Springer-Verlag, 1996), p. 375.
- [3] P. M. Fauchet and I. H. Campbell, *Critical Rev. in Solids State and Mater. Scien.* **14**, S79 (1988).
- [4] I. H. Campbell and P. M. Fauchet, *Solid State Commun.* **58**, 739 (1986).
- [5] R. J. Nemanich, S. A. Solin and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **23**, 6348 (1981).
- [6] H. Richter, Z. P. Wang and L. Ley, *Solid State Commun.* **39**, 625 (1981).
- [7] G. Nilsson and G. Nelin, *Phys. Rev. B* **3**, 364 (1971).
- [8] J. Gonzalez-Hernandez, G. H. Azarbayejani and R. Tsu, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1350 (1985).
- [9] D. R. dos Santos and I. L. Torriani, *Solid State Commun.* **85**, 307 (1993).
- [10] A. K. Arora and V. Umadevi, *Appl. Spectroscopy* **36**, 424 (1982).
- [11] M. Cardona, *Phys. Status. Solidi B* **118**, 463 (1983).
- [12] L. C. Feldman and J. W. Mayer in *Fundamental of Surface and Thin Films Analysis*, (North-Holland Physics Pub., 1986).
- [13] E. Bhattacharya and A. H. Mahan, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1587 (1988).
- [14] A. R. Zanatta and I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.* **97**, 094914 (2005).
- [15] T. J. Konno and R. Sinclair, *Mat. Sc. & Eng. A* **179**, 426 (1994).
- [16] O. Nast and S.R. Wenham, *J. Appl. Phys.* **88**, 124 (2000).
- [17] J. Crank in *The Mathematics of diffusion*, (Oxford Science Pub., 1976).
- [18] J. O. McCaldin and H. Sankur, *Appl. Phys. Lett.* **19**, 524 (1971).
- [19] R. C. Miller and A. Savage, *J. Appl. Phys.* **27**, 1430 (1956).
- [20] W. C. Dunlap, Jr., *Phys. Rev.* **94**, 1531 (1954).
- [21] N. L. Peterson and S. J. Rothman, *Phys. Rev. B* **1**, 3264 (1970).
- [22] G. L. McVay and A. R. DuCharme, *Phys. Rev. B* **9**, 627 (1974).

- [23] Q. Yu, M. O. Thompson and P. Clancy, *Phys. Rev. B* **53**, 8386 (1996).
- [24] H. H. Silvestri, H. Bracht, J. L. Hansen, A. N. Larsen and E. E. Haller, *Semicond. Sci. Technol.* **21**, 758 (2006).
- [25] M. H. Tabacniks, *Calibração do sistema PIXE-SP de análise elementar*, Tese de Mestrado, USP (1983).
- [26] I. V. Mitchell and J. F. Ziegler in *Ion Beam Handbook for Material Analysis*, Ed. J. W. Mayer and E. Rimini (Academic Press, New York, 1977).

CAPÍTULO 4

Cristalização do a-Ge Induzida por Al

4.1 Introdução

Neste Capítulo mostramos os resultados de cristalização do a-Ge induzida por impurezas de Al em baixas temperaturas. O fenômeno de *MIC* aconteceu nas amostras de a-Ge:H dopadas com Al e depositadas sobre substratos de c-Si. O papel da impureza Al atuando como semente precursora para cristalização tem sido bem estabelecida, confirmando que o *MIC* ocorre em nível atômico. Além disso, tem sido estabelecido que a hidrogenação e a natureza periódica do substrato possuem papel fundamental para o aparecimento de tais sementes ou embriões cristalinos. A evolução da cristalização com a temperatura de recozimento indica que a formação das sementes cristalinas ocorre na interface filme-substrato.

As amostras presentes foram caracterizadas por medidas de espalhamento de Micro-Raman, realizadas a temperatura ambiente. As amostras dopadas foram caracterizadas com um *laser* de He-Ne cujo comprimento de onda é de 632,8 nm. Grande cuidado foi tomado com potência do *laser* para evitar cristalização e/ou efeitos térmicos na região medida.

4.2 Amostras após deposição

A Figura 4.1 mostra o espectro Raman das amostras do grupo A após a deposição ($T_D = 220^\circ C$), listadas na Tabela 2.1, presente no Capítulo 2. O espectro da amostra de a-Ge:H livre de Al (amostra A.1) depositada sobre as mesmas condições está incluído para ajudar a entender o papel do Al no processo de cristalização. A amostra intrínseca (livre de Al) apresenta um pico sem características, centrado em $\sim 275 \text{ cm}^{-1}$ referente ao sinal Raman do modo TO.

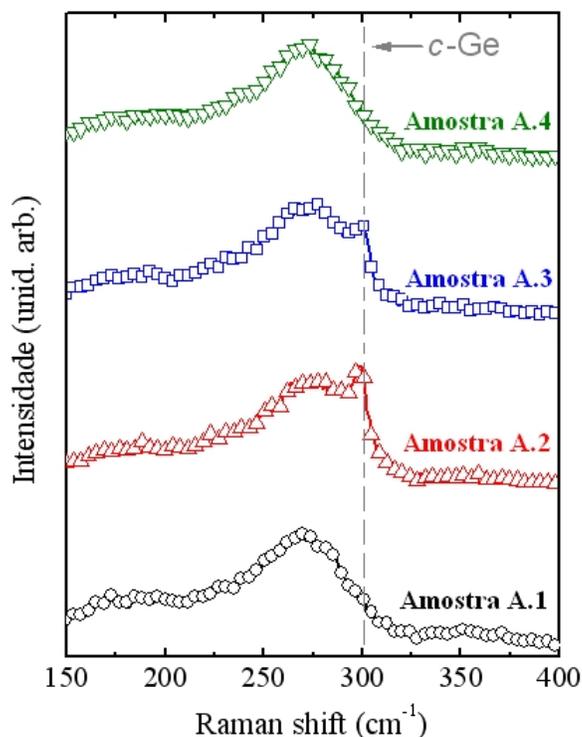


Figura 4.1 - Espectro Raman dos filmes de a-Ge:H dopados com quantidades crescentes de Al. A identificação das amostras corresponde a Tabela 2.1. A linha vertical indica a posição do modo TO de uma amostra de c-Ge. Os espectros foram normalizados e deslocados verticalmente para melhor visualização.

Note que as amostras A.2 e A.3 exibem um espectro Raman com duas contribuições. Uma corresponde à fase amorfa, como já descrita anteriormente. A outra, um pequeno pico ou ombro localizado em $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$, origina-se de cristalitos de Ge incrustados na rede do a-Ge. É aparente que a contribuição da fase amorfa está ainda presente no espectro. O tamanho e a densidade destes cristalitos, como veremos, dependem da quantidade de Al, da temperatura de recozimento térmico, natureza do substrato e do processo de hidrogenação.

A amostra A.4 não apresenta sinal de cristalização após a deposição. Como será discutido posteriormente, este efeito origina-se da maneira com que o hidrogênio está ligado a sua rede amorfa de Ge na presença de átomos de Al.

As três séries de amostras remanescentes da Tabela 2.1 (séries *B*, *C* e *D*), não apresentaram sinais de cristalização após a deposição. Os espectros Raman apresentam somente a contribuição amorfa, com um pico largo localizado em ~ 275 cm^{-1} , como apresentado na Figura 4.1.

4.3 Amostras recozidas termicamente

A Tabela 4.1 mostra o caminho de cristalização seguido pelas quatro amostras de cada série. O comportamento das amostras dopadas com Al presentes na Tabela 4.1 é representativo de um conjunto de amostras depositadas sobre as mesmas condições experimentais.

Tabela 4.1 - Amostras representativas de quatro séries de filmes de a-Ge depositados sobre substratos de c-Si e Vidro Corning 7059. O caminho de cristalização e fração cristalina após o recozimento a 500 e 550 °C também estão indicados.

Amostra	Caminho de Cristalização	ρ_C (%)	
		$T_A = 500$ °C	$T_A = 550$ °C
<i>A.1</i>	Explosiva em 500 °C	75	82
<i>A.2</i>	Gradual desde 220 °C	52	78
<i>A.3</i>	Gradual desde 220 °C	24	72
<i>A.4</i>	Explosiva em 500 °C	56	67
<i>B.1</i>	Explosiva em 550 °C	0	75
<i>B.2</i>	Explosiva em 500 °C	85	87
<i>B.3</i>	Explosiva em 500 °C	73	76
<i>B.4</i>	Explosiva em 500 °C	84	87
<i>C.1</i>	Explosiva em 550 °C	0	81
<i>C.2</i>	Amorfa em 550 °C	0	0
<i>C.3</i>	Explosiva em 500 °C	69	76
<i>C.4</i>	Crist. Parcial em 550 °C	0	20
<i>D.1</i>	Explosiva em 500 °C	66	80
<i>D.2</i>	Explosiva em 550 °C	22	80
<i>D.3</i>	Explosiva em 500 °C	92	93
<i>D.4</i>	Explosiva em 500 °C	69	73

Neste ponto, é importante salientar que, pequenas concentrações de impureza Al, isto é faixa de dopagem, tem sido escolhidas para estudar o fenômeno de *MIC*. A razão atrás de escolher impurezas altamente diluídas é simplesmente evitar agregados metálicos e/ou interfaces metal-semicondutor. Em outras palavras, nós estudamos o fenômeno de *MIC* longe das condições de fase de liga Al-Ge.

A concentração de hidrogênio dos filmes de *a*-Ge:H(Al)/*c*-Si está presente na Tabela 2.1, ela foi estimada utilizando medidas de Espectroscopia de Infravermelho [1]. Uma vez que os filmes hidrogenados foram depositados simultaneamente sobre *c*-Si e Vidro Corning 7059, nós assumimos que eles possuem uma concentração de hidrogênio idêntica. A Figura 4.2 mostra a evolução da hidrogenação em função da temperatura de recozimento térmico. Note o diferente comportamento da amostra A.4 com maior concentração de Al.

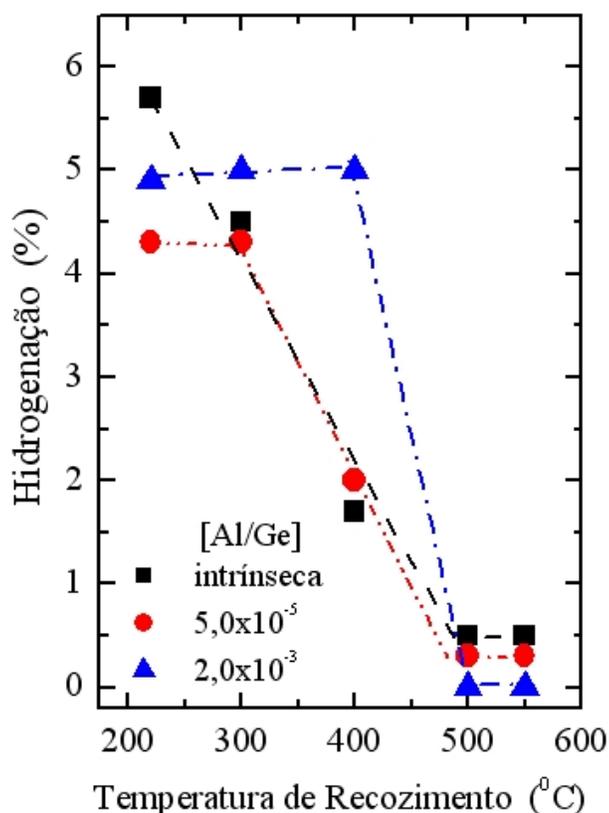


Figura 4.2 - A figura apresenta as três principais tendências de hidrogenação em função da temperatura de recozimento térmico das amostras *a*-Ge:H/c-Si. Na amostra intrínseca ($[Al/Ge] = 0$, quadrados cheios) a $[H]$ decresce linearmente e atinge quase zero depois de recozida a $500^\circ C$. A presença da impureza Al reduz a $[H]$ nas amostras. Em concentrações intermediárias de impurezas, a hidrogenação diminui de maneira similar às amostras intrínsecas. Para maior concentração de Al, $[Al/Ge] \sim 2 \times 10^{-3}$, a hidrogenação permanece constante até $T_A = 400^\circ C$, uma indicação de não perda de hidrogênio móvel na rede. As linhas servem apenas como guias para os olhos.

Através de recozimentos térmicos, as amostras da Tabela 4.1 dopadas com Al podem cristalizar de forma gradual ou de uma maneira explosiva [2]. Com exceção da amostra A.2 e A.3, todas as amostras desta tabela cristalizam somente em $T_A \geq 500^\circ C$. A Figura 4.3 mostra o caminho de cristalização para as amostras A.2 e C.3 (escolhidas à título de exemplificação) depois de diferentes processos de recozimento térmico.

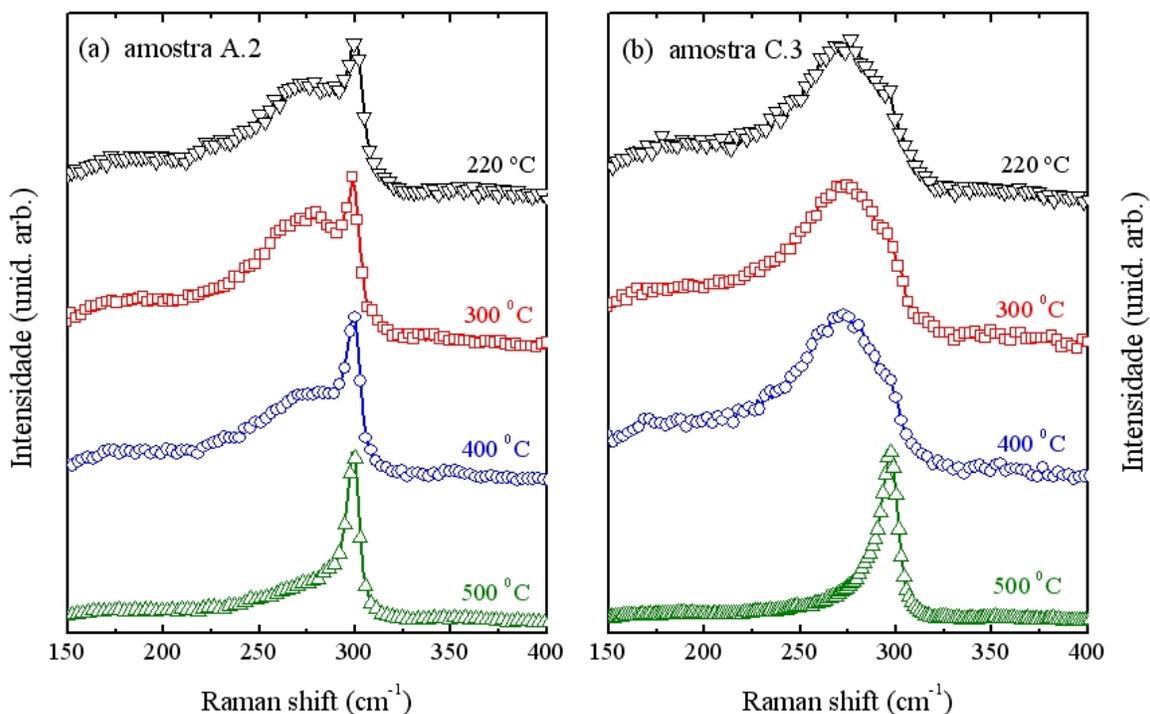


Figura 4.3 - A Figura (a) mostra os espectros Raman da amostra A.2, onde ocorre uma cristalização gradual conforme aumenta a temperatura de recozimento. A Figura (b) mostra os espectros Raman da amostra C.3, onde ocorre uma cristalização explosiva depois de seguidos processos de recozimentos a temperaturas crescentes. Os espectros foram normalizados e deslocados verticalmente para melhor visualização.

Podemos observar da Figura 4.3(a) que coexistem ambas as fases amorfa e cristalina na amostra A.2. Entretanto, conforme a temperatura de recozimento aumenta, o sinal da fase cristalina cresce conforme diminui a contribuição da fase amorfa. Por isso, o processo de cristalização é chamado de **gradual**. Este tipo de cristalização aconteceu devido o fenômeno de *MIC*. Com exceção das amostras A.2 e A.3, todas as amostras remanescentes da Tabela 4.1 seguiram um caminho de cristalização do tipo **explosivo**. O sinal Raman destas amostras permanece inalterado para recozimentos térmicos até 400 °C. Um aumento na temperatura de recozimento para 500-550 °C provoca uma cristalização abrupta da amostra. A cristalização explosiva acontece devido à temperatura de recozimento térmico estar bem próxima da temperatura de cristalização térmica dos filmes de a-Ge (aproximadamente 500-550 °C).

Conforme explicitado anteriormente, os filmes parcialmente cristalizados exibem um espectro Raman com duas contribuições (Figura 4.4). Uma delas é um sinal sem características marcantes, com pico em $\sim 275 \text{ cm}^{-1}$ com *FWHM* (*full width at half maximum*) de $\sim 40\text{--}50 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde a fase amorfa. O outro sinal de espalhamento, de intensidade variável, ocorre em $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ e origina-se de cristalitos de germânio relativamente grandes (tamanho médio $\langle L \rangle \geq 10 \text{ nm}$ e *FWHM* de $\sim 5\text{--}7 \text{ cm}^{-1}$) presentes na rede de a-Ge. A intensidade do sinal de espalhamento depende da fração cristalina, porém ambas as frequências e *FWHM* estão associados com o tamanho do cristalito e com a existência de *stress*.

O sinal Raman de ambas as fases amorfa e cristalina foi deconvoluído usando curvas de distribuição Lorentziana. Os pontos experimentais foram deconvoluídos

na faixa de frequência 250–325 cm^{-1} , em que consiste somente na região do modo transversal-óptico (TO) do Ge amorfo e cristalino. A fração cristalina (ρ_C) das amostras, e sua evolução com a temperatura de recozimento, têm sido estimadas das áreas integradas das curvas Lorentzianas usadas para deconvoluir o espectro Raman:

$$\rho_C = \frac{A_C}{A_C + \sigma_R A_a} \quad (4.1)$$

onde A_C e A_a são as áreas integradas das fases cristalina e amorfa, respectivamente; e $\sigma_R = 0,8$ é um fator de correção que leva em conta a diferença entre a seção transversal de espalhamento das fases cristalina e amorfa [3,4]. A Figura 4.4 ilustra o processo de deconvolução do espectro Raman utilizado neste trabalho.

