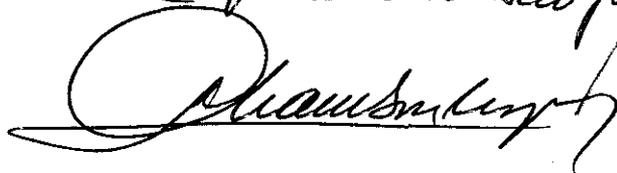


Este exemplar corresponde à edição final da
tese de mestrado defendida pelo aluno Fábio
Dondeo Origo e aprovada pela comissão julgadora.



**Propriedades óptico-estruturais de filmes de a-Ge:H
crescidos por *Sputtering* assistido por feixe de íons**

Fábio Dondeo Origo ✓

Orientador - Prof. Dr. Ivan Chambouleyron

Co-orientador - Prof. Dr. David Comedi

**Propriedades óptico-estruturais de filmes de a-Ge:H
crescidos por *Sputtering* assistido por feixe de íons**

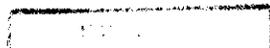
Fábio Dondeo Origo

Orientador - Prof. Dr. Ivan Chambouleyron

Co-orientador - Prof. Dr. David Comedi

Tese apresentada no Instituto de Física “Gleb
Wataghin” da Universidade Estadual de
Campinas, Unicamp, para obtenção do título de
Mestre em Física.

Campinas, dezembro de 1998



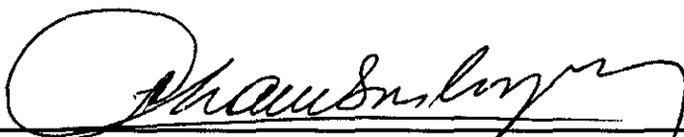
Instituto de Física "Gleb Wataghin"
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Secretaria de Pós-Graduação

CAIXA POSTAL 6165
CEP 13083-970 – Campinas-SP - Brasil
Tel: (019) 788-5305
Fax: (019) 289-2424

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE FÁBIO DONDEO ORIGO APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 16/12/98.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Ivan Emilio Chambouleyron (Orientador do Candidato) -
IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta – IFSC/USP



Profa. Dra. Annette Gorenstein – IFGW/UNICAMP

Dedico esta tese à minha família e à Graziela.

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Ivan Chambouleyron pelas lições importantes que me passou, pela orientação e pela amizade que foi desenvolvida.

Ao Prof. David Comedi, pela paciência, dedicação, pelo estímulo à criatividade e pelo exemplo que ele é para mim.

Ao Peter Hammer pela grande colaboração na parte de deposição das amostras.

A todos os alunos do grupo — Rodrigo Gribel, Maurício de Lima, Carola Iniguez, Nelson Victoria, Francoise Reis, Marcelo Mulato, Johnny Vilcarromero, Cíntia Piamonteze, Ricardo Campomanes, Ana Champi — pela amizade que fez com que o trabalho ficasse mais agradável.

Aos demais professores do Grupo — Fernando Alvarez, Francisco Marques, Leandro Tessler que, além de bons amigos, exerceram um papel importante na nossa formação profissional.

Aos técnicos Piacenti e Izabel Romeiro, às secretárias do DFA e aos funcionários da biblioteca do IFGW pela amizade e pelo bom atendimento.

Aos meus grandes amigos de infância Eric Molion, Marcelo e Maurício Balário, Ricardo Martuci e Wagner Bila.

À querida e doce Graziela e a sua família por todo o carinho que eles têm me dedicado.

A toda minha família, especialmente ao meus tios Luis, Sérgio, Martha e aos primos Fernando, Vinícius e Marcelo, de quem recebi apoio fundamental para que conseguisse chegar até aqui. Agradeço em especial aos meus pais Valter e Sônia além das minhas irmãs Priscila e Maria Fernanda. Agradeço também à minha avó Nena pelo exemplo de amor a vida que ela tem me dado nos últimos anos.

Ao meu querido avô Stefano por ter nos ensinado o valor da sinceridade e do respeito.

À Capes, FAPESP, CNPq e PADCT pelo auxílio financeiro.

Grato, muito grato!!!

(...) “Só a leve esperança, em toda a vida,
Disfarça a pena de viver, mais nada;
Nem é mais a existência, resumida,
Que uma grande esperança malograda.

O eterno sonho da alma desterrada,
Sonho que a traz ansiosa e embevecida,
É uma hora feliz, sempre adiada
E que não chega nunca em toda a vida.

Essa felicidade que supomos,
Árvore milagrosa que sonhamos
Toda arreada de dourados pomos

Existe, sim: mas nós não a alcançamos
Porque está sempre apenas onde a pomos
E nunca a pomos onde nós estamos.”

(Vicente de Carvalho)

RESUMO

Neste trabalho, apresentamos resultados experimentais de filmes de germânio amorfo hidrogenado, que são relacionados com a influência de parâmetros de deposição como temperatura do substrato, hidrogenação da amostra, taxa de deposição e bombardeamento *in situ*. As amostras foram depositadas pela técnica de *Ion Assisted Ion Beam Sputtering*, na qual os parâmetros de deposição são praticamente independentes (ao contrário das técnicas usuais como *glow discharge*, *rf* e *magnetron sputtering*). Desta forma, ao invés de se tratar de um trabalho de otimização, esta é uma pesquisa para compreensão da influência dos parâmetros de deposição nas propriedades das amostras.

As técnicas experimentais utilizadas na caracterização dos filmes são espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de 'visível' e espectroscopia de deflexão fototérmica (PDS). Os resultados indicam que a taxa de deposição exerce pouca influência nas propriedades medidas. A hidrogenação gera diminuição da densidade de defeitos e abertura do *gap*.

O bombardeamento *in situ* dos filmes de a-Ge:H proporciona aumento da quantidade de grande *voids*, de acordo com o aumento do parâmetro de microestrutura da amostra, obtido a partir da análise de infravermelho. Verificamos que amostras sem pico de absorção *surface-like* podem ser obtidas removendo-se o bombardeamento assistido na deposição.

ÍNDICE

1 - INTRODUÇÃO	1
referências	3
2 -TEORIA	4
2.1 - MATERIAIS AMORFOS	4
referências	7
3 – DEPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS	8
3.1 – DEPOSIÇÃO POR <i>ION BEAM</i>	8
3.2 – O PROCESSO FÍSICO DE <i>SPUTTERING</i>	9
3.3 – DESCRIÇÃO DA CÂMARA DE DEPOSIÇÃO	10
3.3a – Canhões de Íons	13
3.3b - Sistema de Porta-amstras	14
3.4 – SÉRIE DE AMOSTRAS ESTUDADAS	15
referências	17
4 - TÉCNICAS DE ANÁLISE	18
4.1 - ESPECTROSCOPIA DE ‘VISÍVEL’	18
4.1a- Medição	18
4.1b - Análise de dados	20
4.1c - <i>Gap</i> do semiconductor amorfo	20
4.2 – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	23
4.2a- Medição	23
4.2b - Análise de dados	23
4.2c – Bandas de Absorção	25
4.3 – ESPECTROSCOPIA DE DEFLEXÃO FOTO - TÉRMICA	30

4.3a- Medição	30
4.3b - Análise de dados	31
4.3c – Energia de Urbach e alfa ⁰⁷	32
referências	35
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 – INFLUÊNCIA DA TAXA DE DEPOSIÇÃO	36
5.1a – Deposição das amostras	36
5.1b – Resultados e discussão	37
5.2 – INFLUÊNCIA DA HIDROGENAÇÃO	41
5.2a – Deposição das amostras	41
5.2b – Resultados e discussão	41
5.3 – VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DO SUBSTRATO	46
5.3a – Deposição das amostras	46
5.3b – Resultados e discussão	46
5.4 – ESTUDO DO EFEITO DO BOMBARDEAMENTO <i>IN SITU</i>	52
5.4a – Deposição das amostras	52
5.4b – Resultados e discussão	53
referências	60
6 - CONCLUSÃO	62

O germânio amorfo não hidrogenado (a-Ge) foi o semicondutor amorfo mais estudado na década de 60 e começo da de 70. Há uma literatura abundante sobre as propriedades estruturais e óptico-eletrônicas do a-Ge. Uma referência obrigatória para conhecer as pesquisas dessa época é a trilogia publicada pelo grupo de Harvard [1-3]. Os semicondutores amorfos elementares eram estudados para entender os efeitos da desordem nas propriedades do material. Hoje sabemos que estes estudos estavam limitados pela alta densidade de defeitos que possuem os semicondutores amorfos não hidrogenados da coluna IV da Tabela Periódica.

Em 1969, Chittick et. al.[4] prepararam filmes de silício amorfo decompondo o gás silana (SiH_4) numa descarga de rádio frequência (*glow discharge* deposition, também conhecida como *plasma enhanced chemical vapor deposition*). O material resultante apresentou características ópticas e de transporte muito diferentes daquelas normalmente medidas no Si amorfo evaporado ou preparado por *rf-sputtering*. Este programa de pesquisas foi desativado, mas a importância deste material diferente não passou despercebida para um grupo de pesquisas da Universidade de Dundee, Escócia, liderado pelo Prof. W. Spear que continuou as experiências com este tipo de material. Simultaneamente, o grupo de pesquisas da Universidade de Harvard, nos EUA, liderado pelo Prof. W. Paul, pesquisava as propriedades do germânio amorfo depositado com o método de pulverização catódica. A introdução de hidrogênio na câmara de deposição produziu variações importantes nas propriedades dos filmes depositados, sendo estas dependentes da pressão parcial de H_2 na câmara [5]. Filmes de silício amorfo depositados numa atmosfera contendo hidrogênio tinham propriedades semelhantes às daqueles produzidos com o método de *glow discharge*. Ficou assim entendido o papel que o hidrogênio tem na passivação de defeitos profundos.

O grupo do Prof. Spear deu uma contribuição fundamental à perspectiva tecnológica dos semicondutores amorfos, quando em 1975 conseguiu dopar ativamente filmes de a-Si:H com fósforo e boro, usando gás fosfina e diborada, respectivamente, no processo de deposição [6].

A partir desta descoberta foi possível desenvolver técnicas de fabricação de filmes de a-Si:H com baixíssima densidade de defeitos e, a partir de então, o a-Si:H passou a ser o semicondutor mais pesquisado e utilizado em aplicações eletrônicas. As tentativas de se preparar a-Ge:H com baixa densidade de defeitos não foram bem sucedidas. Tipicamente, o a-Ge:H depositado por *glow discharge* tinha uma densidade de defeitos de até três ordens de grandeza superior à do bom a-Si:H. Em 1989, dois grupos de pesquisa conseguiram, independentemente, produzir filmes de a-Ge:H com uma densidade de defeitos em torno de 5×10^{16} a 10^{17} cm^{-3} . O primeiro deles foi o grupo de Pesquisas Fotovoltáicas da UNICAMP [7] e o segundo foi o grupo de pesquisas da empresa Siemens na Alemanha [8]. O grupo brasileiro utilizou o método de *rf-sputtering* enquanto que o grupo alemão utilizou um sistema de *glow discharge* assimétrico, que privilegiava o bombardeamento do filme durante a deposição. Estes resultados confirmaram alguns estudos anteriores [9-14], que mostravam que um bombardeamento moderado durante a deposição é benéfico para o a-Ge:H, sendo prejudicial para a preparação de a-Si:H. Estes primeiros resultados foram sistematicamente explorados pelo grupo de Harvard, que conseguiu depositar a-Ge:H de alta qualidade [15] colocando os substratos no catodo do sistema de *glow discharge* (enquanto que os bons filmes de a-Si:H eram crescidos sobre o anodo). Na Universidade Kaiserslautern foi obtido a-Ge:H de boa qualidade através de um sistema de *magnetron sputtering* [16].