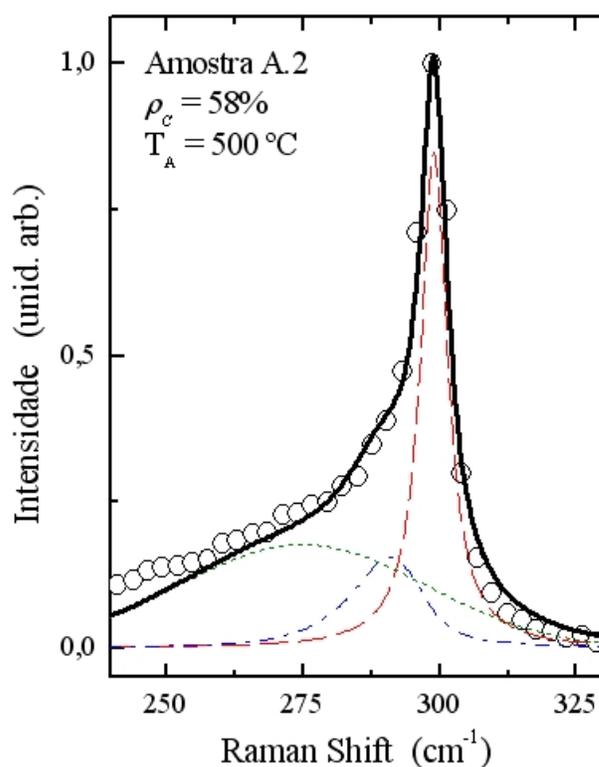


Figura 4.4 - Espectro Raman da amostra A.2 pós-recozimento térmico a 500 $^\circ\text{C}$. Um bom processo de deconvolução dos pontos experimentais (círculos abertos) requer três curvas

Lorentzianas, como mostrado na Figura. A curva larga (linha pontilhada verde) centrada em $\sim 275 \text{ cm}^{-1}$ origina-se da fase amorfa do Ge. A curva tracejada vermelha, com pico em $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ é a contribuição de cristallitos de Ge relativamente grandes, enquanto que a terceira curva Lorentziana (linha ponto-traço azul) origina-se da presença de cristallitos de Ge possuindo tamanhos pequenos.

A Figura 4.4 mostra a necessidade de uma terceira curva Lorentziana para se obter um bom processo de deconvolução do espectro. Em $T_A \geq 500^\circ \text{C}$, o sinal Raman correspondendo à fase cristalina alarga-se e torna-se assimétrico. Esta curva de distribuição Lorentziana, se deve a existência de cristallitos de Ge apresentando tamanhos pequenos ($\langle L \rangle \leq 8 \text{ nm}$) [5-7].

Como será mostrado posteriormente, o processo de cristalização induzido por impurezas Al, está dominado em baixas temperaturas por uma distribuição muito estreita de tamanho de cristais, isto é uma indicação da existência de um sistema mono-disperso de cristais dentro da rede amorfa de Ge. Conforme aumenta a temperatura de recozimento (T_A), a distribuição de tamanho dos cristais inclui nanocristais de tamanhos pequenos e variados, indicando a formação de um sistema poli-disperso em altas temperaturas. Os resultados experimentais sugerem uma origem térmica para formação dos cristallitos pequenos.

Embora a Espectroscopia Raman seja uma ferramenta apropriada para estudar processos de cristalização [8], ela não é hábil para detectar cristallitos com tamanhos menores que $\sim 10\text{-}20 \text{ \AA}$, isto é, a técnica não é poderosa o suficiente para identificar os passos iniciais do ordenamento atômico em torno de um embrião cristalino.

Um resumo dos processos de cristalização de cada uma das séries presentes na Tabela 4.1 está apresentado abaixo.

Série A – A análise os espectros Raman das amostras de a-Ge:H(Al)/c-Si indica a existência de alguma cristalização espontânea em $T_D = 220^\circ \text{C}$. A cristalização a baixa temperatura dos filmes a-Ge:H/c-Si induzida por quantidades minutas da

impureza alumínio ($10^{-6} < [Al/Ge] < 10^{-3}$), tão bem quanto a perda de alguma cristalização detectável a baixa temperatura na amostra A.4, será discutida na próxima seção. Muitos desses efeitos tem origem na maneira como o hidrogênio está ligado a rede de a-Ge na presença de quantidades crescentes de Al. Note que os filmes intrínsecos não cristalizam em baixa temperatura.

Série B – O espectro Raman das amostras de a-Ge(Al)/c-Si não hydrogenadas indica que a inclusão da impureza Al nos filmes depositados sobre substratos de c-Si não é suficiente para induzir sua cristalização a baixa temperatura (ver Tabela 4.1). Os resultados experimentais indicam que o hidrogênio possui papel fundamental no estudo do processo de *MIC* a baixa temperatura. Em outras palavras, os átomos de Al parecem estar ativos como sementes de cristalização somente nos filmes de a-Ge(Al) hydrogenados.

Série C – Esta série corresponde as amostras de a-Ge:H(Al)/Vidro depositadas junto com aquelas da série A, em que apresentaram fenômeno de *MIC* em baixa temperatura. Os espectros Raman das amostras da série C após deposição e recozidas termicamente indicaram: (a) Amostra C.1 (a-Ge hydrogenado livre de Al) cristaliza de maneira explosiva em $T_A = 550^\circ C$. (b) Amostra C.2, com $[Al/Ge] \sim 5 \times 10^{-5}$ permanece amorfa até $T_A = 550^\circ C$. (c) Amostra C.3 cristaliza de maneira explosiva em $T_A = 500^\circ C$. (d) Amostra C.4 ($[Al/Ge] \sim 2 \times 10^{-3}$) permanece parcialmente cristalizada em $T_A = 550^\circ C$. Resumindo, não há cristalização a baixa temperatura nas amostras de a-Ge:H(Al) depositadas sobre Vidro Corning 7059, uma clara indicação que a natureza do substrato influencia o processo de cristalização.

Série D – Os filmes de a-Ge não hydrogenados, dopados com Al e depositados sobre Vidro Corning 7059 da série D não apresentaram algum fenômeno de *MIC* a baixa temperatura. Note, entretanto, que todos os filmes da série D apresentam uma considerável fração cristalina em $500^\circ C$. Além disso, a fração cristalina dos filmes da série D em $550^\circ C$ é a maior entre todas as séries. A comparação entre o caminho

de cristalização das amostras das séries *C* e *D* indica que a presença de hidrogênio tende a inibir a cristalização das amostras de a-Ge dopadas com Al depositadas sobre Vidro Corning 7059.

Está claro das considerações anteriores que a impureza alumínio diluída, induz a cristalização parcial de filmes de a-Ge em baixa temperatura somente sob circunstâncias especiais. Os resultados indicam o papel da impureza alumínio e a hidrogenação, tão bem como a importância da natureza do substrato.

4.4 Discussão

O papel da impureza alumínio

Os estudos de a-Ge:H dopados com Al origina-se da pesquisa de propriedades de dopantes ativos com elementos da Coluna III em filmes de germânio amorfo hidrogenado [9,10]. De acordo com esta pesquisa, as impurezas Boro, Alumínio, Gálio e Índio atuam como elementos dopantes tipo-p em a-Ge:H, sendo o Boro o mais eficiente.

Estudos detalhados por *EXAFS* (*extended x-ray absorption fine structure*) [11] sobre coordenação e ordem local em torno da impureza Ga em a-Ge:H indicou que:

- (a) A impureza Ga diluída no a-Ge:H mantém a coordenação de ordem quatro da rede de a-Ge anfitriã até uma concentração relativa $[Ga/Ge] \sim 0,1\%$. Para concentrações de impureza maiores que 10^{-3} a coordenação cai para menos que três, indicando que a impureza Ga coordenasse preferivelmente de acordo com sua própria valência.
- (b) A incorporação de Ga diluído causa uma distorção da rede. Isto é esperado, uma vez que o raio da nuvem eletrônica do Ga tetraédrico covalente (neutro) $\sim 1,26 \text{ \AA}$ [12], é maior que a metade da medida do comprimento de ligação Ge-Ge em a-Ge:H ($\sim 1,23 \text{ \AA}$) [13]. Impurezas da Coluna III coordenadas tetragonalmente em a-Ge:H podem capturar um elétron extra da banda valência para completar a quarta ligação. Os raios dos ânions são sempre

maiores que o raio de átomos neutros, visto que a carga extra negativa causa uma diminuição da carga nuclear efetiva e ocorre um crescimento na repulsão inter-eletrônica, ambos os efeitos são relatados contribuir com a expansão da nuvem eletrônica. Como consequência, no a-Ge, onde as condições topológicas impostas pela ordem a longo alcance estão ausentes, nós podemos esperar uma significativa expansão no sítio da impureza Ga, como de fato foi medido por *EXAFS* [14].

- (c) As medidas de *EXAFS* nas amostras contendo quantidades crescentes de Ga mostram que, conforme a [Ga] aumenta, a distância de primeiros vizinhos Ga-Ge diminui e a ordem a curto alcance em torno da impureza aumenta. Este efeito foi interpretado como resultado de um *stress* interno adicional provocado por Ga₄ na rede, originando de uma expansão espacial no sítio da impureza. Filmes de a-Ge:H (não dopados) feitos por *rf-sputtering*, como os que estamos utilizando aqui, estão estressados compressivamente ($-0,5\text{GPa}$) a temperatura ambiente [15]. O excesso de *stress* compressivo causado por Ga₃, Ga₄ e Ga₄⁻ propaga-se através da rede, e conforme sua concentração aumenta o crescimento da interação mútua entre campos de tensão também aumenta, diminuindo por isso as distâncias Ga-Ge, como de fato foi medido.
- (d) Há um mecanismo que mostra como um elemento da Coluna III coordenar-se de forma tetraédrica em uma rede amorfa, que perde a ordem a longo alcance. Em uma *rede cristalina* a grande diferença de energia (negativa) entre uma impureza substitucional de ordem quatro (Ga₄) e uma configuração de impureza altamente distorcida de ordem três (Ga₃), faz com que todas as impurezas tomam praticamente a configuração de dopagem Ga₄. Em uma *rede amorfa*, ocorre provavelmente uma competição entre o custo de energia promocional sp^3 para formação do Ga₄ e a energia de deformação da rede para formação do Ga₃, em que localmente determina a coordenação preferida da impureza. Em um semiconductor amorfo real, oposto a um *CRN* (*continuous random network*), nós podemos esperar a existência de uma

ordem de alcance médio (*MRO* – *medium range order*), como de fato observado em filmes de a-Ge crescidos por *VCTEM* (*variable coherence transmission electron microscopy*) [16]. Este resultado sugere que o *MRO* possui um papel decisivo no balanço energético pelo favorecimento da coordenação Ga_4 através de um crescimento da energia de deformação da rede associada com uma competição da energia na configuração Ga_3 .

A estrutura de valência e o tamanho do raio da nuvem eletrônica na coordenação tetraédrica neutra ($\sim 1,26 \text{ \AA}$) são os mesmos para Al e Ga [12]. Infelizmente, a impureza Al em a-Ge não pode ser estudada por *EXAFS*, o sinal de fluorescência dos diferentes níveis eletrônicos de ambos os elementos se sobrepõem consideravelmente. Mas, baseado na similaridade entre Ga e Al, uma explicação fenomenológica plausível para o papel jogado pelo Al na cristalização do a-Ge a baixa temperatura foi apresentada em [2]. Átomos de Al diluído (como os átomos de Ga) permanecem essencialmente coordenados tetraedricamente (Al_4) até uma concentração relativa $[Al/Ge] \sim 0,1\%$. Como o raio da nuvem eletrônica do Al_4 neutro e ionizado é maior que o do Ge na fase amorfa, impurezas Al_4 e Al_4^- adicionam um *stress* compressivo a rede, como medido para Ga_4 .

O campo compressivo induzido pelo Al é realçado pela presença de hidrogênio na rede [15]. Como já explicitado, o ordenamento em torno do Ga_4 melhora e as distâncias de primeiros vizinhos Ga–Ge diminui com o aumento da concentração de impurezas, ambos sendo conseqüências de campos compressivos [14]. Os resultados experimentais sobre a impureza Ga nos permitem considerar que a cristalização a baixa temperatura induzida por alumínio resulta de fato pela combinação de uma melhora na ordem em torno do Al_4 acompanhado de um aumento no *stress* compressivo. A melhora da ordem em torno da impureza e a diminuição na distância de primeiros vizinhos, como medida pela impureza Ga, deve ser alcançada no caso do Al. A ausência de elétrons *d* em Al resulta em um orbital hibridizado sp^3 mais rígido, melhor ordenado e com uma nuvem eletrônica

mais compressiva. Note que diferentemente do Al, a impureza Ga não induz alguma cristalização do a-Ge:H a baixa temperatura. Esta consideração é consistente com cálculos *ab initio* em aglomerados (*clusters*) relaxados e compressivos de Ge – Ge₅₈H₆₀X – em que o átomo central (X) tem sido trocado por impurezas da Coluna III. De acordo com os cálculos, o Al neutro tende a ser mais tetraédrico do que B ou Ga. Aglomerados carregados negativamente fazem as impurezas da Coluna III estar sempre perfeitamente tetraédricas [17].

Estes resultados experimentais e teóricos fortemente sugerem que as amostras da série A, em que possuem impurezas metálicas altamente diluídas, os átomos de Al coordenados tetraedricamente situam-se no centro de um tetraedro perfeito, atuando como semente de cristalização [2]. Neste ponto, é importante lembrar que a discussão acima falha para explicar a ausência de alguma cristalização à baixa temperatura nas amostras da série C, em que são idênticas àquelas da série A, mas depositadas sobre substratos de Vidro Corning em vez de c-Si. Conforme será discutido nas próximas seções, o diferente comportamento é motivado pela natureza do substrato; a superfície periódica do c-Si ajuda a nucleação das sementes de cristalização na interface filme/substrato. Em contraste, a superfície desordenada do substrato de Vidro Corning falha em promover o aparecimento desses embriões cristalinos.

Recozimento térmico, hidrogenação e propriedades estruturais

O hidrogênio possui papel fundamental nas propriedades opto-eletrônicas dos semicondutores amorfos tetraédricos. Como explicitado no Capítulo 2, os átomos de H removem algumas ligações fracas e passivam *dangling bonds*, relaxando a estrutura e melhorando as propriedades eletrônicas. A influência do hidrogênio nas propriedades estruturais do a-Ge:H tem sido estudadas por diferentes grupos, Graeff *et al.* [18,19] estudou as mudanças estruturais de filmes de a-Ge:H depositados por *rf-sputtering* obtidas pelo movimento e eventual expulsão de H (e D) em diferentes temperaturas de recozimento e tempos de recozimento. Três configurações de H

foram encontradas em filmes de a-Ge:H depositados por *rf-sputtering*, em que são diferentemente afetadas pelos processos de recozimento térmico. Duas destas configurações correspondem ao hidrogênio ligado ao Ge na superfície de *microvoids* do tamanho de uma vacância (Ge–H tipo *bulk*) ou de átomos de Ge nas superfícies internas de grandes *voids* (Ge–H tipo *surface*) [20]. A terceira configuração corresponde ao hidrogênio molecular (H_2). Os espectros de Transmissão de Infravermelho das amostras de a-Ge:H recozidas termicamente indicaram que, em $T_A > T_D$, a concentração de ligações Ge–H isoladas decresce com a temperatura de recozimento, enquanto que a concentração de aglomerados de H não foi muito afetada. Em outras palavras, a ligação Ge–H tipo *bulk* pode ser quebrada em temperaturas relativamente baixas (~300 °C) e os átomos de H difundem-se através da rede ou alcançam grandes *voids* e, eventualmente, formam hidrogênio molecular. O H_2 acumula-se e pode “explodir” os *voids* no processo de recozimento (ver Figura 4.2).

O papel do hidrogênio em amostras de a-Ge:H dopadas com Al depositadas sobre substratos de c-Si tem sido discutida em detalhes em publicação recente do grupo [2], onde relata que mudanças estruturais irreversíveis são observadas após recozimento térmico acima da temperatura de deposição. Nas amostras da série A a evolução de hidrogênio foi monitorada por espectroscopia de Infravermelho. Como esta técnica não permite estudar amostras depositadas sobre vidro (substrato opaco nesta faixa do espectro), nós assumimos que o comportamento do H nas amostras da série C (depositadas conjuntamente com as da série A) é igual à medida na série A.

Em uma rede amorfa de pequeno número de coordenação, como a rede de a-Ge, a existência de regiões altamente ordenadas (cristalitos) requer a presença de um tecido conector altamente desordenado entre elas. Estas regiões ajudam a relaxar e absorver a orientação “randômica” dos cristalitos. A presença dos átomos de hidrogênio é muito efetiva na construção destas regiões conectoras pois ele pode satisfazer *dangling bonds* e quebrar ligações fracas originárias de desordem estrutural [21]. É um fato experimental bem conhecido que tecidos inter-grãos em

redes micro- ou nano-cristalina da Coluna IV são regiões ricas em hidrogênio [22]. Em outras palavras o ordenamento da nucleação de sementes de Ge em torno do Al tetraédrico diluído requer a presença ligações hidrogênio, que podem migrar para ajudar na construção das regiões conectoras altamente desordenadas.

Não somente a quantidade de hidrogênio, mas também a maneira com que os átomos de hidrogênio estão ligados à rede amorfa é fundamental para nucleação e crescimento destas regiões micro-cristalinas. A ausência de hidrogênio móvel previne a cristalização em baixa temperatura ($T_D = 220^\circ C$), e a origem de falta de cristalização na amostra A.4 pode ser observado da Figura 4.2, onde em $T_A = 400^\circ C$ ainda não ocorre expulsão de hidrogênio.

A presença de Al reduz a quantidade de hidrogênio ligado ao Ge. Resultados de dopagem de a-Ge:H com elementos da Coluna III (B, Ga, In e Al) mostraram que a incorporação de Ga e In seguem o comportamento de *sputtering* físico ideal, em que a concentração de impureza no filme é igual a razão da área do alvo de *sputtering* vezes a razão do produto de *sputtering*. A incorporação de B e Al, em contraste, é significativamente menor do que o comportamento ideal esperado. Este efeito está diretamente relatado pela presença de H₂ no processo de deposição, por que a incorporação de B e Al segue o comportamento de *sputtering* ideal quando este gás está ausente na câmara de deposição (amostras não hydrogenadas). Dois mecanismos induzidos por H₂ podem influenciar a incorporação de impurezas: (1) *etching* preferencial das espécies dopantes, e (2) redução da taxa de dopagem no *sputtering* devido adsorção de H₂ pelo alvo de *sputtering* do metal. A consideração de entalpia de formação dos híbridos mais comuns de B e Al não favorecem a hipótese de *etching* preferencial. Entretanto na outra possibilidade, ocorre formação de compostos do alvo metálico contendo H. Para metais com baixo produto de *sputtering*, a taxa de remoção de H tende a ser pequena. Por isso, a tendência será alcançar um estado de hidrogênio estacionário na cobertura do alvo. Isto sendo o caso, híbridos de Al podem ser incorporado durante o processo de deposição. O quadro acima é consistente com as medidas experimentais de Infravermelho (Figura

4.2), ocorre uma competição entre a concentração de Al e a concentração de H, isto é, conforme a quantidade de Al aumenta as ligações Ge–H diminuem na rede.

As medidas experimentais indicam que a incorporação de espécies híbridas de Al, associadas com a presença de H₂ na câmara de *sputtering*, tem importantes conseqüências para o processo de cristalização. Em compostos híbridos de alumínio, o Al está sempre coordenado trigonalmente. Estas estruturas planas podem ajudar na construção do tecido conector altamente desordenado entre os cristalitos de Ge, como já discutido.

Entretanto, as amostras contendo $10^{-6} < [Al/Ge] < 10^{-3}$ cristalizam parcialmente em $T_D = 220^\circ C$ e começam a perder hidrogênio em $T_A \geq 300^\circ C$. Em $T_D = 400^\circ C$ uma quantidade considerável de hidrogênio móvel tem sido perdida pela rede, exceto na amostra A.4, em que as mudanças na hidrogenação somente aparecem em $T_A > 400^\circ C$, prevenindo por isso a cristalização em temperaturas menores que 500 °C.