Todos estes trabalhos mostraram a importância fundamental dos processos de bombardeamento nas propriedades dos filmes de a-Ge:H, até hoje pouco entendida. Esta dissertação é uma contribuição nesta direção. Nela estudamos a estrutura de filmes de a-Ge:H em função do bombardeamento, usando um sistema de feixe de íons, que chamamos de *Ion Assisted Ion Beam Sputtering*, que permite um controle acurado de parâmetros de deposição não facilmente controláveis nos métodos convencionais.

Referências

- [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] – R. C. Chittick, J. H. Alexander e H. F. Sterling, *J. Electrochemical Soc.*, **116**, 77 (1969).
- [5] – A. J. Lewis, G. A. N. Connell, W. Paul, J. R. Pawlik e R. J. Temkin, *AIP Conf. Proc.* **20**, 27 (1974).
- [6] – W. E. Spear e P. G. LeComber, *Solid State Commun.* **17**, 1193 (1975).
- [7] – F. C. Marques e I. Chambouleyron, I., *Proc. 9th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf.* 1042 (1989).
- [8] – F. H. Karg, H. Bohm e K. Pierz, *J. Non-Cryst. Solids* **114**, 477 (1989).
- [9] - P. D. Persans, A. F. Ruppert, G. D. Cody e B. G. Brooks, *AIP Conf. Proc.* **120**, 349 (1984).
- [10] - P. D. Persans, A. F. Ruppert, S. S. Chan e G. D. Cody, *Solid State Commun.* **51**, 203, (1984).
- [11] - P. D. Persans, A. F. Ruppertm e C. B. Roxlo: *In Tetrahedrally - Bonded Amorphous Semiconductors*, ed. By D. Adler e H. Fritzsche, (Plenum Press, New York 1985), pp. 147.
- [12] - R. A. Rudder, J. W. Cook e G. Lucovsky, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 871 (1983).
- [13] - R. A. Rudder, J. W. Cook, J. F. Schetzina e G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2**, 326 (1984).
- [14] - J. Shinar, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.* **1016**, 108 (1988).
- [15] - W. A. Turner, S. J. Jones, D. Pang, B. F. Bateman, J. H. Chen, Y. M. Li, F. C. Marques, A. E. Wetsel, P. Wickboldt, W. Paul, J. Bodart, R. E. Norberg, I. Elzawawi e M. L. Theye, *J. Appl. Phys.*, **67**, 7430 (1990).
- [17] - T. Drusedau e B. Schroder, *J. Appl. Phys.* **75** (6), 1994.

2.1 - Materiais amorfos

A desordem estrutural é o que diferencia o material amorfo do material cristalino. Para cristais semicondutores, a periodicidade da rede implica em que os estados dos elétrons e dos buracos possam ser representados por funções de Bloch, que são estendidas no espaço — o elétron ou o buraco tem igual probabilidade de ser encontrado em cada sítio da rede — e representadas pelo vetor de onda \vec{k} .

Nos materiais semicondutores amorfos de ligação tetraédrica, como germânio e silício, a desordem aparece como consequência de pequenos desvios do ângulo e do comprimento das ligações entre átomos em relação à ligação ideal dos cristais. Essas variações são pequenas como resultado da rigidez da ligação covalente. Para materiais do tipo *glasses* (vidros), as ligações são mais flexíveis, admitindo maiores variações nos ângulos e comprimentos das ligações.

Enquanto os primeiros vizinhos do átomo na matriz de a-Ge (ou a-Si) estão quase nas mesmas posições como se estivessem num cristal, os segundos vizinhos já estarão mais afastados dessa posição ideal. O afastamento será maior ainda para os terceiros vizinhos, e assim por diante. Dessa forma, dizemos que os materiais amorfos apresentam ‘ordem de curto alcance’, mas não apresentam ‘ordem de longo alcance’.

A estrutura eletrônica de um material é fortemente ditada pela ordem de curto alcance [1,2]. Portanto, o valor do *gap* do germânio cristalino (0.66 eV) é similar ao do germânio amorfo (em torno de 0.8 eV).

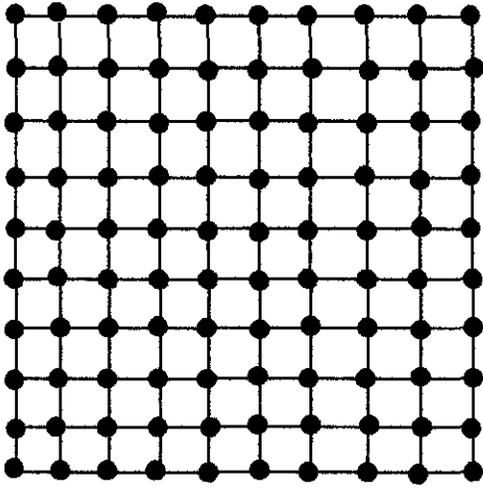
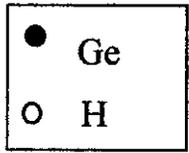
Um importante conceito definido para os amorfos é o de rede contínua randômica (*continuous random network*) [3]. Este tipo de rede representaria um material amorfo ‘ideal’ em que cada átomo tem um número fixo de ligações com seus vizinhos (número de coordenação). Consideram-se defeito as alterações na coordenação de um determinado átomo. Assim, um átomo de germânio ligado a um número de vizinhos diferente de quatro, é considerado um defeito da rede amorfa. As ligações não completadas são conhecidas como *dangling bonds* e geram estados no meio do *gap*.

Nos cristais, o conceito de defeito é diferente: pode ser um átomo ou conjunto de átomos fora da posição cristalina ideal (como vacâncias, interstícios e deslocamentos). Na **Figura 2.1** temos a comparação de uma rede cristalina e de uma rede amorfa, mostrando as ligações pendentes do material. Esta figura mostra também *voids*, que são cavidades na rede do material. Essa inhomogeneidade do material é associada a filmes de baixa qualidade óptico-eletrônicas. A presença de voids no material proporciona flutuações de longo alcance no potencial da rede. A consequência dessas flutuações seria a diminuição da mobilidade dos portadores de carga [4].

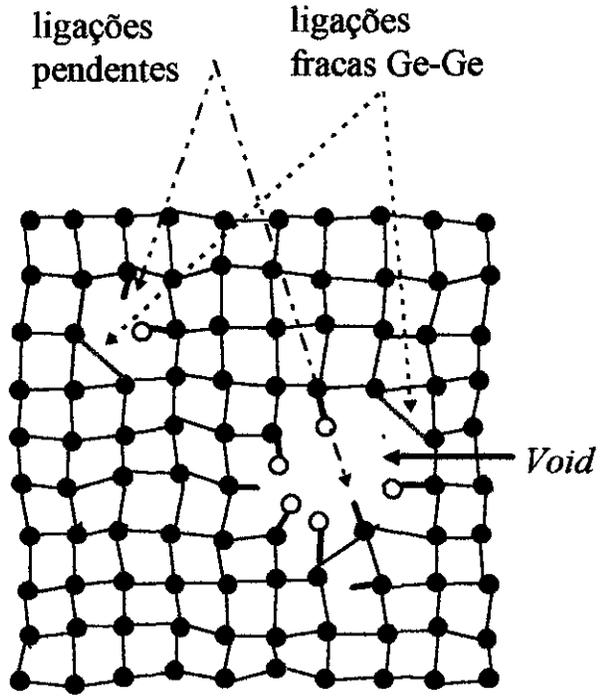
Como consequência da desordem aparecem estados localizados — conhecidos como estados de cauda — na borda da banda de valência e de condução. Estes estados correspondem a funções de onda bem localizadas em uma pequena região do cristal, ao invés de ser uma onda estendida por toda a rede. Ligações bastante distorcidas de Ge-Ge, são ligações fracas e formam estados nas caudas das bandas de condução e de valência. Os estados localizados estão separados dos estados estendidos pelo ‘limiar de mobilidade’ E_c definido no modelo de Mott para semicondutores amorfos [5]. Em teoria, à temperatura de zero absoluto, somente os elétrons ocupando estados estendidos ($E > E_c$) serão móveis e contribuirão para a condução elétrica. A **Figura 2.2** mostra a comparação da densidade de estados de um amorfo comparado com o cristal equivalente.

Outra consequência da desordem no material amorfo é que as regras de seleção não mais se aplicam às transições ópticas do semicondutor amorfo [6]. Assim, não há mais sentido em se falar de *gap* direto e indireto, como é definido para cristais.

O efeito do hidrogênio na densidade de estados, explicado em 1974 pelo grupo de Harvard [7], é a passivação de parte das ligações pendentes, ou seja, a densidade de defeitos diminui. O hidrogênio pode também quebrar ligações fracas Ge-Ge formando ligações Ge-H. A ligação Ge-H gera estados profundos na banda de valência e na banda de condução, o que ocasiona a redução da densidade de estados de cauda (localizados) do material. O efeito do hidrogênio na densidade de estados é visualizado na **Figura 2.2**.



rede cristalina



rede amorfa

Figura 2.1 - comparação entre uma rede bidimensional cristalina e a amorfa correspondente. A rede amorfa possui *voids*, ligações fracas e pendentes e passivação por hidrogênio.