Nós concluímos que ao lado do *stress* compressivo adicionado pelo hidrogênio, a presença de hidrogênio móvel é fundamental para o processo de cristalização. O quadro é consistente com a ausência de alguma cristalização parcial em baixa temperatura para as amostras não hidrogenadas (séries B e D). Como mencionado anteriormente, entretanto, não é consistente com a ausência de alguma cristalização parcial, após moderados recozimento térmicos, nas amostras hidrogenadas da série C depositadas sobre Vidro Corning.

Stress Mecânico

O *stress* em um filme semicondutor amorfo origina-se de diferentes causas [23]. O processo de deposição gera *stress* no *bulk* dos filmes, conhecido por *stress* intrínseco. Algum *stress* térmico aparece também durante os ciclos de resfriamento/aquecimento devido à diferença entre o coeficiente de expansão térmico (CET) do filme e do substrato. Diferentes estruturas entre o filme e o

substrato podem também induzir um *stress* interfacial. Finalmente, a inclusão de impurezas, tão bem como a composição do filme, em que pode conter gases como argônio, hidrogênio, oxigênio, etc., também contribuem para aumentar o *stress* intrínseco. Fujiwara *et al.* tem recentemente apresentado uma revisão de cristalização de filmes de a-Si:H relatada por *stress* induzida por hidrogenação [24].

De Lima *et al.* relatou um estudo detalhado sobre propriedades termo-mecânicas de filme de a-Ge:H depositados por *rf-sputtering* sobre condições similares aos filmes do estudo presente [15,25]. Estes autores determinaram o *stress* mecânico interno de filmes de 1,0 a 3,0 μm de espessura, depositados sobre quatro substratos diferentes: silício cristalino $\langle 111 \rangle$, germânio cristalino $\langle 111 \rangle$, Vidro Corning 7059 e quartzo. Seu estudo considerou a influência da hidrogenação e da temperatura de recozimento sobre as medidas de *stress*. Eles encontraram que: (a) filmes de a-Ge:H de boa qualidade depositados por *rf-sputtering* estão sempre sofrendo *stress* compressivo; (b) filmes depositados sobre substratos de c-Si e contendo cerca de 5–10% de hidrogênio apresentam *stress* de 0,5 GPa a temperatura ambiente, e (c) os filmes depositados sobre Vidro Corning 7059 são os que apresentam maiores valores de *stress*. Para todos os substratos o *stress* compressivo nos filmes aumenta com o recozimento térmico, tão bem quanto aumenta o grau de hidrogenação. O *stress* induzido em filmes de a-Ge:H pode originar-se da presença de *voids* e da presença de hidrogênio molecular preso na rede [19,26]. De Lima e Marques [15] também encontraram que o coeficiente de expansão térmico de filmes de a-Ge:H depositados por *rf-sputtering* cresce conforme aumenta o *stress* nos filmes. Note, entretanto, que estas medidas foram feitas entre a temperatura ambiente e 140 °C, isto é, uma faixa de temperatura abaixo das temperaturas de recozimento térmico do estudo presente.

Átomos de hidrogênio, entretanto, não são a única fonte de *stress* em filmes de a-Ge:H. O *stress* compressivo medido em filmes de a-Ge não hidrogenados é cerca de -0,25 GPa a temperatura ambiente [15]. O *stress* residual pode ser causado pela incorporação de poucos percentuais de átomos de argônio na rede, uma

conseqüência de propriedades não ligantes dos gases nobres e do fato que o raio da nuvem eletrônica do Ar $\sim 1,87 \text{ \AA}$ é muito maior do que do Ge $\sim 1,23 \text{ \AA}$. [13]. Note que, para amostras de a-Ge:H dopadas com Al da Tabela A.1, a impureza Al também contribui como fonte de *stress* compressivo adicional.

Turn *et al.* [27] estudou propriedades mecânicas de filmes dielétricos depositados por PECVD (*plasma-enhanced chemical vapor deposition*) sobre diferentes substratos e concluiu que o *stress* de deposição (intrínseco) não é necessariamente o mesmo em substratos diferentes. A variação de *stress* do filme em função do substrato sugere que a ligação interfacial durante os estágios iniciais de deposição propaga-se para afetar o filme por inteiro. Estes autores também encontraram que para o *stress* irreversível desenvolvido nos processos de recozimento térmico, uma das causas principais é a hidrogenação. O tempo constante observado para o desenvolvimento do *stress* pode ser relatado pelo movimento do hidrogênio na rede. Estes resultados experimentais nos chamaram a atenção para os resultados presentes. A despeito das limitações, nós estimamos a ordem de grandeza contribuída pelo *stress* compressivo provocado pelos diferentes CET's entre o filme e o substrato em função da temperatura de recozimento, hidrogenação, e espessura do substrato. Para tal propósito, nós utilizamos o Módulo Biaxial e o CET dos materiais medidos em diferentes temperaturas. Sempre que indisponível, uma estimativa razoável foi feita. Nós também assumimos que a hidrogenação, tão bem quanto à evolução do hidrogênio com temperaturas crescentes T_A 's, é a mesma para amostras depositadas sobre c-Si e sobre Vidro Corning, um condição que não pode ser completamente justificada. A estimativa faz uso da equação de Stoney modificada para filmes finos [28].

Os resultados principais destes cálculos são:

- a) Durante ciclos de recozimento o *stress* compressivo originado de diferente CET entre o filme e o substrato é sempre uma pequena fração do *stress* intrínseco do filme (10% no máximo). Este *stress* compressivo adicional sozinho não é suficiente para induzir a cristalização do a-Ge à baixa temperatura.

- b) As amostras hidrogenadas depositadas sobre substratos de Vidro Corning estão mais compressivamente estressadas, em acordo aos resultados encontrados por de Lima e Marques [15].
- c) O *stress* compressivo das amostras de a-Ge não hidrogenadas diminui linearmente com o aumento da temperatura de recozimento.

Resumindo, as amostras da Tabela A.1 indicam que o *stress* compressivo originário de hidrogenação, impurezas, e/ou defeitos na rede, não provoca, por ele próprio a cristalização do a-Ge em baixa temperatura. Em contraste, os resultados da Tabela A.1 indicam que somente os efeitos combinados de hidrogenação, impureza alumínio, e substrato de c-Si podem alcançar o fenômeno de *MIC* a baixa temperatura. Nenhum deles induz separadamente o aparecimento de cristalitos de Ge em $T_A < 500^\circ C$.

O papel do substrato

Nós consideraremos agora a influência do substrato na formação da semente de cristalização em baixa temperatura. Vamos primeiro lembrar que a condutividade térmica é diferente para os substratos em consideração, c-Si ($1,3W/mK$) e Vidro Corning ($0,8W/mK$). A influência de como tal diferença pode ter nas propriedades estruturais das amostras depositadas sobre as mesmas condições experimentais ainda não é conhecida. Além disso, a cristalização de um filme amorfo pode ser influenciada pelo substrato por várias maneiras: (a) pela estrutura física da superfície sobre o qual o filme está depositado; (b) sua rugosidade e/ou caráter cristalino; (c) a orientação cristalina; (d) a presença de camadas de óxidos ou contaminantes, etc.

A nucleação e crescimento por epitaxia de fase sólida das primeiras monocamadas de germânio sobre substratos de silício com superfícies limpas (sem camada de óxido) tem sido o sujeito de pesquisa de vários grupos [29-33]. Uma diferença relativamente grande (4,2%) entre o parâmetro de rede dos átomos constituintes provoca uma importante tensão nas camadas iniciais de Ge, que é

relaxada pelo mecanismo de *clustering*. Apesar das importantes diferenças entre a epitaxia de feixe molecular (*MBE – molecular beam epitaxy*) e o método de *rf-sputtering*, os presentes resultados experimentais indicam que, dependendo da presença simultânea da impureza alumínio e hidrogênio, a formação de *clusters* de Ge ordenados, possivelmente em torno de átomos Al₄, é induzida sobre a superfície de c-Si durante a deposição das camadas iniciais de Ge, alguma tensão remanescente sendo aliviada por átomos de H ligantes. Embora um conhecimento detalhado da ligação interfacial entre o filme e o substrato, e sua propagação durante o crescimento não está disponível, vemos que conforme acontece o processo de deposição, o embrião cristalino interfacial propaga-se na direção de crescimento ao longo da espessura inteira do filme. Este sendo o caso, a densidade de sementes cristalinas interfaciais deveria aumentar com o aumento da concentração de metal, como detectado para dopagem altamente diluída. Sobre estas circunstâncias, o efeito do recozimento a temperaturas crescentes seria alargar o diâmetro destes nano-fios cristalinos, como sugere o espectro Raman deconvoluído. Nós voltaremos neste ponto na próxima seção. A análise da variação do tamanho do cristal com T_A nas amostras da série A, onde ocorre o fenômeno de *MIC* induzido por Al a baixas temperaturas, fortemente sugere esta explicação fenomenológica. Em outras palavras, em baixas temperaturas, as sementes de Ge cristalinas são formadas na interface do filme com o substrato de c-Si, e não no *bulk* do filme.

A ausência de fenômeno de *MIC* em baixas temperaturas nas amostras idênticas depositadas sobre Vidro Corning (série C) é consistente com este quadro. Daqui, o processo de nucleação nano-cristalino induzido por Al requer a presença de uma superfície ordenada (cristalina), onde a impureza Al atua como semente, e os átomos de hidrogênio relaxam a rede Ge de tensões originárias da diferença no parâmetro de rede. Como dito anteriormente, a ausência de algum destes componentes previne o aparecimento das sementes cristalinas em baixas temperaturas, em acordo com os resultados experimentais de cristalização nas séries

remanescentes (*B*, *C* e *D*). Nestas amostras, a cristalização do a-Ge somente ocorre em altas temperaturas, isto é, $T_A \geq 500^\circ C$.

Distribuição de tamanho dos cristais

Por causa de efeitos de confinamento de fônons em pequenos cristais, o sinal de espalhamento Raman de primeira ordem torna-se largo e o pico muda para menores frequências conforme diminui o tamanho do cristal [33]. A intensidade de espalhamento Raman teórica, dada pela equação (3.14) do Capítulo 3, está de bom acordo com resultados experimentais [34,35]. A solução teórica é uma curva Lorentziana, a posição e a largura dependem do tamanho do cristal.

$$I(\omega) = \frac{2A}{\pi} \frac{\Gamma_0}{4(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma_0^2} \quad (4.2)$$

A Figura 4.5 mostra o tamanho médio do cristal $\langle L \rangle$ em função do *FWHM* do sinal Raman. Note que a presença de um *stress* compressivo no filme, como é o caso das amostras presentes, induz um comportamento oposto ao *red-shift* do pico conforme o tamanho do cristal diminui, como proposto pela teoria. Isto é, sobre pressão o pico Raman muda para maiores frequências (*blue-shift*) [36]. Para contornar esta dificuldade, consideramos somente o *FWHM* das curvas de distribuição Lorentziana usadas para deconvoluir o espectro Raman, o qual nos permitiram encontrar o tamanho médio do cristal, deduzido pela Figura 4.5.

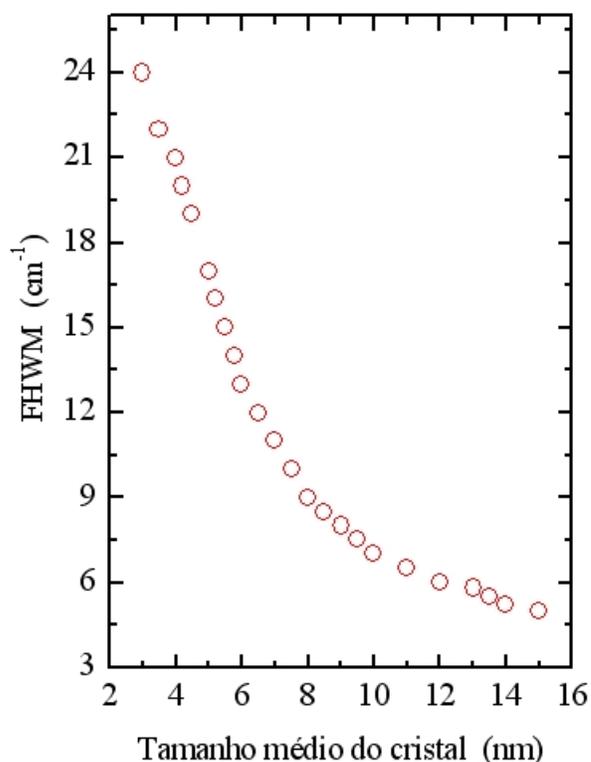


Figura 4.5 - Círculos abertos: *FWHM* (*full width at half maximum*) do sinal de espalhamento Raman dado por pequenos nano-cristais esféricos em função do seu tamanho. Estes dados foram usados para estimar a distribuição de tamanho dos cristalitos presentes na rede de α -Ge.

A contribuição cristalina dominante tem pico em $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ (*FWHM* de $\sim 6\text{--}7 \text{ cm}^{-1}$) e correspondem a cristalitos de Ge de tamanho médio 10–11 nm. A segunda curva Lorentziana pode ser necessária para obter um bom processo de deconvolução para a fase cristalina através do espectro experimental, o qual é mais largo do que o pico principal. Esta curva pode ser decomposta em uma série de contribuições, cuja soma reproduz a simples curva de deconvolução. O método permite um melhor processo de deconvolução e dá indicações da distribuição de tamanhos dos cristalitos no filme. No processo de construção da distribuição de tamanhos dos cristais, a relação entre *FWHM* e tamanho médio do cristal é dada na Figura 4.5 e tem sido obedecida para todos os casos.

Experimentos numéricos diferentes foram realizados para testar a validade do método descrito acima. Detalhes do método utilizado estão presentes no Apêndice localizado no fim desta dissertação.

Como exemplo deste método de deconvolução, considere a Figura 4.6 que mostra a evolução da distribuição de tamanho dos nano-cristais da amostra A.2 após cada ciclo de recozimento em temperaturas crescentes (ver Tabela A.1 e Figura 4.4). Vamos lembrar que A.2 é uma amostra de a-Ge:H(Al)/c-Si que apresentou o fenômeno de MIC a baixa temperatura.

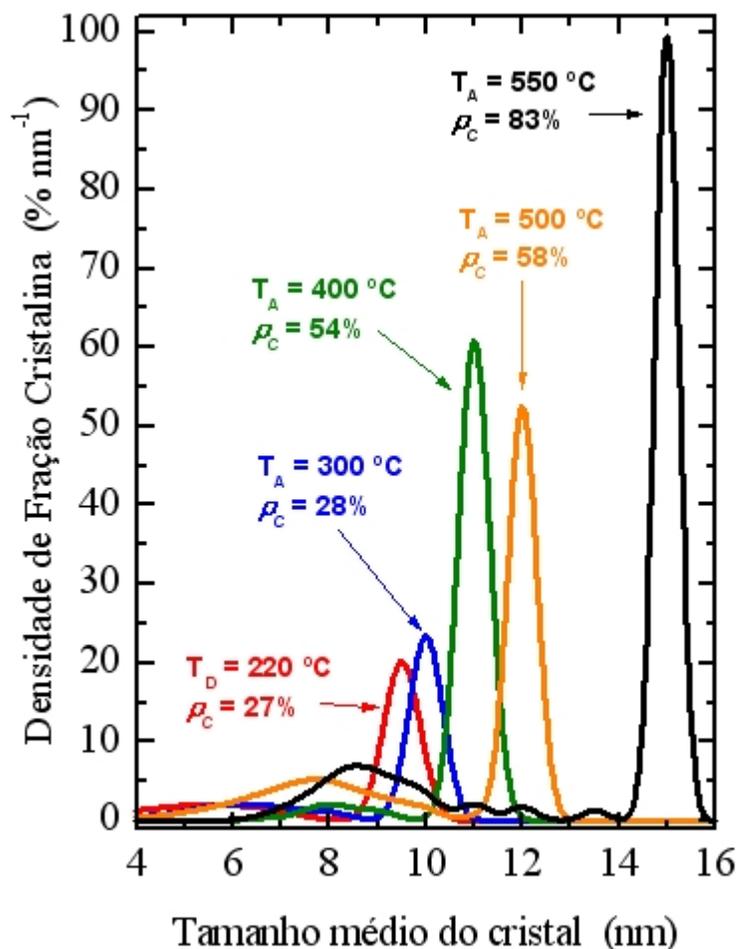


Figura 4.6 - Evolução da distribuição de tamanho de cristais e fração cristalina ρ_C da amostra A.2 (a-Ge:H(Al)/c-Si; [Al/Ge] $\sim 5,0 \times 10^{-5}$) em função da temperatura de

recozimento. Note que o tamanho do cristal principal aumenta em temperaturas crescentes de recozimento. Em $T_A \geq 500^\circ C$ a deconvolução do espectro Raman requer a inclusão de uma distribuição de pequenos cristais ($\langle L \rangle \sim 8$ nm). Também note que em $T_A = 500^\circ C$ um importante aumento do tamanho do cristal e da fração cristalina ocorre.

A Figura 4.6 apresenta a distribuição de tamanho dos nano-cristais em função da temperatura de recozimento T_A e também a fração cristalina após cada processo de tratamento térmico. Lembre que a amostra como depositada já é 27% cristalina (ver Figura 4.6). É interessante analisar a evolução de tamanho dos nano-cristais de Ge conforme a amostra é recozida. Em $T_D = 220^\circ C$ a fase cristalina é mono-dispersa e dominada por nano-cristais de tamanhos pequenos; isto é, 9 nm de diâmetro. Conforme o processo de recozimento acontece, o tamanho do nano-cristal dominante aumenta: 10 nm em $300^\circ C$; 11 nm em $400^\circ C$; 12 nm em $500^\circ C$; alcançando 15 nm em $T_A = 550^\circ C$. Um outro resultado experimental interessante é que, para $T_A \geq 500^\circ C$ (Figura 4.6; curva laranja) uma larga distribuição de pequenos cristais aparece, com pico em $\langle L \rangle \sim 7,5$ nm. Em outras palavras, em $T_A \geq 500^\circ C$ a fase cristalina torna-se poli-dispersa. Em $T_A = 550^\circ C$ (curva preta na Figura 4.6) a larga distribuição de cristalitos pequenos possui pico em 8,5 nm. Note que $T_A = 500^\circ C$ é a temperatura onde os filmes de a-Ge livre de impureza Al cristalizam, nos sugerindo que a larga distribuição de nano-cristais com tamanhos pequenos não se origina da presença da impureza metálica. Este padrão é idêntico em todas as amostras mostrando o fenômeno de *MIC* a baixa temperatura. O quadro acima pode ser explicado como segue. Durante os primeiros passos de deposição do filme, as sementes cristalinas são formadas em torno dos átomos de Al_4 na interface filme/c-Si. Conforme o filme cresce o embrião de Ge cristalino propaga-se na direção de crescimento. A densidade de sementes nano-cristalinas não muda com o aumento de T_A até a temperatura quando ocorre a cristalização térmica. O aumento do tamanho do cristal e da fração cristalina medida em temperaturas crescentes de

recozimento é uma consequência do nano-fio cristalino já existente após a deposição, a fase cristalina sendo de natureza mono-dispersa. Em outras palavras, conforme cresce T_A mais átomos de Ge vizinhos ao nano-cristais existentes se incorporam. O processo continua e torna-se mais efetivo com $T_A \geq 500^\circ C$, mas nestas altas temperaturas o tecido amorfo remanescente cristaliza de forma espontânea aumentando a densidade de cristalitos pequenos.