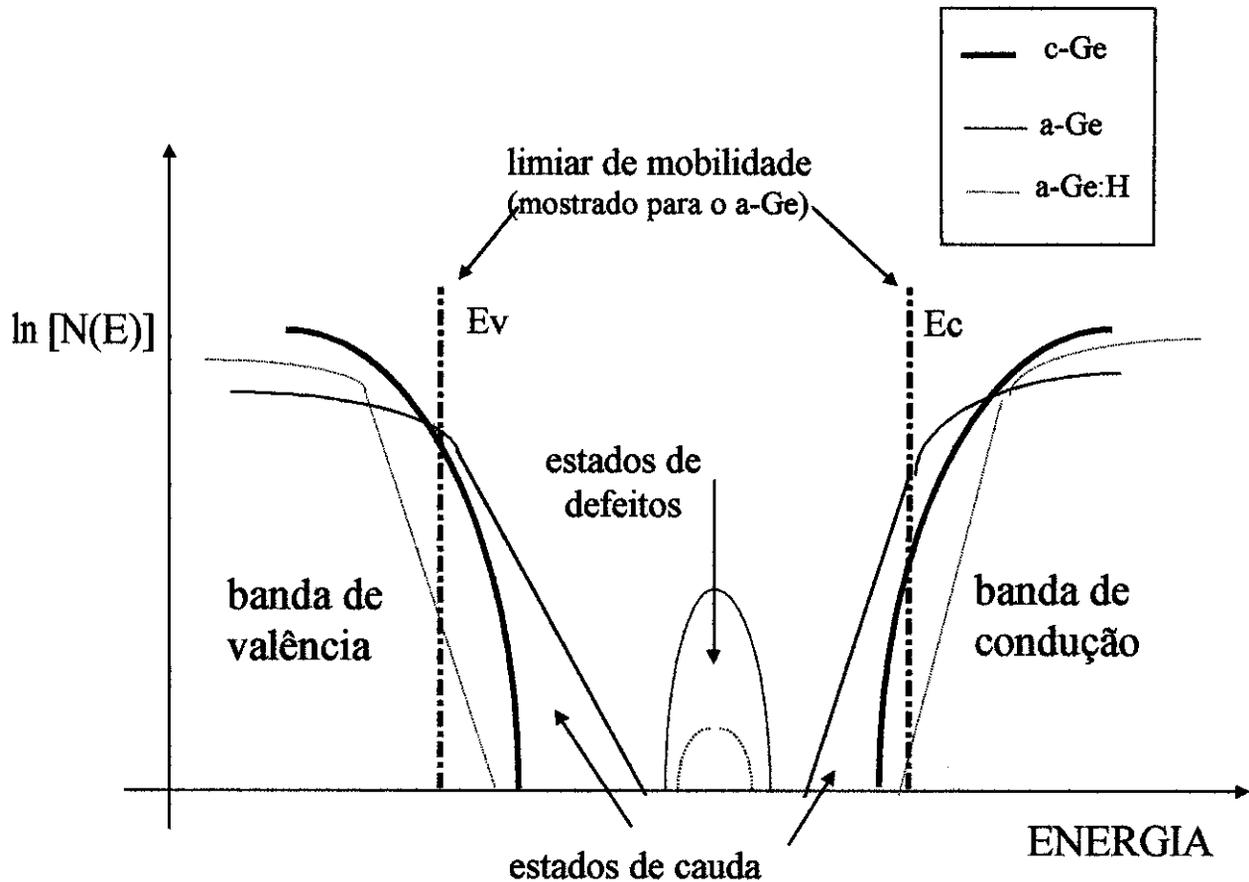


Figura 2.2 - Esquema simplificado da densidade de estados $N(E)$ do germânio cristalino, do amorfo e do amorfo hidrogenado. A hidrogenação tem como efeito a redução da densidade de estados de cauda e de defeitos.

Referências

- [1] - D. Weare, *Phys. Rev. Lett.* 26, 1541 (1991).
- [2] - M. F. Thorpe e D. Weare, *Phys. Rev. Lett.* 26, 1581 (1991).
- [3] - W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3841 (1932).
- [4] - W. Paul, R. A. Street e S. Wagner, *J. Elect.Mat.*, Vol. 22, Nº 1, p.39 (1993).
- [5] - N. F. Mott e E. A. Davis, *Adv. Phys.* 34, 329 (1985).
- [6] - W. E. Spicer e T. M. Donovan, *Phys. Rev. Lett.*, 24, 595 (1970).
- [7] - A. J. Lewis, G. A. N. Connell, W. Paul, J. R. Pawlik e R. J. Temkin, *AIP Conf. Proc.* 20, 27 (1974).

3.1 - Deposição por *Ion Beam*

Um requerimento importante de uma técnica de deposição de filmes finos é que ela permita um alto grau de controle dos processos atômicos que ocorrem durante o crescimento do material escolhido. Técnicas muito utilizadas na preparação de germânio e silício amorfos, como *Glow discharge* (também conhecida com *plasma enhanced chemical vapour deposition* — pecvd), *rf* e *Magnetron Sputtering*, permitem controle apenas de parâmetros de deposição como pressão e fluxos dos gases, voltagem dos eletrodos, potência de descarga e algumas outras, dependendo do método. Em geral, não se consegue variar independentemente tais parâmetros nessas técnicas.

Nesses métodos coloca-se o substrato sobre um dos eletrodos do equipamento, estando este diretamente em contato com um plasma, que desencadeia o processo de deposição. Os mecanismos de interação entre íons, átomos neutros, elétrons e campos eletromagnéticos aplicados, que ocorrem no plasma e na superfície do substrato, são muito complexos. Esta complexidade é repassada para o entendimento das propriedades dos filmes crescidos nesse ambiente.

As técnicas que usam feixe de íons (*Ion Beam Techniques*), permitem em contrapartida, controle independente das variáveis fundamentais envolvidas no processo de deposição: taxa de deposição, energia das partículas depositadas, temperatura do substrato e outras. Nestas técnicas, íons são gerados no interior de uma fonte de feixe de íons, independente e separada do substrato, o qual pode ser aquecido, aterrado ou polarizado, conforme o interesse. Pode-se depositar um filme direcionando-se para o substrato um feixe de íons do material que se deseja depositar (técnica de *Ion Beam Deposition*). Outra possibilidade está em se usar o feixe de íons (de um gás inerte, por exemplo) para pulverizar um alvo sólido do material que formará o filme (técnica de *Ion Beam Sputter Deposition*). Estas fontes permitem o controle independente da energia e da corrente do feixe nelas gerado.

Na última década, um melhor entendimento dos mecanismos de crescimento e uma maior facilidade no controle dos processos envolvidos têm levado a um aumento de aplicações com potencial comercial destas técnicas (especialmente no setor da indústria óptica, produzindo desde espelhos de baixas perdas de alta qualidade até revestimentos “diamond-like” em óculos de sol), mesmo embora apresentem taxas de deposição menores que as das técnicas baseadas em plasma [1], como aquelas citadas anteriormente.

A partir dos anos 60, tem-se observado que o bombardeamento de filmes ou coberturas com partículas energéticas durante o processo de crescimento pode produzir modificações benéficas em várias características desse material, tais como melhoria na adesão, densificação, modificação de *stress* residual, morfologia, propriedades ópticas e dureza [1]. Os sistemas de crescimento de filmes que bombardeiam a amostra durante seu crescimento com feixe de íons são chamados de IBAD — *Ion Beam Assisted Deposition* (Deposição Assistida por Feixe de Íons).

Os resultados de otimização do a-Ge:H pela deposição em sistema de *glow discharge* catódico [2,3] sugerem que o bombardeamento moderado do filme durante o seu crescimento tem papel fundamental na melhoria das suas propriedades.

As amostras de a-Ge:H estudadas neste trabalho foram depositadas numa câmara de *Ion Assisted Ion Beam Sputtering*, um caso particular de sistema do tipo IBAD, que permite que se estude o efeito de bombardeamento *in situ* dos filmes.

3.2 - O processo físico de *sputtering*

Sputtering é o processo físico em que átomos de um alvo são removidos por colisão com partículas energéticas, geralmente íons acelerados por um campo elétrico. Parte dos átomos removidos do alvo por este processo, irão se condensar sobre a superfície do substrato, formando o filme. Vários mecanismos microscópicos podem ocorrer durante a colisão da partícula energética com o alvo:

- reflexão desta partícula pelo alvo, cuja maioria tem estado neutro (a quantidade de átomos refletidos varia inversamente com a energia incidente),
- implantação da partícula no interior do alvo,

— remoção de átomos do alvo por transferência de *momentum* e quebra das ligações desse átomo com seus vizinhos,

O número de átomos ejetados por partícula incidente é conhecido como *sputtering Yield* - S_y . Essa grandeza determina a taxa de erosão do alvo. O valor do S_y varia de acordo com os detalhes de transferência de *momentum* entre os átomos (íons) energéticos e o alvo. Na faixa de interesse prático para processos de *sputtering*, 10-5000 eV, o S_y aumenta com o aumento da energia e massa da partícula incidente. O ângulo de incidência dos átomos também é importante. O S_y aumenta em geral com o aumento deste ângulo (medido em relação à normal). Quanto maior o ângulo, mais superficial será o processo de transferência de *momentum*, e desta forma, maior a probabilidade dos átomos deslocados (do alvo) conseguirem escapar. Entretanto, se o ângulo de incidência for muito alto, teremos uma grande probabilidade da partícula refletir na superfície do alvo. Vemos assim, que o *sputtering yield* apresenta um máximo, o qual em geral se situa entre 45 e 75 graus.

Os átomos que são ‘arrancados’ apresentam uma distribuição de energia assimétrica em torno de um pico, cujo valor é da ordem de 10 eV, em geral. Essa distribuição apresenta uma cauda bastante larga, que representa partículas com energia bem maiores que a média. Em geral, o número de átomos ‘arrancados’ numa dada direção é proporcional ao cosseno do ângulo em relação à normal do alvo [4]. Isto quer dizer que a maior parte dos átomos que ejetam do alvo saem perpendicularmente a este.

3.3 - Descrição da Câmara de Deposição

A câmara de *Ion Assisted Ion Beam Sputtering* — IAIBS — utilizada para crescimento das amostras, vista na **Figura 3.1**, contém dois canhões de íons idênticos tipo Kaufman (3cm de diâmetro, Oxford Instruments), um dos tipos de fonte de feixe de íons (os demais modelos podem ser encontrados em [1]).

Um dos canhões da câmara, chamado canhão de *sputtering*, gera um feixe iônico de alta energia (1keV), capaz de gerar pulverização (*sputtering*) de um alvo sólido de germânio policristalino. Partículas pulverizadas (arrancadas) do alvo se depositam sobre o substrato colocado no porta-amostras, formando o filme. O segundo canhão, conhecido como canhão de *assisting*, permite a opção de se gerar um feixe iônico que

incide diretamente sobre a superfície da amostra, bombardeando-a durante o seu crescimento.

A energia do feixe do canhão de *assisting* não pode ser acima do limite em que a taxa de *sputtering* do filme é superior à taxa de deposição do filme. Neste caso, nenhum material se deposita sobre o substrato. Neste trabalho, a energia do feixe de *assisting*, composto de mistura de H_2 e Ar, foi fixada em 100 eV.

Parte das amostras foram crescidas sem bombardeamento por *assisting*, método de deposição conhecido como *Ion Beam Sputter Deposition*. No caso de se utilizar um gás reativo durante a deposição (H_2 , por exemplo), a técnica é conhecida como *Reactive Ion Beam Sputtering*.

O bombeamento desta câmara é realizado por uma bomba turbomolecular Leybold, que opera em série com uma bomba mecânica de dois estágios Edwards. Os fluxômetros são das marcas MKS Instruments e Edwards. O medidor de fluxo é da marca MKS.

Cabe ressaltar que esta câmara de deposição está ligada a um estágio de transferência e à uma câmara de ultra-alto vácuo para análises de UPS-XPS (UV Photoemission Spectroscopy e X-ray Photoemission Spectroscopy, respectivamente). Desta forma, podemos realizar estas medidas sobre as amostras crescidas na câmara de IAIBS, sem que haja exposição da amostra à atmosfera. Realizamos medidas de XPS em parte das nossas amostras e verificamos que, dentro dos limites de detecção deste sistema, não havia contaminação dos nossos filmes, como por exemplo de elementos como oxigênio — que pode provir da atmosfera da câmara — ou carbono — que pode ser consequência de incorporação de aço da câmara removido por *sputtering*.