O quadro fenomenológico acima é consistente com os resultados obtidos da fração cristalina ρ_C de amostras de a-Ge:H(Al)/c-Si em função da concentração de Al em diferentes temperaturas de recozimento, como está apresentada nas Figuras 4.7 e 4.8.

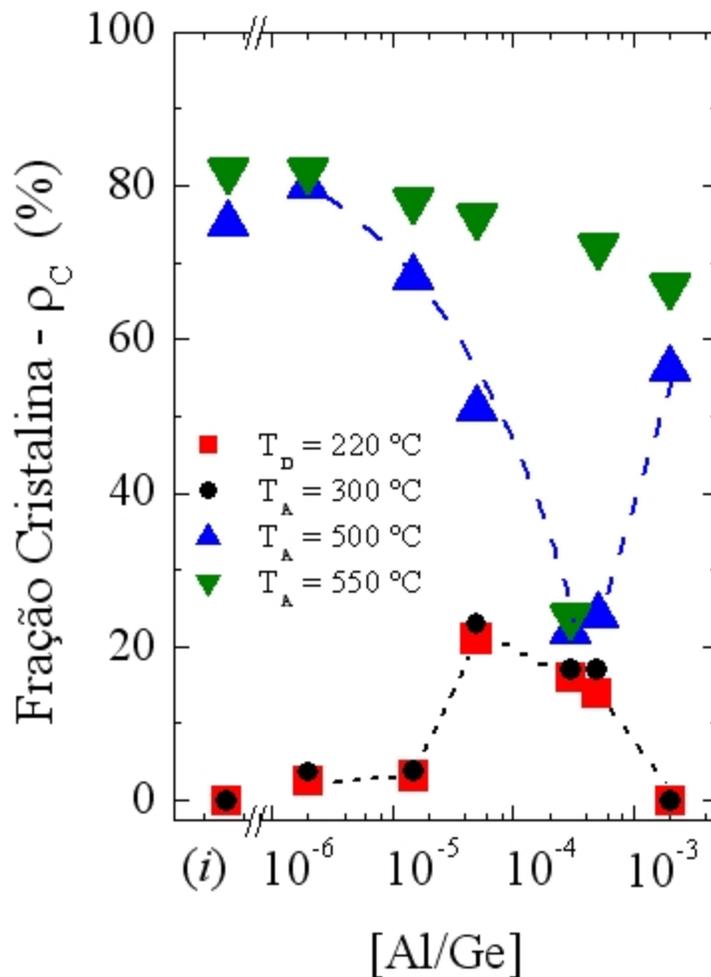


Figura 4.7 - Fração Cristalina versus concentração relativa de alumínio em diferentes temperaturas de recozimento para as amostras da série A; isto é, filmes de a-Ge:H(Al)/c-Si. Note as diferentes frações cristalinas em $T_D = 220^\circ C$ e $T_D = 500^\circ C$ em função da concentração de alumínio. As linhas são guias para os olhos.

A Figura 4.7 mostra que: (a) O mecanismo de cristalização é realçado pela impureza alumínio. (b) Em $T_D = 220^\circ C$, ρ_C cresce conforme aumenta a concentração relativa [Al/Ge], alcançando um máximo em cerca de 20% na [Al/Ge] $\sim 10^{-4}$. (c) A fração cristalina não muda apreciavelmente entre $T_D = 220^\circ C$ e $T_A = 300^\circ C$ e permanece quase constante ($\rho_C \sim 20\%$) para [Al/Ge] entre 5×10^{-5} e 5×10^{-4} . (d) Nesta faixa de concentração relativa [Al/Ge], a fração cristalina de todas as amostras diminuem em $T_A = 500^\circ C$. A provável razão é um crescimento na densidade de sítios Al_3 no tecido amorfo conectando os cristalitos, uma consequência da interação entre átomos de Al e hidrogênio, no qual promove a configuração de ligações Al_3 . Em altas temperaturas, uma vez que os átomos de hidrogênio móvel têm saído da rede, a configuração da rede contendo sítios Al_3 não favorece a cristalização do Ge. (e) Em amostras contendo pouco ou nenhum hidrogênio móvel, a fração cristalina em $T_A = 500^\circ C$ é relativamente grande, em acordo com a interpretação anterior. (f) Quando [Al/Ge] $\sim 10^{-3}$ não há mais fenômeno de MIC. A cristalização espontânea parcial em baixas temperaturas não ocorre na faixa de $10^{-3} \leq [Al/Ge] \leq 10^{-2}$, como relatado nas referências [2,6]. (g) Em todos os casos, a fração cristalina em $T_A \geq 550^\circ C$ aumenta de novo. Entretanto, a presença de alumínio na rede a-Ge ainda inibe a completa cristalização em temperaturas elevadas ($T_A \geq 550^\circ C$).

A Figura 4.8 mostra as tendências mencionadas acima sob uma representação diferente. Nesta figura é aparente que: (a) A fração cristalina ρ_C em $T_D = 220^\circ C$ cresce primeira com o aumento da concentração de alumínio,

alcançando o máximo em $\rho_c \sim 20\%$, correspondendo a $[Al/Ge] \sim 10^{-4}$. Uma concentração relativa de Al maior que 10^{-4} provoca uma redução de ρ_c em $T_D = 220^\circ C$, com alguma cristalização detectável desaparecendo para $[Al/Ge] \sim 2 \times 10^{-3}$. (b) A variação da fração cristalina com a temperatura de recozimento também depende da quantidade relativa de impureza metálica, quanto maior é a fase cristalina em $T_D = 220^\circ C$, mais efetivo é o crescimento da fração cristalina em temperaturas crescentes de recozimento. Ambos os efeitos são relatados pela concentração de hidrogênio e impureza alumínio, como explicado anteriormente.

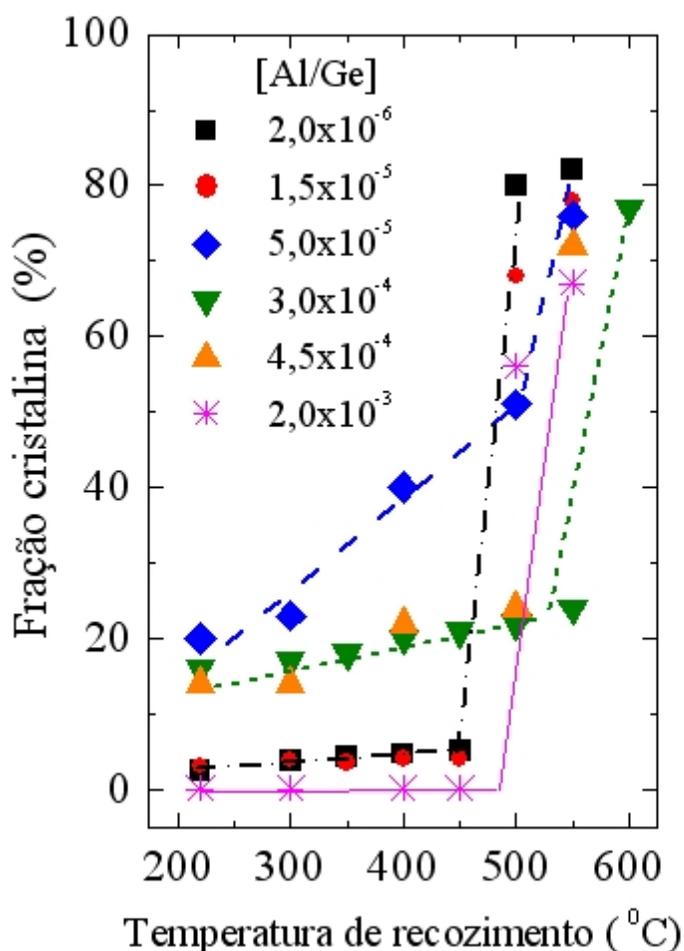


Figura 4.8 - Fração cristalina de amostras a-Ge:H(Al)/c-Si contendo diferentes concentração $[Al/Ge]$ de impurezas em função da temperatura de recozimento. Note que,

primeiro, a fração cristalina em baixas temperaturas aumenta com o crescimento da concentração de Al e, então, diminui a zero para $[Al/Ge] \sim 2 \times 10^{-3}$. Ver texto. As linhas são guias para os olhos.

Para as amostras de a-Ge depositadas sobre substratos de Vidro Corning, a Tabela A.1 mostra que elas não apresentaram o fenômeno de MIC a baixas temperaturas. Os resultados indicaram que a presença de hidrogênio tende a inibir a cristalização do a-Ge, muito provavelmente uma reação hidrogênio–oxigênio ainda não estudada. Conforme mostrado na Figura 4.9, a cristalização explosiva ocorrendo em temperaturas elevadas apresenta nano-cristais de diâmetros 10–12 nm. Para todos os casos, uma larga distribuição de pequenos cristais está presente.

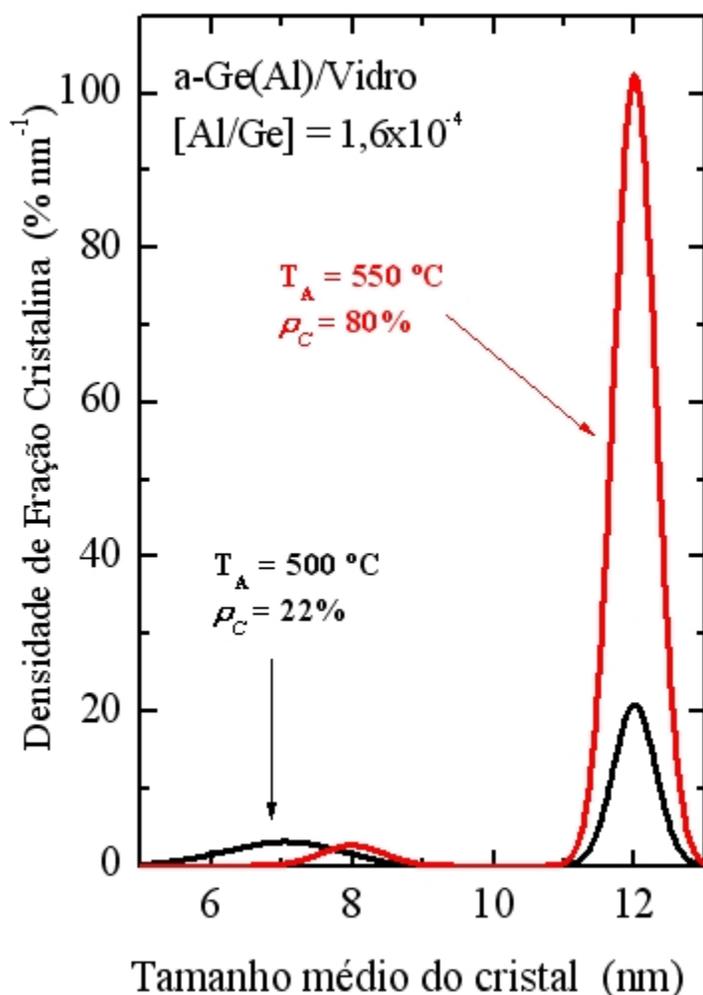


Figura 4.9 - Distribuição de tamanho dos cristais da amostra *D.2*. Note a distribuição de cristais pequenos em $T_A = 500^\circ C$ centrada em 7 nm. Em $T_A = 550^\circ C$ ambas a fração cristalina e a contribuição de cristais grandes aumenta de forma abrupta, a contribuição de cristalitos de tamanhos pequenos torna-se desprezível.

4.5 Resumo

O presente Capítulo apresentou os resultados e discussões referentes à cristalização do a-Ge induzida por impurezas de Al em baixas temperaturas. Dentre os principais pontos debatidos pode-se destacar:

- (i) Sobre certas circunstâncias específicas, um processo de cristalização parcial em filmes de a-Ge pode ocorrer em temperaturas da ordem de $200^\circ C$.
- (ii) A cristalização das amostras é influenciada não somente pela concentração de impurezas Al, mas também pela presença de hidrogênio móvel e substrato cristalino.
- (iii) O papel que a superfície periódica do substrato joga no processo, tão bem quanto à importância da coordenação tetraédrica do Al como embrião precursor para os nano-cristais de Ge tem sido discutido. O hidrogênio móvel possui papel fundamental, ele estabelece a relaxação do tecido amorfo conectando as sementes cristalinas.
- (iv) A evolução da cristalização com a temperatura de recozimento e a análise da distribuição de tamanho dos cristais sugere que a formação das sementes cristalinas ocorre na interface filme-substrato.

REFERÊNCIAS

CAPÍTULO 4

- [1] M. Cardona, *Phys. Status. Solidi B* **118**, 463 (1983).
- [2] A. R. Zanatta and I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.* **97**, 094914 (2005).
- [3] R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S. S. Chão, S. C Lee and k. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 534 (1982).
- [4] M. Fujii, S. Hayashi and K. Yamamoto, *Japan. J. Appl. Phys.* **30**, 687 (1991).
- [5] I. Chambouleyron, F. Fajardo and A. R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3233 (2001).
- [6] I. Chambouleyron, F. Fajardo and A. R. Zanatta, *J. Non-Cryst. Solids* **299/302**, 143 (2002).
- [7] Z. Iqbal, S. Veprek, A. P. Webb and P. Capezzuto, *Solid State Commun.* **37**, 993 (1981).
- [8] D. R. dos Santos and I. L Torriani, *Solid State Commun.* **85**, 307 (1993).
- [9] D Comedi and I. Chambouleyron, *Appl. Phys. Lett.* **69**: 1737 (1996).
- [10] I. Chambouleyron and D. Comedi, *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 411 (1998).
- [11] I. Chambouleyron, D. Comedi, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti e F. Rocca, *Solid State Commun.* **115**, 89 (2000).
- [12] L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, 3rd Ed. (Cornell Univ. Press, New York, 1960).
- [13] G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, F. Rocca, I. Chambouleyron and C. F. O. Graeff, *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 5875 (1997).
- [14] G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, I. Chambouleyron and D. Comedi, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 281 (1999).
- [15] M. M. de Lima Jr., and F. C. Marques, *Thin Solid Films* **398-399**, 549 (2001).
- [16] J.M. Gibson and M.M.J. Treacy, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1074 (1997).
- [17] F. Gozzo, Inst. Química, UNICAMP, comunicação privada.

- [18] C. F. O. Graeff, F. L. Freire Jr., and I. Chambouleyron, *J. Non Cryst. Solids*, **137-138**, 41 (1992);
- [19] C. F. O. Graeff, F. L. Freire Jr., and I. Chambouleyron, *Philos. Mag. B* **67**, 691 (1993).
- [20] G. A. N. Connell and J. R. Pawlik, *Phys. Rev. B* **170**, 305 (1976).
- [21] R. A. Street in *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1991).
- [22] K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, H. A. Atwater, M. L. Brongersma and A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2511 (1996) e referências internas.
- [23] D. S. Campbell, Mechanical properties of thin films, in *Handbook of thin film technology* (McGraw-Hill, New York, 1970), Chap. 12.
- [24] H. Fujiwara, M. Kondo, and A. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 2821 (2002).
- [25] M. M. de Lima Jr., R. G. Lacerda, J. Vilcarromero and F. C. Marques, *J. Appl. Phys.* **86**, 4936 (1999).
- [26] F. C. Marques, P. Wickboldt, D. Pang, J. H. Chen, W. Paul *J. Appl. Phys.* **84**, 3118 (1998).
- [27] J. Turn, R. F. Cook, M. Kamarajuggada, S. P. Bozeman, and L. C. Stearns, *J. Appl. Phys.* **95**, 967 (2004).
- [28] P. H. Townsend, D. M. Barnett and T. A. Brunner, *J. Appl. Phys.* **62**, 4438 (1987).
- [29] H. J. Osten, J. Klatt, G. Lippert, B. Dietrich, and E. Bugiel, *Phys. Rev Lett.* **69**, 450 (1992).
- [30] K. Sumitomo, T. Nishioka, N. Shimizu, Y. Shinoda, and T. Ogino, *J. Vac. Sci. & Technol. A*, **13**, 289 (1994).
- [31] I. Suzumura, M. Okada, A. Muto, Y. Torige, H. Ikeda, A. Sakai, S. Zaima, and Y. Yasuda, *Thin Solid Films* **369**, 116 (2000).
- [32] Y. P. Zhang, L. Yan, S. S. Xie, S. J. Pang, and H.- J. Gao, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3317 (2001).
- [33] I. H. Campbell and P. M. Fauchet, *Solid State Commun.* **58**, 739 (1986);
- [34] R. J. Nemanich, S. A. Solin and R. M. Martin: *Phys. Rev. B* **23**, 6348 (1981);

- [35] H. Richter, Z. P. Wang and L. Ley: *Solid State Commun.* **39**, 625 (1981).
- [36] E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, F. H. Pollak and M. Cardona, *Solid State Commun.* **8**, 133 (1970).

CAPÍTULO 5

Cristalização Induzida por Al nas Amostras Multicamada

5.1 Introdução

Iniciaremos este Capítulo mostrando os resultados de cristalização do a-Ge em estruturas multicamada. O fenômeno de *MIC* em baixas temperaturas não foi observado [1,2], ocorreu sim, a formação de uma liga cristalina $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ através de mecanismos de difusão entre os elementos Ge (proveniente do filme de a-Ge) e Si (proveniente dos substratos de c-Si e Vidro), utilizando a camada metálica de Al como “caminho” para o processo de difusão.

Este trabalho é complementar ao estudo de *MIC* em amostras dopadas com Al. A deposição das amostras multicamada e as medidas de Micro-Raman foram realizadas por Fábio Enrique Fajardo Tolosa, ex-aluno do Grupo de Pesquisas Fotovoltaicas. O trabalho presente consistiu em extrair o máximo de informação das medidas de Micro-Raman. Como estamos sujeitos a medidas efetuadas anteriormente, não conseguimos aprofundar este tema de maneira tão efetiva quanto o trabalho presente no Capítulo 4. A falta de medidas de difração de raios-x e também microscopia de transmissão não nos permite caracterizar de maneira completa as amostras. As medidas de Raman não são suficientes para estudar a composição e a estrutura no interior da liga formada.

As amostras presentes neste trabalho foram caracterizadas por medidas de Micro-Raman, realizadas a temperatura ambiente. O Micro-Raman permite iluminarmos com o *laser* uma área da ordem de 5 micrômetros. As amostras multicamada foram caracterizadas com um *laser* de Ar^+ cujo comprimento de onda é de 488 nm (2,5 eV). Como a penetração do *laser* no filme de a-Ge é pequena, ~15 nm, estudamos camadas próximas à superfície do filme. Grande cuidado foi tomado com potência do *laser* para evitar cristalização e/ou efeitos térmicos na região

medida. A Figura 5.1 mostra uma amostra multicamada sendo iluminada pelo *laser*. As setas indicam os processos de difusão, no qual serão descritos na próxima seção.