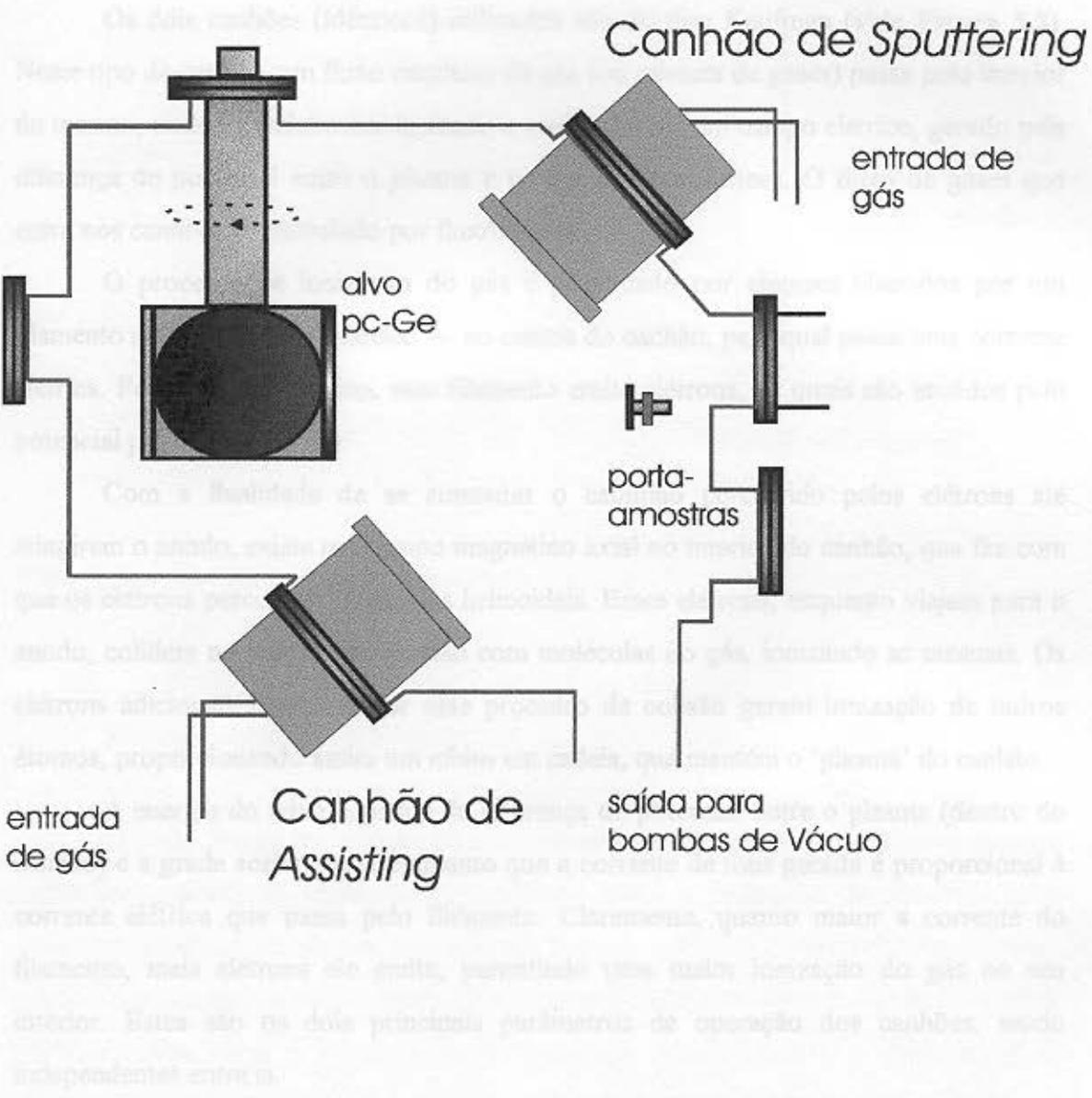


Figura 3.1 – Esquema da câmara de deposição utilizada, *Ion Assisted Ion Beam Sputtering*.

Após sair do canhão, o feixe de íons tem a tendência de se alargar por efeito de espalhamento (por efeito coulombiano) são adicionadas ao fluxo de íons, como o dióxido de titânio é muito bom para a fixa camadas médias para camadas elétricas, pode-se dizer que os íons não realmente ocorrem, ocorrendo a formação de uma película em que os elétrons se redistribuem rapidamente para tentar equalizar a carga resultante do feixe de íons.

3.3a - Canhões de Íons

Os dois canhões (idênticos) utilizados são do tipo Kaufman (vide **Figura 3.2**). Neste tipo de canhão, um fluxo contínuo de gás (ou mistura de gases) passa pelo interior do mesmo, onde é parcialmente ionizado e acelerado por um campo elétrico, gerado pela diferença de potencial entre o plasma e uma grade aceleradora. O fluxo de gases que entra nos canhões é controlado por fluxômetros.

O processo de ionização do gás é provocado por elétrons liberados por um filamento de tungstênio — catodo — no centro do canhão, pelo qual passa uma corrente elétrica. Por efeito termiônico, esse filamento emite elétrons, os quais são atraídos pelo potencial positivo do anodo.

Com a finalidade de se aumentar o caminho percorrido pelos elétrons até atingirem o anodo, existe um campo magnético axial no interior do canhão, que faz com que os elétrons percorram trajetórias helicoidais. Esses elétrons, enquanto viajam para o anodo, colidem no interior do canhão com moléculas do gás, ionizando as mesmas. Os elétrons adicionais liberados por esse processo de colisão geram ionização de outros átomos, proporcionando assim um efeito em cadeia, que mantém o 'plasma' do canhão.

A energia do feixe depende da diferença de potencial entre o plasma (dentro do canhão) e a grade aceleradora, enquanto que a corrente de íons gerada é proporcional à corrente elétrica que passa pelo filamento. Claramente, quanto maior a corrente do filamento, mais elétrons ele emite, permitindo uma maior ionização do gás no seu interior. Estes são os dois principais parâmetros de operação dos canhões, sendo independentes entre si.