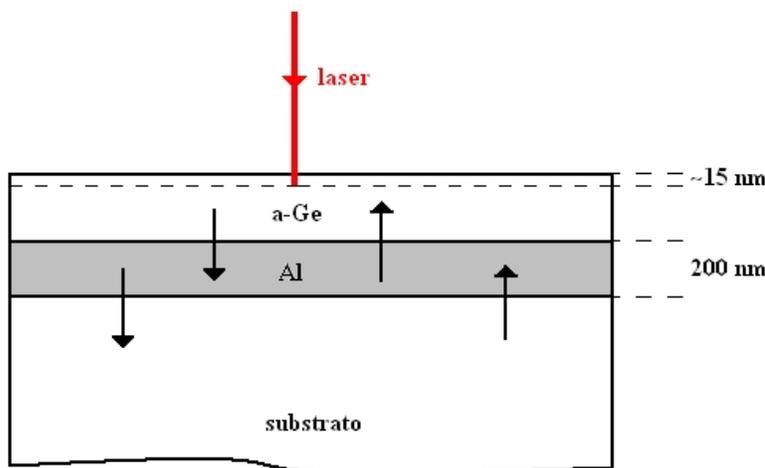


Figura 5.1 - Esquema ilustrativo de uma amostra multicamada sendo iluminada pelo *laser* do Micro-Raman. As setas indicam os processos de difusão entre as camadas constituintes. A difusão ocorre pelo tratamento de recozimento térmico. A figura também mostra a penetração do *laser* no filme de a-Ge.

5.2 Mecanismos de Difusão

As amostras multicamada presentes na Tabela 2.2 foram submetidas a sucessivos processos de recozimento térmico. O aquecimento de tais estruturas permite que ocorra uma rápida difusão entre os elementos constituintes. A difusão é o principal mecanismo de cristalização para estas amostras. A camada de Al intermediária atua como caminho para a difusão dos átomos de Ge e Si.

Utilizando a solução de Fick para processos de difusão a partir de uma fonte infinita, podemos calcular a concentração relativa das espécies difusoras (Ge e Si) dentro da camada de Al. Os substratos utilizados comportam-se como uma fonte infinita de átomos de Si, porém a camada de a-Ge somente pode ser considerada uma fonte infinita para espessuras maiores que 300 nm. Através de dados consistentes de coeficiente de difusão em função da temperatura, podemos utilizar a equação (3.18) para calcular a concentração relativa de Ge e Si dentro do filme de

Al. A Figura 5.2 mostra a concentração relativa em função da distância z dentro da camada de Al (estudo em uma dimensão). Os cálculos foram realizados para um tempo de 15 min (tempo de recozimento no forno). O processo de difusão do Al no filme de a-Ge e nos substratos utilizados é bastante lento para as temperaturas de recozimento adotadas neste trabalho.

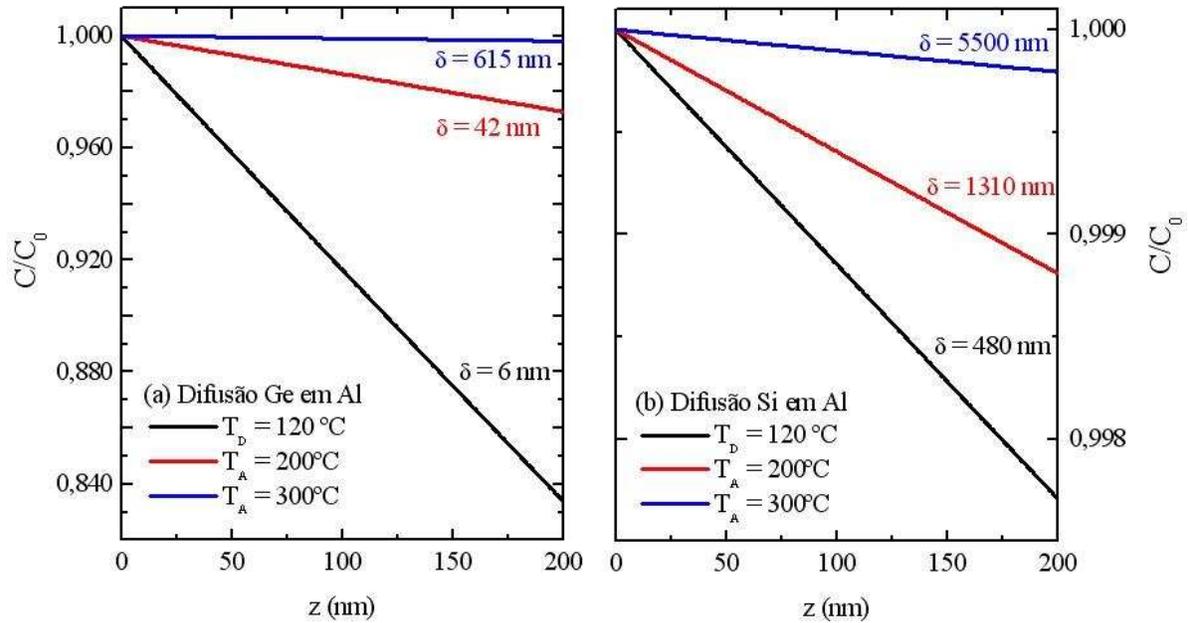


Figura 5.2 - Concentração relativa para átomos de Ge (figura (a)) e Si (figura (b)) na camada de Al (200 nm de espessura). Podemos observar que mesmo em $T_A \leq 300^\circ C$ a difusão é bastante rápida. O comprimento médio de penetração (δ) para cada temperatura de recozimento está indicado nas curvas.

Na Figura 5.2, o comprimento médio de penetração dos átomos ($\delta = \sqrt{D\tau}$) dentro da camada de Al mostra que os átomos de Si se difundem mais rápido que os átomos de Ge, isto ocorre devido átomos de Si ter um diâmetro menor do que átomos de Ge. O tempo de recozimento, ($\tau = 15$ min) foi adotado nos cálculos da concentração relativa e do comprimento médio de penetração. A Figura 5.3 nos comprova a rápida difusão dos átomos de c-Si para o filme de Al durante o processo

de deposição (eixo das abscissas). O espectro Raman medido no substrato de c-Si coberto com Al mostra o pico do c-Si em $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$, confirmando sua presença em camadas bastante próximas à superfície já durante o processo de deposição.

5.3 Cristalização das Amostras Multicamada

a) Amostras com camada de Al

Da Tabela 2.2 do Capítulo 2, as amostras pertencentes às séries α e β (possuindo camada metálica de Al) apresentaram formação de uma liga cristalina $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. As medidas de espalhamento Raman após deposição e recozimentos térmicos estão apresentadas nesta seção. Vamos escolher três amostras de cada série para mostrar como ocorreu a formação da liga. Escolheremos a amostra de número de 2 para representar pequena espessura ($< 100 \text{ nm}$); a amostra número 4 para representar espessura intermediária ($100\text{--}300 \text{ nm}$) e a amostra de número 6 representará espessura elevada ($\geq 1000 \text{ nm}$).

Recozimentos até 400 °C

A Figura 5.3 mostra o espectro Raman de filmes de a-Ge recozidos até 400 °C e depositados sobre os substratos de c-Si e Vidro Corning, ambos cobertos com a camada de Al.

Da Figura 5.3 observamos que após o recozimento em $T_A = 400^\circ\text{C}$, todos os espectros Raman estão bastante parecidos, e correspondem à fase amorfa do germânio, caracterizada por um pico largo centrado em $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$. Para propósitos de comparação, as linhas mais intensas correspondem à fase cristalina do Ge (pico em $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$) e do Si (pico em $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$). O pico nomeado com um asterisco na Figuras 5.3(a) e 5.3(b) mostra o modo 2TA (dois fônons) do c-Si, localizado em $\sim 302 \text{ cm}^{-1}$ (esta parte do espectro foi ampliada 25 vezes para melhor visualização). Tanto na Figura 5.3(a) quanto na Figura 5.3(b), incluímos o espectro Raman do substrato específico do grupo coberto com Al (curva cinza). Na curva do substrato

Al/Si (Figura 5.3(a)), o pico nomeado com dois asteriscos, localizado em $\sim 520\text{cm}^{-1}$ é devido ao substrato de c-Si, conforme explicitado na seção anterior.

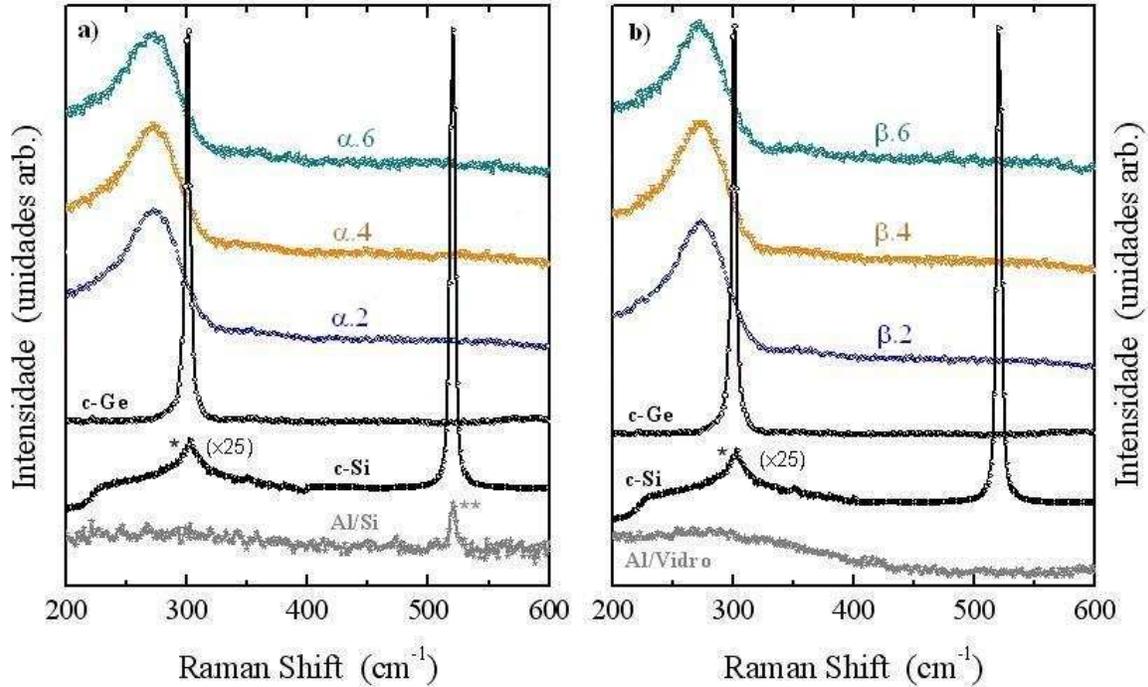


Figura 5.3 - Espectro Raman das estruturas a-Ge/Al/Si (Figura (a)) e a-Ge/Al/Vidro (Figura (b)), ambas recozidas até 400 °C. Os picos largos correspondem às fases amorfas. O espectro Raman de c-Ge, c-Si e os respectivos substratos também estão mostrados para comparação.

O tempo de recozimento (15 minutos) não é fator determinante para a não ocorrência de cristalização nas amostras dos grupos α e β . O tempo foi escolhido para que não ocorresse cristalização térmica das amostras, o propósito do projeto é induzir a cristalização pela presença da camada metálica. Sabemos que se utilizássemos um tempo de recozimento maior, possivelmente iria ocorrer cristalização da camada de a-Ge, como ocorre em grande parte dos trabalhos presentes na literatura atual.

O processo de cristalização do a-Ge depositado sobre estruturas multicamada depende bastante dos processos de difusão, como explicitado na seção anterior. A

Figura 5.3, para ambos os substratos, não apresenta sinal nenhum de cristalização do a-Ge para as amostras da Tabela 2.2. Os mecanismos de difusão entre as espécies constituintes dependem da espessura da camada de a-Ge, pois a camada de Al possui espessura fixa em torno de 200 nm.

Na seção 5.4, discutiremos em detalhes como o processo de difusão afeta a cristalização do a-Ge. Os resultados experimentais mostraram que a difusão de átomos de Si no filme de Al ocorre de forma mais rápida (em temperaturas de recozimento menores), em comparação aos átomos de Ge [3,4]. A espessura da camada de a-Ge afeta a formação da liga $c\text{-Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, pois as amostras mais finas contribuirão com menores quantidades de átomos de Ge e as mais grossas formarão ligas com concentração de Si muito baixa ou nula.

Recozimentos após 500 °C

Os espectros Raman da Figura 5.4 ilustram a cristalização parcial nas amostras dos grupos α e β medidas após serem recozidas a $T = 500^\circ\text{C}$. Alguns espectros foram ampliados para melhor visualização dos correspondentes picos. O pico marcado com asterisco, pouco intenso e localizado em torno de 187 cm^{-1} ainda está sob estudo, porém é provável que esteja relacionado a ligações do tipo Si–Al (silicidas) ou Ge–Al (germanides).

Na parte (a) da Figura 5.4, para amostras sobre Al/Si, observamos que conforme aumenta a espessura de a-Ge, ocorre um aumento na fase cristalina do a-Ge, isto pode ser comprovado por uma diminuição na largura da linha (*FWHM*), no qual indica menor desordem estrutural. Nessas estruturas coexiste a fase amorfa e cristalina.

As amostras com maior espessura de a-Ge depositadas sobre c-Si apresentam maior grau de cristalização, isto ocorre pelo início da formação de um pico mais localizado em torno de 290 cm^{-1} , possuindo *FWHM* na faixa de $15\text{--}20\text{ cm}^{-1}$. Como a penetração do *laser* é pequena nas camadas de a-Ge ($\sim 15\text{ nm}$), o espectro Raman das amostras mais espessas mostra o início da cristalização térmica deste material

(principalmente na amostra $\alpha.6$), pois estamos a uma temperatura de recozimento próxima de sua cristalização.

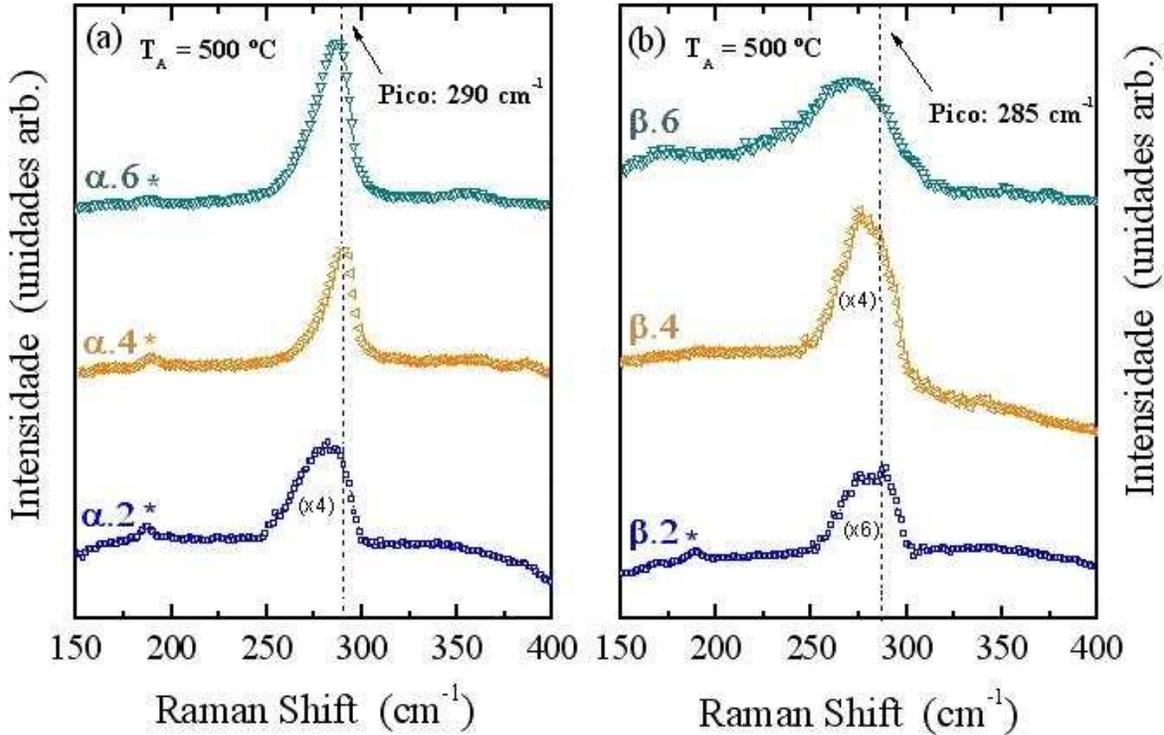


Figura 5.4 - Espectro Raman das estruturas a-Ge/Al/Si (Figura (a)) e a-Ge/Al/Vidro (Figura (b)) recozidas após 500 °C. A linha tracejada na Figura (a) mostra a posição dos picos referentes às amostras $\alpha.4$ e $\alpha.6$.

As amostras com a menor espessura de a-Ge ($\alpha.2$ e $\beta.2$) ainda não apresentam nenhum sinal de cristalização. Os espectros após 500°C são praticamente iguais aos espectros obtidos pós-recozimento a 400 °C. Nestas amostras possivelmente toda camada de a-Ge se misturou com a camada de Al devido ao alto valor do coeficiente de difusão do Ge nesta temperatura, $D_{Ge} = 3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{s}$ [3]. Devido à camada de Al ser mais espessa que o filme de Ge, formou-se um material de caráter muito metálico, com grande concentração de Al. Pelo diagrama de fase Al-Ge [5], uma baixa porcentagem de átomos Ge mostra

que não temos um sistema eutético, e sim uma liga apresentando grandes aglomerados metálicos de Al.

Na Figura 5.4(b), a amostra $\beta.4$ apresenta uma diminuição na largura do pico, sinal de formação de um material mais ordenado, ou seja, apresenta um início de cristalização. A linha vertical nesta figura mostra a posição do pico formado, em torno $\sim 280 \text{ cm}^{-1}$. As amostras depositadas sobre Al/Vidro não seguem o padrão das amostras do grupo α , pois as amostras $\beta.4$ e $\beta.6$ ainda não apresentam sinais de cristalização, como as amostras $\alpha.4$ e $\alpha.6$.

Não conseguimos explicar a falta de cristalização nas amostras mais finas, visto a temperatura ser alta e as outras amostras da série já apresentarem um pico mais localizado e de menor largura. Como as medidas de Micro-Raman foram realizadas em locais distintos após cada ciclo de recozimento, provavelmente a região medida nestas amostras ainda estava amorfa, precisaríamos ter feito medidas em locais distintos para saber melhor se havia regiões de material mais ordenado, mas essas medidas não foram realizadas.

Para todas as amostras da Figura 5.4, na qual se pode observar algum sinal de cristalização, ocorre uma mudança na posição do pico para menores frequências (*red-shift*). Esta mudança se deve entre outros fatores a efeitos de confinamento dos fônons por causa da presença de nano-cristalitos de Ge [6]; efeitos de *stress* intrínseco por causa das espessuras da camada de a-Ge, no qual possui importante papel no material cristalizado [7], principalmente por causa do aumento da pressão compressiva, devido à formação de liga com a camada de Al durante o processo de recozimento térmico [8].

Fazendo uma comparação com a Figura 5.8, para filmes depositados sobre c-Si sem a camada de Al, a **fase amorfa** é nitidamente maior nos filmes contendo uma camada metálica. Podemos observar que os filmes depositados sobre c-Si sem a camada de Al possui um grau de cristalização muito maior, comparados às amostras da Figura 5.4(a).

A presença deste *red-shift* nas amostras, além dos fatores citados anteriormente, deve-se à formação de uma liga c-Ge_xSi_{1-x}, onde a partir do próximo passo de recozimento térmico ($T_A = 600^\circ\text{C}$), observamos ocorrer à migração de átomos de Si para a liga meta-estável a-GeAl, como será descrito na seção 5.4. Esta difusão de Si oriunda dos substratos de c-Si (grupo α) e de Vidro Corning (grupo β) se mostra de maneira efetiva nas medidas de Raman.

Recozimentos após 600 °C

A Figura 5.5 mostra o espectro Raman após o recozimento de 600 °C para amostras dos grupos α e β da Tabela 2.2. Esta temperatura de recozimento é maior que a temperatura do ponto eutético da liga GeAl (420 °C) e também maior que a temperatura de cristalização térmica do a-Ge (500–550 °C).

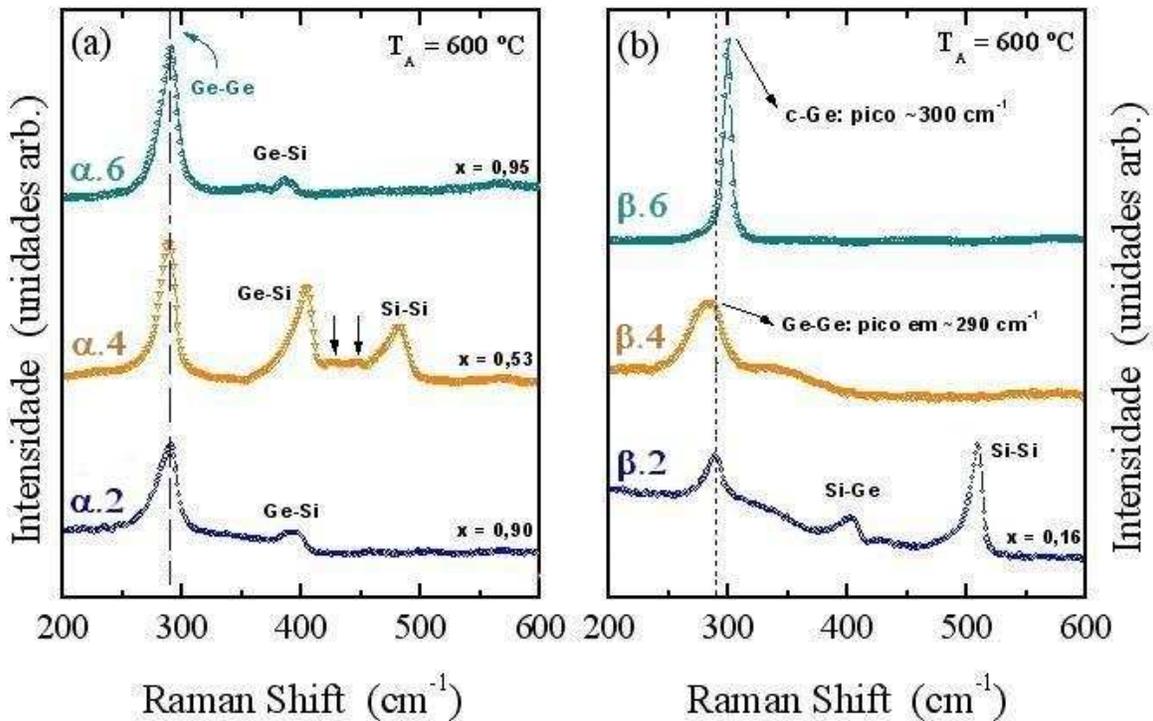


Figura 5.5 - Espectro Raman das estruturas a-Ge/Al/Si (Figura (a)) e a-Ge/Al/Vidro (Figura (b)) recozidas após 600 °C. Os picos intermediários ao Ge e o Si correspondem a vibrações de uma liga c-Ge_xSi_{1-x}. As correspondentes composições de átomos de Ge

presentes na liga estão indicadas nos espectros. Picos de fraca intensidade estão indicados por setas na Figura (a).

A Figura 5.5(a), que corresponde as amostras depositadas sobre c-Si, mostra a formação de uma liga c-Ge_xSi_{1-x}. Isto se verifica com a presença de dois picos marcantes em ~400cm⁻¹ e em ~480cm⁻¹. Estes picos correspondem a vibrações dos modos Ge–Si e Si–Si, respectivamente [9,10].

A formação da liga c-Ge_xSi_{1-x} depende da espessura da camada de a-Ge, a Figura 5.5(a) mostra que a amostra $\alpha.4$ com espessura intermediária apresenta maior concentração de átomos de Si na liga; enquanto que as amostras $\alpha.2$ e $\alpha.6$ ainda mostram-se bastante ricas em Ge. Como possuímos uma medida de Micro-Raman para cada processo de recozimento, a amostra $\alpha.2$ não é consistente com o modelo adotado para explicar a formação da liga. Devido à espessura de a-Ge ser pequena, esperaríamos que se formasse uma liga rica em Si. O espectro desta amostra após 600 °C mostra uma liga rica em Ge, possivelmente devido à medida acontecer em tal região da amostra. Isso ocorreu devido à medida de Raman não acontecer em um local fixo da amostra. Teríamos que ter feito medidas em vários locais distintos para tentar saber como está a composição. O autor das medidas não realizou tal feito, isso nos prejudica na tentativa de propor um modelo adequado para explicar tal fenômeno.

Das amostras depositadas sobre o substrato de Al/Vidro (Figura 5.5(b)), somente após este recozimento térmico se observa o padrão encontrado nas amostras do grupo α depois de recozidas a 500 °C. Conforme aumenta a espessura da camada de a-Ge, o grau de cristalização nas amostras do grupo B também cresce, isto pode ser evidenciado pela presença de um pico mais estreito e também mais localizado, próximo de ~290 cm⁻¹. O pico encontrado na amostra $\beta.6$ não apresenta *red-shift* e mostra um grau de cristalização do a-Ge bastante acentuado, pico este localizado em ~300 cm⁻¹, diferente de todas as outras amostras, tanto do grupo α quanto do grupo β .

A amostra $\beta.2$ é a única onde podemos observar a formação da liga $c\text{-Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Ela mostra a formação de picos em $\sim 402\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 509\text{ cm}^{-1}$ correspondendo respectivamente às vibrações de Si–Ge e Si–Si. A formação desta liga se deve a difusão dos átomos de Si através da liga $a\text{-GeAl}$ formada em recozimentos anteriores. Estes átomos de Si provêm do substrato de Vidro Corning, constituído essencialmente por óxido de silício (SiO_2). Eliminamos desde já a possibilidade de contaminação das amostras com átomos de Si, pois temos certeza da qualidade das amostras depositadas no Grupo de Pesquisas Fotovoltaicas. Esta liga é a única a apresenta maior concentração de silício do que germânio, $x = 0,16$.

Para amostras que apresentam a formação da liga $c\text{-Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, onde ocorre a formação de três picos devido às vibrações ópticas de Ge–Ge, Ge–Si e Si–Si [11] podemos encontrar a sua composição química a partir da abundância relativa destes modos vibracionais, característicos em cada amostra após os ciclos de recozimento térmico. Pela referência [11] é conhecido que ligas cristalinas de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ apresentam vibrações de Ge–Ge, Ge–Si e Si–Si distribuídas estatisticamente na amostra. Da referência [12] podemos utilizar o conhecido modelo de composição de uma liga $c\text{-Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, onde as frequências de vibração das ligações Si–Si se deslocam para menores frequências com a seguinte relação linear

$$\omega(\text{Si} - \text{Si}) = (520,2 - 70x)\text{cm}^{-1} \quad (5.1)$$

a partir desta expressão podemos determinar a concentração de Ge nos espectros da Figura 5.3. Sabemos que a medida de concentração é relativa ao local onde acontece a medida de Raman, possivelmente não ocorre uma composição homogêneo através da espessura das amostras. A medida de concentração nos ajuda a entender a localização dos picos e também a importância de cada um.

As amostras ricas em Ge exibem um pico muito largo correspondente às vibrações das ligações Si–Si. Isto representa um nível de incerteza muito alto para uso da equação (5.1), o pico apresenta uma intensidade muito pequena e possui uma

grande largura, o que dificulta encontrar a posição correta do pico para a aplicação deste modelo. A única amostra a possuir uma liga mais rica em Si (amostra β .2) também possui um grau de incerteza considerável.

A amostra α .4 apresenta picos de fraca intensidade (indicados por setas na Figura 5.5) entre os picos correspondentes às ligações Ge–Si e Si–Si. Eles estão localizados em $\sim 427 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 445 \text{ cm}^{-1}$ e são atribuídos a modos localizados dos pares de ligações Si–Si vizinhos a vários átomos de Ge [13].

A posição destes picos, e as respectivas quantidades de Ge, obtidas pela equação (5.1) estão em ótimo acordo com as amostras tipo *bulk* das referências [12,13]. Nossas medidas de Raman estão bastante parecidas, mesmo para a amostra onde o pico correspondente às vibrações Si–Si é o mais abundante (β .2) ocorre um pico de baixa intensidade em torno de 428 cm^{-1} , como também acontece nas amostras das referências [12,13].

As frequências dos picos para as amostras da liga c- $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ são comparadas na Figura 5.6 em função da quantidade de Ge (x). A comparação dos resultados obtidos com as referências [12,13] mostra que obtivemos ligas c- $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ livres de tensão. Nossas amostras possuem frequências Raman bastante próximas de ligas $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ poli-cristalinas tipo *bulk*.

A Figura 5.6 mostra que a posição do pico para as vibrações Ge–Ge não depende da concentração deste elemento na liga, mantendo-se praticamente constante para diferentes amostras. Para as vibrações Ge–Si o comportamento é parecido, porém existe uma pequena variação na posição dos picos para $x > 0,50$ na liga, deslocando o pico para menores frequências. A análise do *FHWM* em função da composição das amostras da liga c- $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ apresenta um padrão sistemático somente quanto às ligações Si–Si. Observamos que a largura deste pico cresce para amostras com maior concentração de Ge.

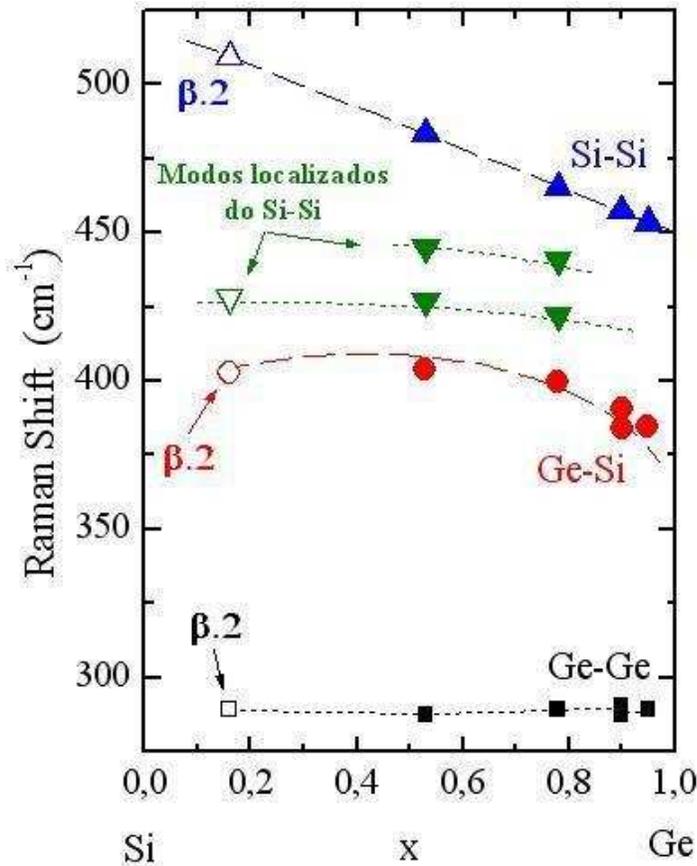


Figura 5.6 - Posições dos picos observados acima de 280 cm^{-1} em função da composição química de Ge. As linhas pontilhadas estão mostradas como guia para os olhos. A única amostra do grupo β a apresentar a liga está indicada por símbolos abertos. As amostras do grupo α estão indicadas por símbolos fechados.

A presença de átomos de Si faz com que os picos da liga apresentem maior assimetria, com uma longa cauda presente no lado de baixas frequências e uma queda rápida do pico para o lado de maiores frequências. Isto ocorre porque a introdução de Si quebra a simetria translacional da rede cristalina (introduz desordem) e os fônons da zona de Brillouin inteira podem contribuir para o espalhamento Raman de primeira ordem. O efeito é marcante principalmente para os picos referentes às ligações Ge-Si e Si-Si. Este efeito está mais bem visualizado nas amostras da Figura 5.7, recozidas a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Recozimentos após 700 °C

A Figura 5.7 mostra os espectros de espalhamento Raman nas amostras dos grupos α e β da Tabela 2.2 após o recozimento térmico de 700 °C.

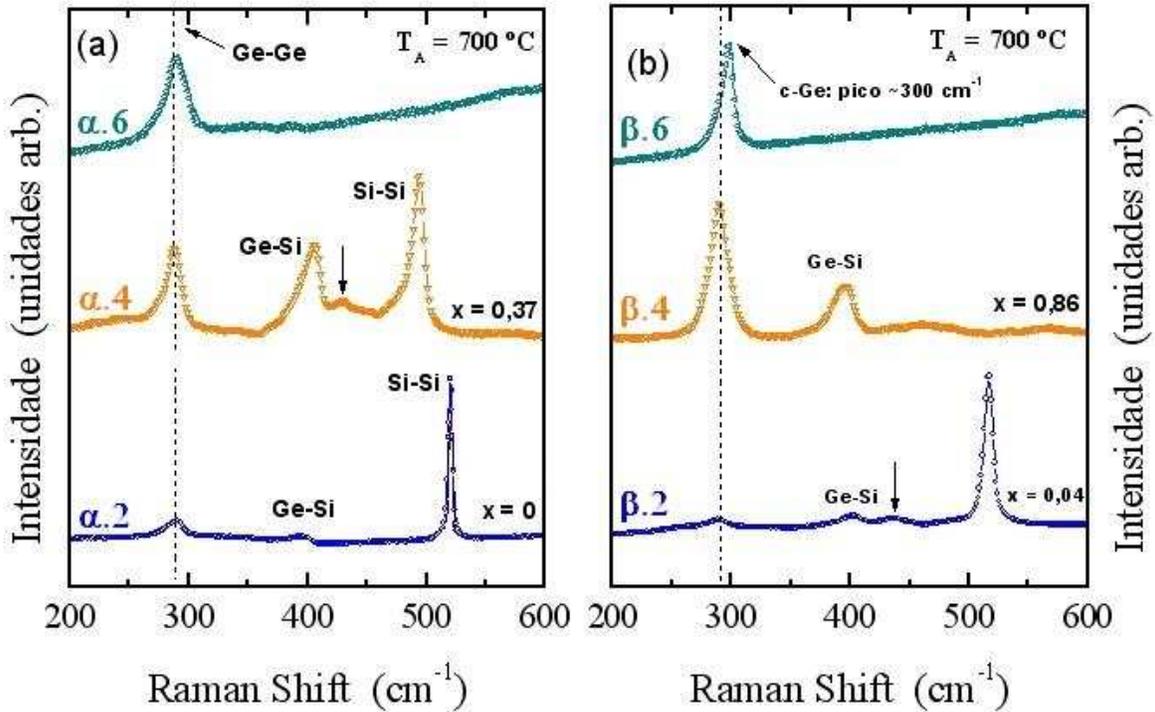


Figura 5.7 - Espectro Raman das estruturas a-Ge/Al/Si (Figura (a)) e a-Ge/Al/Vidro (Figura (b)) após 700 °C. As linhas pontilhadas correspondem à posição do pico referente às ligações Ge-Ge. As setas indicam a posição de picos de baixa intensidade. A composição das amostras que formaram liga está indicada no respectivo espectro.

Da Figura 5.7(a), observamos que mesmo a uma temperatura de recozimento alta, ainda ocorre à formação de uma liga $c\text{-Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ com uma maior presença de vibrações referentes às ligações Si-Si. Este fenômeno ocorre devido o processo de difusão de átomos de Si originarem de uma fonte “infinita” (substratos de c-Si e Vidro Corning).

Nas amostras $\alpha.4$ e $\beta.4$, a difusão de átomos de Si foi bastante significativa. Os picos correspondentes às ligações Ge–Si e Si–Si possuem uma intensidade superior à observada após o recozimento a 600 °C.

As amostras com menor espessura mostram a formação de uma liga cristalina bastante rica em Si, como era esperado. Estas amostras, que possuíam uma concentração elevada de Al pela formação da liga a-GeAl em recozimentos anteriores, mostram que a difusão de átomos de Si ocorreu de forma intensa através daquele material.

As amostras do grupo β a partir desta temperatura de recozimento térmico mostram maiores evidências quanto à formação da liga c-Ge_xSi_{1-x}. Os átomos de Si, provenientes do substrato de Vidro Corning se difundem no material formado pela liga a-GeAl de uma maneira distinta aos átomos de Si proveniente do substrato de c-Si. As amostras estavam em constante processo de avaliação para evitar a possível corrosão dos substratos de Corning 7059. A temperatura de transição vítrea deste substrato é 639 °C, ou seja, o recozimento a 700 °C faz com que o substrato esteja mais “mole”, permitindo uma maior mobilidade das cadeias moleculares de Si.

A diferença no processo de difusão dos átomos de Si provenientes de substratos com estruturas e composição diferentes (cristalino e amorfo) pode ser apreciada na comparação de amostras com espessuras iguais, após recozimento térmico a 700 °C. Observamos que a difusão de átomos de Si para a liga a-GeAl proveniente do substrato de vidro é mais lenta do que a dos átomos de Si vindos do substrato de c-Si. Esta diferença se deve ao substrato de c-Si não possuir uma temperatura de transição vítrea, o que permite um deslocamento de suas cadeias moleculares em temperaturas bem menores do que o substrato de Vidro Corning. Este fenômeno pode ser visualizado pela formação de um pico em $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$ característico de liga c-Ge_xSi_{1-x} já após o recozimento a 500 °C. O substrato de Vidro não consegue deslocar uma cadeia de Si por mudanças conformacionais em

temperaturas abaixo de 639 °C, fato que nos mostra a formação da liga c-Ge_xSi_{1-x}, nas amostras do grupo β, somente após o recozimento a 700 °C.

Podemos novamente aplicar a equação (5.1) nos espectros da Figura 5.7 para encontrar a quantidade de Ge e Si na liga. Os resultados estão mostrados na Tabela 5.1. Esta tabela também mostra a posição dos picos para as amostras α.5, β.1 e β.3 não apresentadas na Figura 5.7.

Tabela 5.1 - Composição química, posição dos picos principais e posição dos picos de fraca intensidade, localizados entre 420 e 470 cm⁻¹.

Amostra	x	Ge-Ge	Ge-Si	Si-Si	Picos Fracos
α.4	0,37	288	405	494	430
α.5	0,57	288	404	480	426, 445
β.1	0,02	290	400	519	437
β.2	0,04	289	403	517	437
β.3	0,35	288	405	496	430
β.4	0,86	289	397	460	437

As amostras com maior espessura não mostram as vibrações correspondentes às ligações Si-Si após o recozimento de 700 °C. A amostra β.6 mostra somente um pico, referente ao c-Ge (~300cm⁻¹), fato que novamente comprova uma dinâmica de cristalização distinta para a difusão dos átomos de Si oriunda de substratos diferentes. Nesta amostra ocorreu cristalização térmica do filme de a-Ge, como já visualizado no processo de recozimento anterior ($T_A = 600^\circ C$).

b) Amostras sem camada de Al

Da Tabela 2.2 do Capítulo 2, as amostras pertencentes à série γ (sem camada metálica de Al) apresentaram cristalização térmica convencional do a-Ge ($T_A \geq 500^\circ C$).

As amostras do grupo γ não mostram cristalização dos filmes de a-Ge até o recozimento a 400 °C. Ocorre somente um pico largo (em torno de 40–50 cm^{-1} de $FWHM$) localizado em torno de 275 cm^{-1} . A Figura 5.8 mostra o recozimento térmico em altas temperaturas ($T_A \geq 500^\circ\text{C}$).

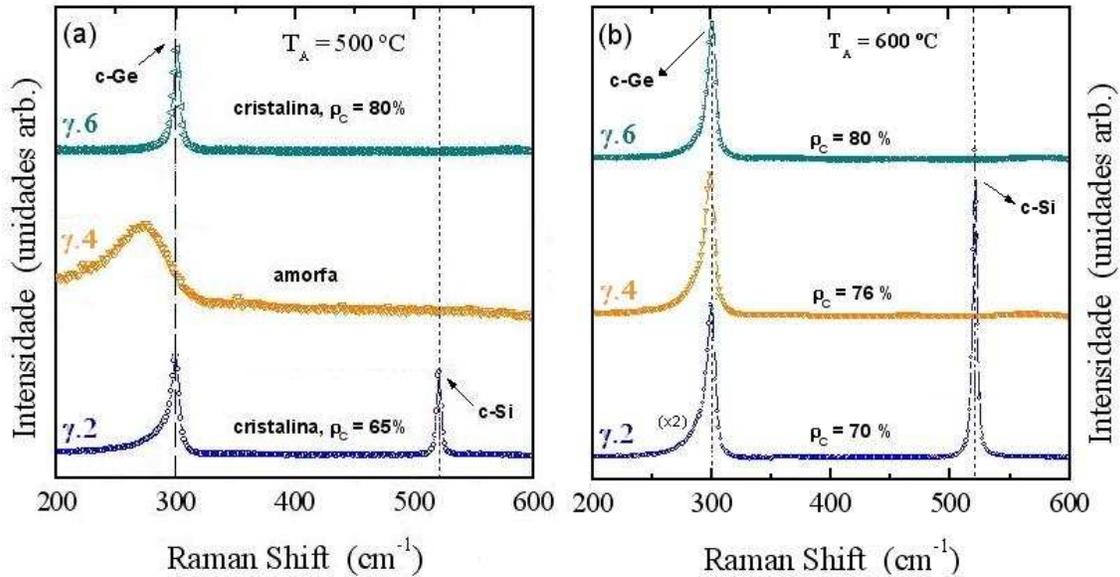


Figura 5.8 - Espectro Raman da estrutura a-Ge/Si após 500 °C (Figura (a)) e após 600 °C (Figura (b)). As linhas pontilhadas na parte correspondem à posição do pico c-Ge e c-Si. O caráter amorfo/cristalino, com a respectiva fração cristalina ρ_C está presente nas curvas.

A Figura 5.8(a) mostra a presença de cristalização nas amostras $\gamma.2$ e $\gamma.6$ após recozimento a 500 °C. A cristalização se deve a temperatura de recozimento estar próxima da temperatura de cristalização térmica do a-Ge. A cristalização das amostras não depende da espessura de a-Ge, pois ocorreu cristalização nas amostras finas e também nas amostras mais espessas. O método utilizado para se obter a fração cristalina das amostras é o mesmo apresentado no Apêndice.

A amostra $\gamma.2$ na Figura 5.8(b) mostra uma fração cristalina referente somente a cristais de Ge, a presença do pico em $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ se deve exclusivamente ao substrato de c-Si. Não ocorre formação de liga $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, pois o coeficiente de

difusão tanto do Ge no Si quanto o contrário, é muito pequeno para a faixa de temperatura utilizada nos processos de recozimento [14-16].

As amostras mais finas sofrem maior influência do substrato de c-Si, o pico em $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ se mostra bastante intenso nessas amostras. Devido a este fato, tivemos que ampliar o espectro de $\gamma.2$ em 2 vezes para conseguirmos visualizá-los na Figura 5.8(b). Estas amostras também são as que apresentam menor fração cristalina ($\sim 70 \%$), porém este valor não é muito diferente daquele das amostras mais espessas, mostrando-nos que a fração cristalina não depende da espessura do filme.

O recozimento térmico a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ fez com que as amostras do grupo *C* se descolassem do substrato de c-Si. A única amostra que não apresentou descolamento é a mais espessa, $\gamma.6$. O espectro Raman mostra somente um pico referente ao c-Ge, bastante simétrico e de formato Lorentziano. A fração cristalina se mostra bastante elevada, $\rho_C \cong 90\%$.

5.4 Discussão

Após a análise sistemática dos espectros Raman das amostras multicamada, vamos discutir o papel da camada de Al; da espessura dos filmes de a-Ge e da natureza do substrato no processo de formação da liga c- $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ou na cristalização do a-Ge.

O papel da camada de Al

A necessidade da camada metálica para que ocorresse a formação da liga $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ pode ser visualizada comparando os resultados obtidos entre as amostras do grupo α e γ . O coeficiente de inter-difusão entre átomos de Ge e Si não possibilita a difusão destes elementos nas temperaturas de recozimentos consideradas, não formando por isso liga $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ nas amostras do grupo γ .

O processo de formação da liga possivelmente aconteceu devido reações de estado sólido ocorrido principalmente nas interfaces Ge/Al e Al/Si. O valor do coeficiente de difusão do Si no Al é bem maior que do Ge no Al (Figura 5.2), fazendo com tenhamos formação de liga não somente de Ge-Al, mas também de Si-Al. O metal atua como caminho para difusão dos átomos de Ge e Si (proveniente do substrato), formando a liga Ge_xSi_{1-x} através dos processos de recozimento térmico.

Através da análise dos espectros de espalhamento Raman, e também de estudos realizados na literatura atual, vamos propor um modelo fenomenológico para explicar a formação de liga cristalina de Ge_xSi_{1-x} intermediada pela camada metálica.

Pelo processo de difusão, observamos que o a-Ge possui um alto coeficiente de difusão no filme de Al. Mesmo para um tempo de recozimento não muito alto ($T_A \leq 300^\circ C$), a penetração dos átomos de a-Ge no filme metálico é bastante marcante. Os átomos de a-Ge presentes na interface com a camada metálica podem se difundir através das fronteiras granulares presentes na camada cristalizada de Al.

O coeficiente de difusão do Al no filme de Ge é muito pequeno para baixas temperaturas ($T < 1000^\circ C$), porém sabemos que filmes de a-Ge possuem uma estrutura de *voids* em forma de colunas, onde nos possibilitaria a difusão dos átomos de Al. Este fenômeno provavelmente ocorreu devido estes “atalhos” presentes na rede amorfa, funcionando como um caminho para a difusão de átomos de a-Ge. Os átomos de Al que se difundem para o filme de a-Ge satisfazem as *dangling bonds* presentes nas estruturas colunares dos *voids* e com isso ocorre uma redução na energia livre do filme, realçada por este processo de difusão.

A inter-mistura que ocorreu na interface a-Ge/Al durante os processos de recozimento, provavelmente conduziu a formação de aglomerados de Al e também a formação de uma liga meta-estável de GeAl. A presença dessas estruturas no filme de a-Ge e também na interface, pode estabelecer um equilíbrio de micro-grãos presentes na mistura Al e Ge, como observado pelo digrama de fase Ge-Al.

Os substratos de c-Si e Vidro Corning (formado basicamente por SiO₂) jogam papel fundamental para formação da liga c-Ge_xSi_{1-x}. Os processos de recozimento térmico permitem que ocorra uma rápida difusão dos átomos de Si para o interior da camada de Al. O coeficiente de difusão do c-Si no filme de Al é bastante elevado mesmo para temperaturas de recozimento tão baixas como 150 °C. Para que ocorresse a formação da liga, nossos resultados sugerem que os átomos de Si provenientes dos respectivos substratos se difundiram para os grãos de Al, antes de entrarem em contato com os átomos de a-Ge presentes nas fronteiras granulares. O crescimento de c-Ge_xSi_{1-x} provavelmente ocorre entre as fronteiras granulares do filme de Al, mas teríamos que saber mais informações da estrutura no interior das amostras para confirmar este modelo.

A formação da liga c-SiGe provavelmente ocorre por uma reação pseudo-eutética, resultado de um equilíbrio entre micro-grãos de Al (contendo Si) e os átomos de a-Ge que se difundiram através destas fronteiras granulares [21,22].

Um modelo para formação de c-Ge_xSi_{1-x} pode ser decomposto em duas partes, a primeira descreveria a reação de estado sólido entre os átomos de Si e os grãos de Al: $Al + c-Si \rightarrow AlSi$, esta reação aconteceria no interior dos grãos e também nas fronteiras granulares do Al. A segunda parte descreveria a reação entre estes grãos de Al contendo Si (*a-AlSi*) e os átomos de a-Ge provenientes da camada superior: $a-Ge + AlSi \rightarrow c-Al + c-GeSi$.

Espessura da camada de a-Ge

A espessura da camada de a-Ge mostrou ser um fator bastante importante para entender o processo de difusão após os processos de recozimentos térmicos. Quanto mais espessas as amostras, maior é o grau de cristalização do a-Ge, principalmente após o recozimento a 500 °C. Esta cristalização se deve não à presença da camada de Al e sim à cristalização térmica ($T_A > 500^\circ C$) das camadas atômicas mais próximas à superfície.

As amostras com espessuras ≥ 300 nm são as que sofreram maior influência na formação da liga Ge-Al, conseqüentemente foram as que apresentam maior formação de c-Ge_xSi_{1-x}.

A espessura das amostras tem um papel importante na qualidade da informação que pode ser obtida via espectro Raman. A profundidade de penetração do *laser* joga um papel importante na medida do sinal Raman retro-espalhado; principalmente nas amostras mais finas, onde os átomos de c-Si possam se difundir até uma região bem próxima da superfície do filme.

O aparecimento da liga c-Ge_xSi_{1-x} somente ocorre após o recozimento térmico de 500 °C, no qual as amostras começam a apresentar um estreitamento do pico referente às vibrações das ligações Ge-Ge. Vamos analisar agora como ocorre à formação desta liga em função da espessura da camada de a-Ge.

Espessura de a-Ge < 100 nm - Estas amostras por possuírem uma camada pouco espessa de a-Ge sofrem grande influência dos processos de difusão, principalmente dos átomos de Si oriundo dos substratos. Os átomos da camada de a-Ge se difundem para a camada de Al já contendo os átomos de Si (presentes desde a deposição). Como a camada de a-Ge é fina, teríamos uma concentração de átomos de Ge no máximo de 15%, fazendo com que estas amostras fossem formadas basicamente por uma liga Al-Si, cuja temperatura de ponto eutético é de 577 °C. Os processos de recozimento térmicos somente conseguiriam cristalizar esta estrutura em temperaturas de recozimento elevadas (600–700 °C), como de fato aconteceu. Estas amostras cristalizaram após o recozimento a 700 °C e formaram liga c-Ge_xSi_{1-x} com uma concentração muito alta de Si ($x \rightarrow 0$).

Espessura de 100 nm ≤ a-Ge ≤ 300 nm - Como a espessura da camada de Al é de 200 nm, as amostras da Tabela 2.2, referentes a esta faixa de espessura, são as que apresentam a formação de liga c-Ge_xSi_{1-x} com a maior abundância do pico referente às vibrações Si-Ge. Estas amostras sofreram maior influência do metal Al nas

medidas de espectroscopia Raman. O crescimento lateral e vertical da liga ocorreu nas fronteiras granulares do Al, e aconteceu de uma maneira não uniforme, pois os átomos de Si provêm do substrato. Para facilitar este crescimento, ocorreu um deslocamento de aglomerados de Al para a superfície do filme multicamada. A presença deste metal na superfície interfere bastante as medidas de espectroscopia Raman. As ligas formadas passaram a ter maior concentração de Si após o recozimento a 700 °C, pois a contribuição do pico referente às vibrações Si-Ge e Si-Si aumentou significativamente com o aumento da temperatura de recozimento. O processo de difusão de átomos de Si para o interior dos grãos de Al foi bastante efetivo, uma reação pseudo-eutética nas fronteiras granulares da liga a-GeAl permitiu a formação de uma camada de c-Ge_xSi_{1-x} com composição intermediária entre os elementos desta liga. Modos vibracionais localizados de cristais de Si rodeados de átomos de Ge também se fazem presente.

Espessura de a-Ge ≥ 1000 nm - Das amostras mais espessas, o processo de formação de liga deve-se possivelmente ao deslocamento de grãos de Al (contendo Si) através de *voids* colunares, sempre presentes em filmes de a-Ge. Como utilizamos somente Micro-Raman para caracterizar as amostras multicamada, e nosso modelo sugere que a formação de liga cristalina Ge_xSi_{1-x} acontece na interface com a camada metálica, esta técnica não permite visualizar o que formou no interior das amostras. Como a espessura da camada de Al era muito menor que a espessura do filme de a-Ge, não havia Al (contendo átomos de Si) o suficiente para formação da liga em camadas mais próximas à superfície, onde ocorre a medida de Raman.

Natureza do Substrato

A diferença marcante entre os substratos de c-Si e Vidro Corning 7059 está na formação da liga c-Ge_xSi_{1-x}. A partir do recozimento térmico a 600 °C as amostras depositadas sobre substratos de c-Si apresentam notável aparecimento da liga, enquanto que nas depositadas sobre Vidro Corning somente ocorre após o

recozimento a 700 °C. O caráter cristalino do substrato de Si leva vantagem em relação ao vidro amorfo, ele possui energia interna suficiente para permitir o deslocamento das camadas atômicas de c-Si já a partir do processo de deposição em 120 °C. A temperatura de transição vítrea do Vidro Corning, composto basicamente por sílica, é de 639 °C, fazendo com que somente após o recozimento a 700 °C este substrato esteja maleável o suficiente para permitir que ocorresse o deslocamento das camadas de Si.

A presença de uma camada de óxido de silício (SiO_2) sobre ambos os substratos se deve exposição à atmosfera. Esta camada, porém é muito fina, cerca de 2 nm no máximo. O óxido de silício presente na interface Al/substrato ajuda no processo de difusão, os átomos de Al dissociam as ligações do SiO_2 , a ligação Al–O é mais forte que a ligação Si–O, formando como produtos desta reação Al_2O_3 , Si e O. A partir desta reação é que os átomos de Al e Si interagem e podem formar a fase mista Si-Al já durante o processo de deposição [23].

5.5 Resumo

No presente Capítulo foi tratado de vários aspectos relativos aos mecanismos de cristalização do a-Ge induzida por uma camada de Al. Uma breve discussão dos resultados obtidos pelas medidas de espalhamento Raman foi feita e, dentre os assuntos explorados pode-se destacar:

- (i) Tratamentos de recozimento a temperaturas inferiores a 500 °C não são suficientes para cristalizar os filmes de a-Ge e nem formar liga cristalina de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$.
- (ii) O processo de difusão dos átomos de c-Si para a camada de Al acontece em baixas temperaturas, influenciado pela espessura da camada de a-Ge. Filmes com camadas mais finas de a-Ge formaram ligas c- $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ com maior concentração de átomos de Si, em contrapartida, os filmes mais espessos formaram ligas bastante ricas em Ge.

- (iii) O processo de difusão de átomos de Si depende da natureza do substrato utilizado. O substrato de c-Si possui maior mobilidade para liberar cadeias moleculares de átomos de Si. Em contrapartida no substrato de Vidro Corning, este processo somente ocorre após $T_A = 700^\circ C$, temperatura maior que a temperatura de transição vítrea deste material.
- (iv) As amostras depositadas sobre c-Si sem a camada de Al apresentaram somente cristalização térmica do a-Ge. Isto comprova a necessidade de uma camada metálica para formação da liga c-Ge_xSi_{1-x}, a qual atua como **caminho** para os processos de difusão entre os elementos constituintes.

REFERÊNCIAS

CAPÍTULO 5

- [1] A. R. Zanatta and I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.* **97**, 094914 (2005).
- [2] L. R. Muniz, C. T. M. Ribeiro, A. R. Zanatta and I. Chambouleyron, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 076206 (2007).
- [3] N. L. Peterson and S. J. Rothman, *Phys. Rev. B* **1**, 3264 (1970).
- [4] J. O. McCaldin and H. Sankur, *Appl. Phys. Lett.* **19**, 524 (1971).
- [5] A. J. McAlister and J. L. Murray, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **5**, (1984).
- [6] Z. M. Wang, J. Y. Wang, L. P. H. Jeurgens and E. J. Mittemeijer, não publicado.
- [7] I. H. Campbell and P. M. Fauchet, *Solid State Commun.* **58**, 739 (1986).
- [8] H. S. Mavi, K. P. Jain, A. K. Shucla, and S. C. Abbi, *J. Appl. Phys.* **69**, 3696 (1991).
- [9] M. Gjukic, M. Buschbeck, R. Lechner, and M. Stutzmann, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2134 (2004).
- [10] M. S. Haque, H. E. Naseem, and W. D. Brown, *J. Appl. Phys.* **75**, 3928 (1994).
- [11] G. J. van Gorp, J. L. C. Daams, A. Van Oostrom, L. J. Augustus, and Y. Tamminga, *J. Appl. Phys.* **50**, 6915 (1979).
- [12] M. A. Renucci, J. B. Renucci, and M. Cardona, *Proceedings of Second International Conference on Light Scattering in Solids* (Flammarion Sciences, Paris, 1971).
- [13] M. I. Alonso and K. Winer, *Phys. Rev. B* **39**, 10056 (1989).
- [14] W. C. Dunlap, Jr., *Phys. Rev. B* **94**, 1531 (1954).
- [15] S. M. Prokes and F. Spaepen, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 234 (1985).
- [16] Zs. Czigány and G. Radnóczy, *J. Mat. Research* **12**, 2255 (1997).
- [17] I. Chambouleyron, F. Fajardo and A. R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3233 (2001).
- [18] I. Chambouleyron, F. Fajardo and A. R. Zanatta, *J. Non-Cryst. Solids* **299/302**, 143 (2002).

- [19] Z. Iqbal, S. Veprek, A. P. Webb and P. Capezzuto, *Solid State Commun.* **37**, 993 (1981).
- [20] D. R. dos Santos and I. L. Torriani, *Solid State Commun.* **85**, 307 (1993).
- [21] F. Katsuki, K. Hanausa, and M. Yonemura, *J. Appl. Phys.* **89**, 4643 (2001).
- [22] G. Ramanath, H. Z. Xiao, S. L. Lai, and L. H. Allen, *J. Appl. Phys.* **79**, 3094 (1996).
- [23] J. H. Kim and J. Y. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** - parte 1, 2053 (1996).

CAPÍTULO 6

Conclusões e Perspectivas Futuras

No presente trabalho, foram exploradas várias propriedades associadas ao processo de cristalização induzida por alumínio em filmes de a-Ge depositados sob duas estruturas distintas.

O estudo de filmes de a-Ge com impurezas alumínio altamente diluída na rede, contribuem para entender como ocorrem os mecanismos microscópicos que levam à formação de nano-cristais de Ge. Foi encontrado que, sob certas circunstâncias, um processo de cristalização parcial pode ocorrer em temperaturas da ordem de 200 °C. As amostras contendo quantidades variáveis, embora pequenas de Al, foram depositadas sobre substratos de silício cristalino e vidro Corning 7059. A cristalização das amostras é influenciada não somente pela impureza metálica, mas também pela presença de hidrogênio móvel. Também, tem sido encontrado que a formação de nano-cristais somente ocorre em filmes de a-Ge:H(Al) quando eles estão depositados sobre substratos de silício cristalino. A formação espontânea de sementes cristalinas aparece quando a concentração relativa de metal fica entre 10^{-6} e 10^{-3} , isto é, uma densidade de impurezas na faixa de dopagem. A evolução da cristalização com a temperatura de recozimento e análise da distribuição de tamanho dos cristais após cada ciclo de recozimento térmico sugere que a formação das sementes cristalinas ocorre na interface filme-substrato. O papel que a superfície periódica joga no mecanismo de cristalização, assim como a importância da impureza alumínio coordenado tetraedricamente atuando como um precursor embrionário para formação de nano-cristais de Ge, foi discutida e publicada na literatura. O hidrogênio móvel permite que ocorra um relaxamento do tecido amorfo envolvendo a semente cristalina. Quando todas as condições discutidas acima não ocorrem, nenhuma cristalização a baixa temperatura é detectada e a natureza

cristalina dos filmes somente aparece em $T_A \geq 500^\circ C$. A presença do *stress* compressivo nas amostras como depositadas e recozidas termicamente não é suficiente para induzir a cristalização dos filmes finos de a-Ge nos substratos utilizados.

Os resultados experimentais apresentados no Capítulo 4 confirmam que a cristalização de semicondutores amorfos induzida por metais pode ser alcançada em um nível atômico e não requer a existência de interfaces metal-semicondutor. Os resultados presentes podem ter aplicações úteis na manufatura de dispositivos eletrônicos em baixas temperaturas.

Os mecanismos de cristalização dos filmes de a-Ge multicamada (amostras depositadas em substratos de c-Si e Vidro Corning cobertos com Al) foram encontrados depender da espessura da camada de a-Ge, dos processos de difusão e também da temperatura de recozimento térmico. Diferentemente das amostras dopadas com Al, não ocorreu cristalização da camada de a-Ge induzida pela camada de Al em baixas temperaturas. A camada de Al intermediária serviu como caminho de difusão para os átomos de a-Ge (vindos do filme) e c-Si (provenientes dos substratos). Isto levou a formação de uma liga cristalina de Ge_xSi_{1-x} em altas temperaturas de recozimento ($T_A \geq 500^\circ C$). A espessura da camada de a-Ge joga papel fundamental no processo de formação da liga. As amostras mais finas formam ligas c- Ge_xSi_{1-x} mais ricas em Si, em contrapartida as amostras com a camada de a-Ge mais espessa geraram ligas mais ricas em Ge. Como aconteceu nas amostras dopadas com Al, a natureza do substrato novamente influenciou o processo de cristalização e/ou de formação da liga Ge_xSi_{1-x} . O mecanismo que levou a formação desta liga é a difusão de átomos de Si provenientes dos substratos de c-Si e Vidro Corning. As amostras depositadas sobre o substrato de Vidro Corning somente efetivaram a formação de c- Ge_xSi_{1-x} após o recozimento em $T_A = 700^\circ C$, temperatura acima da temperatura de transição vítrea deste material, permitindo que ele esteja mais “maleável”, e permita deslocar cadeias moleculares de átomos de Si

para a camada de Al. Nas amostras depositadas sobre c-Si sem a camada intermediária de Al não ocorreu a formação de ligas $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, nelas somente ocorre cristalização térmica do filme de a-Ge em $T_A \geq 500^\circ\text{C}$.

PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir do conhecimento adquirido no estudo de cristalização em baixa temperatura induzida por espécies metálicas, poderiam se realizar estudos sistemáticos levando em conta a especificidade química do metal em questão. O processo de cristalização depende muito do metal utilizado. Assim, uma das perspectivas deste projeto visa estudar como outros metais como Au, Ag, Ni, etc. promovem ou não os mecanismos de cristalização a baixa temperatura nos semicondutores amorfos.

O estudo das amostras multicamada presente neste projeto deve ser tomado como ponto inicial para um estudo mais bem sistemático e completo que leva em conta a interface semicondutor/metal. Outra perspectiva é realizar estudos em amostras multicamada de a-Ge hidrogenado. O estudo da influência do hidrogênio na cristalização e/ou formação de liga Ge-Si é fundamental. O estudo destas amostras deve ser caracterizado com um maior número de técnicas experimentais, principalmente Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Transmissão. Ambas permitiriam visualizarmos o interior das amostras após seguidos passos de recozimento térmico.

APÊNDICE

Distribuição de Tamanho dos Cristais

A.1 Introdução

O objetivo de Apêndice consiste em descrever de forma completa o método utilizado para encontrar a Distribuição de Tamanho dos Cristais presentes num filme fino a partir de medidas de Espectroscopia Raman.

A partir de um estudo teórico sobre a forma da linha Raman de um material poli-cristalino, pode-se encontrar a Distribuição Tamanho dos Cristais utilizando parâmetros como a posição do pico Raman, *FWHM* (*full width at half maximum*) e a correspondente fração cristalina. Este método, conhecido por Deconvolução do Espectro Raman, é bastante conhecido na presente literatura [1-3].

Nossa contribuição consistiu em fazer *gedanken experiments* (experimentos “pensados”) para tentar comprovar o Método de Deconvolução do Espectro Raman, amplamente utilizado por diversos autores da área. Estes experimentos consistem em obter o Espectro Raman a partir de uma dada distribuição aleatória de cristais esféricos presentes numa matriz amorfa. A partir do Espectro Raman encontrado, e utilizando a Método de Deconvolução conhecido, podemos obter uma Distribuição de Tamanho dos Cristais. Fazendo uma comparação entre a Distribuição de Cristais conhecida (*input* do problema) e a Distribuição de Cristais encontrada (*output* do problema) via Espectro Raman simulado, podemos verificar quão eficiente é o Método de Deconvolução do Espectro Raman.

A utilização do Método de Deconvolução do Espectro Raman e a Distribuição de Tamanho de Cristais sempre respeitaram os limites impostos pela teoria de cristais descrita no Capítulo 3 [4-10]. A utilização do Micro-Raman não nos permite obter cristais com tamanhos médios menores que 20 Å.

A.2 Método de Deconvolução

A motivação principal em avaliar o Método de Deconvolução do Espectro Raman sempre esteve presente neste projeto e também em outros projetos realizados em anos anteriores. A intensa busca para conseguir extrair o máximo de informação de uma medida de Espectroscopia Raman fez com começássemos a pensar como o processo de Deconvolução poderia trazer informações da Distribuição de Cristais presentes. Para conseguir fazer um bom processo de Deconvolução, temos que utilizar não somente duas mais sim, três curvas Lorentzianas; e como sabemos cada curva Lorentziana representa o Espectro Raman referente ao espalhamento de um cristal com tamanho finito.

O processo de cristalização presente neste trabalho, ora induzido por metal, ora induzido pelo recozimento térmico, faz com sempre tenhamos um material com certa fração amorfa, mesmo que esta seja ínfima. Esta contribuição amorfa, representa uma curva Lorentziana bastante larga (em torno de 40–50 cm^{-1}), no caso do a-Ge localizada em $\sim 275 \text{ cm}^{-1}$.

As outras duas curvas Lorentzianas representam as contribuições da fase cristalina. O Espectro Raman de Ge mono-cristalino mostra uma curva Lorentziana bastante acentuada, estreita ($FWHM$ de 5–6 cm^{-1}) e localizada em $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$. Este espectro nos dá cristais com tamanhos grandes, de aproximadamente 12–15 nm de diâmetro (supomos sempre cristais esféricos) e representam sempre a principal contribuição na fração cristalina (ver **Figura 5 do Capítulo 4**). Quando ocorre a cristalização térmica do material, temos um sistema poli-diperso de cristais. Além dos cristais grandes (contribuição principal do espectro), também há cristais de tamanhos variados presentes na matriz amorfa (ver **Figura 6 do Capítulo 4**). Estes cristais possuem de 4 a 9 nm de diâmetro e são representados no Espectro Raman por uma curva Lorentziana localizada entre a contribuição cristalina principal e contribuição amorfa. Esta curva possui $FWHM$ de $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$ e o pico está em $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$.

O conhecimento dos parâmetros de cada curva Lorentziana como a posição do pico, $FWHM$ e a área integrada da curva permitem obter o tamanho médio do cristal ($\langle L \rangle$) e também a fração cristalina (ρ_C) da amostra. A fração cristalina total é expressa pelas seguintes relações

$$\rho_C = \frac{A_C}{A_C + \sigma_R A_a} \quad (\text{A.1})$$

$$A_C = A_P + \sum_i A_i \quad (\text{A.2})$$

onde A_C e A_a são as áreas integradas das fases cristalina e amorfa, respectivamente; e $\sigma_R = 0,8$ é um fator de correção que leva em conta a diferença entre a seção transversal de espalhamento das fases cristalina e amorfa. O termo A_P representa a área da contribuição cristalina principal e os termos A_i representam as áreas referentes às inúmeras contribuições de cada cristalito presente. A **Figura 4 do Capítulo 4** ilustra o Método de Deconvolução de Espectro Raman.

A motivação para um estudo mais profundo deste método provém exatamente da curva Lorentziana representante dos cristais de tamanhos variados. Como esta curva representa uma distribuição de cristais com vários tamanhos, nosso passo inicial foi deconvoluir esta curva em inúmeras contribuições Lorentzianas, cada uma representando um tamanho de cristal, de tal maneira que a soma destas inúmeras contribuições mostra a curva Lorentziana original. Este método nos permite construir uma Distribuição de Tamanho de Cristais, pois se sabe com precisão a fração cristalina referente a cada cristal existente na matriz amorfa.

A construção da Distribuição de Tamanho dos Cristais presentes na matriz amorfa a partir do processo de Deconvolução do Espectro requer o conhecimento de três parâmetros: o tamanho médio do cristal ($\langle L \rangle$), a dispersão desse valor (σ) e a fração cristalina (ρ_C) referente a cada contribuição Lorentziana. De posse destes parâmetros, pode-se obter a Distribuição de Cristais fazendo um gráfico da

Densidade de Fração Cristalina ($D(L)$) pelo tamanho médio de cristal ($\langle L \rangle$). Esta representação permite encontrar a fração cristalina total fazendo a integração desta curva de Densidade de Fração Cristalina (ver **Figuras 6 e 9 do Capítulo 4**).

A.3 Experimento Numérico

A partir do momento que se obtém uma Distribuição de Cristais presentes numa matriz amorfa pelo Método de Deconvolução, deu-se início a várias discussões sobre a validade destes resultados. Muitas questões foram levantadas sobre os resultados alcançados, tais como: “Será que conseguimos obter tal informação somente com medidas de Espectroscopia Raman?”; “o Método de Deconvolução do Espectro está condizente com a Teoria de Cristais?”; “como poderíamos comprovar se estes resultados são condizentes com as medidas de Micro-Raman?”; etc. Uma solução encontrada para tentar comprovar tal método consiste em tentar resolver este problema de maneira inversa, utilizando um *gedanken experiment* (experimento “pensado”).

Vamos supor que temos uma matriz amorfa no qual possui uma distribuição aleatória de cristais esféricos no seu interior. Esta matriz pode ser caracterizada por um sistema mono-disperso (cristais de mesmo tamanho) ou por um sistema poli-disperso (cristais com tamanho e abundância variados). A partir desta Distribuição de Cristais conhecida (*input* do problema), será que podemos encontrar o Espectro Raman representando esta matriz amorfa com cristais aleatórios presente no seu interior? A resposta a essa pergunta é **sim**, pois para se construir o espectro Raman de um sistema amorfo com certo grau de cristalinidade, temos que saber as referentes posições, larguras (*FWHM*) e as áreas das curvas Lorentzianas representantes das fases amorfa e cristalina desse sistema. Com estes parâmetros em mãos podemos simular o Espectro Raman deste material.

A Teoria de Cristais prevê a dependência da curva Lorentziana representando o Espectro Raman em função do tamanho médio do cristal. Tanto a posição do pico, quanto o *FWHM* podem ser obtidos a partir do valor do tamanho médio do cristal,

dados pela curva de Distribuição de Cristais. Para encontrar as áreas das curvas Lorentzianas representando as fases amorfa e cristalina, temos que inverter a equação (A.1) e escrevê-la em termos da fração cristalina e da área da curva amorfa, como descrito pela seguinte expressão

$$A_C = \frac{\sigma_R \rho_C A_a}{1 - \rho_C} \quad (A.3)$$

$$\rho_C = \int D(L) dL \quad (A.4)$$

A fração cristalina é obtida a partir da integração da curva de Densidade de Fração Cristalina, porém para encontrar a área da curva amorfa temos que fazer uma estimativa condizente com a fração cristalina, minimizando por isso o erro na obtenção do Espectro Raman Simulado.

Foram realizados experimentos numéricos com Distribuições de Cristalitos de vários tamanhos, todos eles foram bem sucedidos, pois a Distribuição original de Cristais sempre foi recuperada (Figura 1).

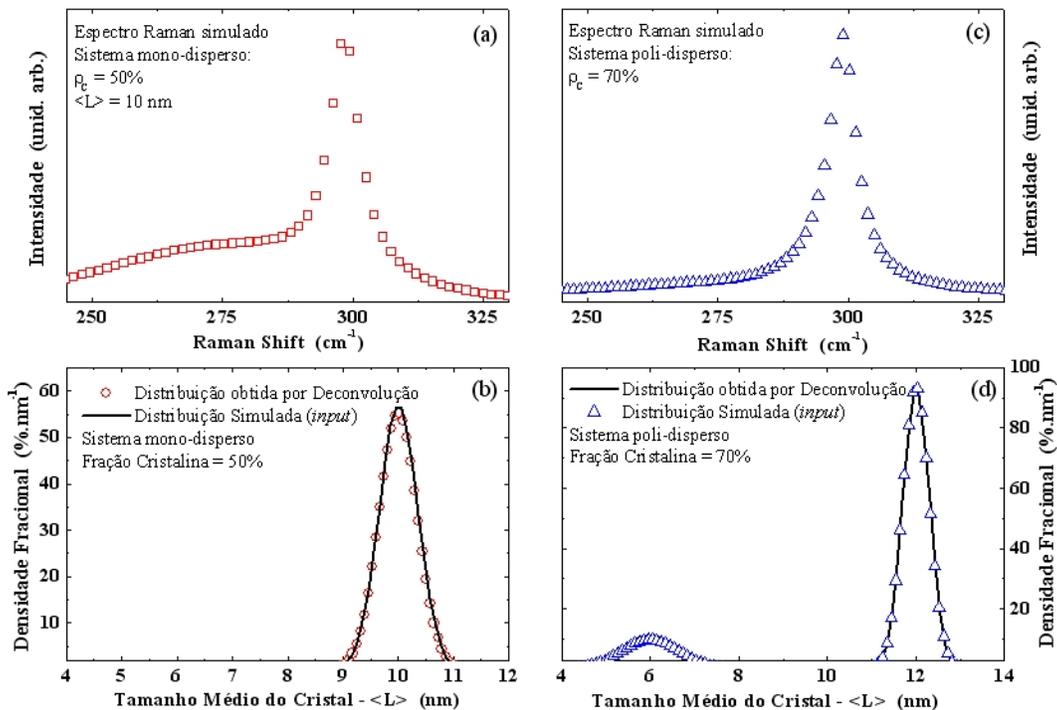


Figura 1 - As figuras (a) e (b) mostram o Espectro Raman simulado e a Distribuição de Tamanho dos Cristais presente num sistema mono-disperso de cristais com cerca de 10 nm de diâmetro. As figuras (c) e (d) apresentam as mesmas características descritas anteriormente, porém representam um sistema poli-disperso de cristais, no qual observamos duas distribuições de cristais: uma centrada em torno de 12 nm e a outra mais larga, centrada em torno de 6 nm. Das figuras (b) e (d) podemos observar que a Distribuição de Cristais sempre é recuperada com êxito, pois a Distribuição simulada está bastante parecida com a Distribuição obtida via Deconvolução do Espectro Raman.

A vantagem de testar o método com uma Distribuição de Tamanho de Cristais gerada via computador é que a resposta é conhecida, assim temos a vantagem de saber as limitações do sinal recuperado muito rapidamente. Nesse projeto o método de recuperação foi sistematicamente aplicado ao espectro Raman experimental para estimar a Distribuição de Tamanho dos Cristais após cada ciclo de recozimento térmico. Sempre adotamos cristais de tamanho esférico no processo de recuperação, visto que o comprimento de penetração da radiação *laser* no material estudado é similar ao tamanho dos cristais em consideração.

A.4 Considerações Finais

Este Apêndice explicita de forma mais precisa, o Método de Deconvolução do Espectro Raman adotado nesse projeto para descobrir o grau de cristalinidade das amostras e também como estão distribuídos seus cristalitos no interior dessa matriz amorfa.

A validade do método foi verificada via simulação de experimentos *gedanken*, no qual a partir de conhecimento de uma Distribuição de Cristais aleatória, podemos obter o Espectro de Espalhamento Raman referente àquela Distribuição. Aplicando novamente o Método de Deconvolução do Espectro, comparamos a Distribuição de Cristais encontrada com a Distribuição de Cristais

utilizada como *input* do problema. Em todos os experimentos, conseguimos obter grande sucesso; porém verificamos que algumas condições devem ser respeitadas:

- Não estamos fazendo um processo de otimização, pois os parâmetros dos picos encontrados dependem sistematicamente dos valores iniciais dados no método de deconvolução.
- A contribuição amorfa requer um conhecimento prévio dos dados obtidos por Espectroscopia Raman, ou seja, requer certa experiência com sistemas policristalinos apresentando ainda certo grau de fase amorfa.
- Todos os experimentos foram realizados num *software* fechado, ou seja, nenhum grau de programação foi efetuado. O processo de Deconvolução ficou sujeito as condições iniciais adotadas no *fitting* do espectro, no qual a existência de mínimos locais faz com que o programa não consiga gerar uma resposta apropriada para valores iniciais dos parâmetros muito distantes da realidade física.

Referências

- [1] I. Chambouleyron, F. Fajardo and A. R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3233 (2001).
- [2] I. Chambouleyron, F. Fajardo and A. R. Zanatta, *J. Non-Cryst. Solids* **299/302**, 143 (2002).
- [3] A. R. Zanatta and I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.* **97**, 094914 (2005).
- [4] P. M. Fauchet and I. H. Campbell, *Critical Rev. in Solids State and Mater. Scien.* **14**, S79 (1988).
- [5] I. H. Campbell and P. M. Fauchet, *Solid State Commun.* **58**, 739 (1986).
- [6] R. J. Nemanich, S. A. Solin and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **23**, 6348 (1981).
- [7] H. Richter, Z. P. Wang and L. Ley, *Solid State Commun.* **39**, 625 (1981).
- [8] G. Nilsson and G. Nelin, *Phys. Rev. B* **3**, 364 (1971).
- [9] J. Gonzalez-Hernandez, G. H. Azarbayejani and R. Tsu, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1350 (1985).
- [10] D. R. dos Santos and I. L. Torriani, *Solid State Commun.* **85**, 307 (1993).