Após sair do canhão, o feixe de íons tem a tendência de se alargar por efeito de repulsão coulombiana. Pode-se minimizar esta divergência do feixe pela emissão de elétrons de um filamento neutralizador na saída do canhão. Os elétrons emitidos pelo neutralizador (por efeito termiônico) são adicionados ao feixe de íons; como o diâmetro do feixe é muito menor que o livre caminho médio para colisão elétron-íon, pode-se dizer que os íons não são realmente neutralizados, ocorrendo a formação de um plasma em que os elétrons se redistribuem rapidamente para tentar anular a carga resultante do feixe de íons.

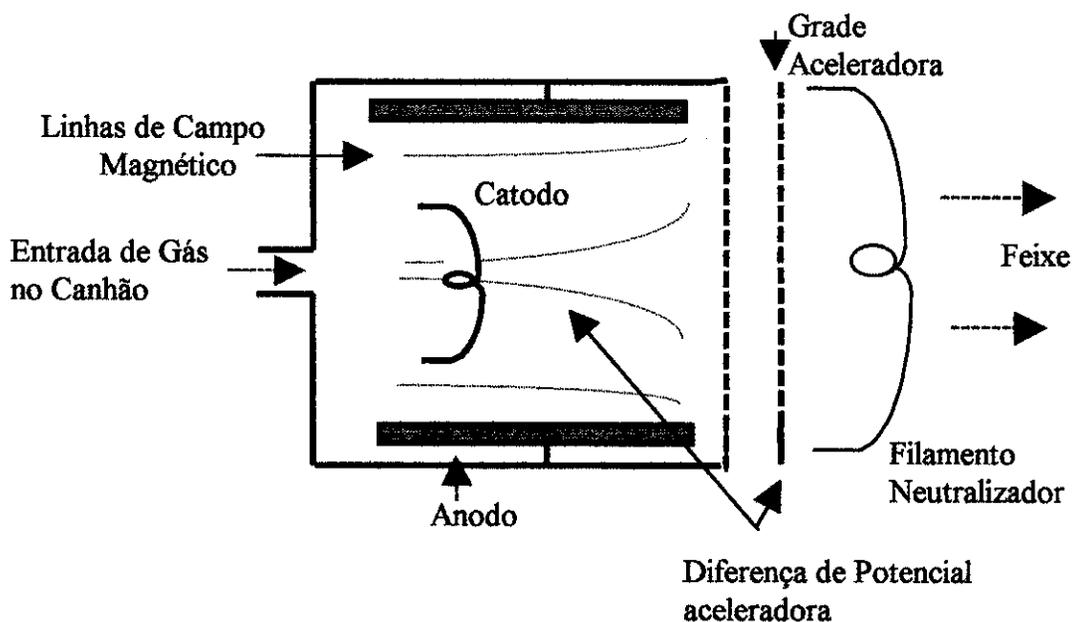


Figura 3.2 - Canhão de Íons tipo Kaufman.

3.3b - Sistema de Porta-amostras

O porta amostras consiste de um pequeno suporte de aço, no interior do qual existe uma resistência aquecedora, permitindo assim a deposição de amostras sobre substrato aquecido, conforme ilustrado na **Figura 3.3**. Um controlador de corrente, monitorado por um termopar instalado no porta-amostras, mantém a temperatura deste constante. Conforme o valor da temperatura lida pelo termopar, o controlador de corrente aumenta ou diminui a corrente que passa pela resistência para estabilizar a temperatura.

Como o diâmetro do feixe de assisting é de aproximadamente 3 cm, a área em que se pode realizar uma deposição uniforme é de poucos centímetros quadrados. Esta é a razão por que o porta-amostras tem apenas 2 cm² de área para deposição.

Os substratos usados foram vidro 'Corning Glass 7059' e silício cristalino polido nas duas faces.

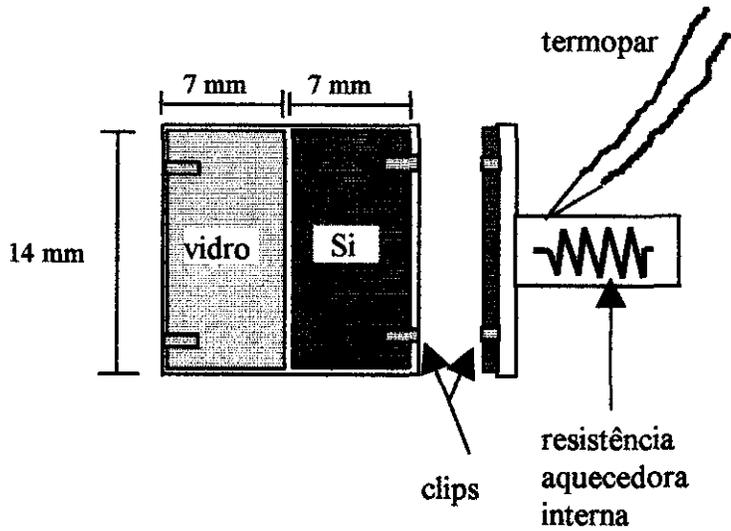


Figura 3.3 - Esquema do porta-amostras, mostrando a sua parte frontal com os substratos e o esquema lateral.

3.4 - Séries de amostras estudadas

Aproveitando-nos da alta independência dos parâmetros de deposição, permitida pela técnica de *Ion Assisted Ion Beam Sputter Deposition*, neste trabalho procuramos estudar a influência exercida em filmes de a-Ge:H por alguns parâmetros de deposição como temperatura do substrato, razão de fluxos H_2/Ar , taxa de deposição e bombardeamento *in situ* da amostra.

A seqüência em que as amostras foram depositadas está apresentada na **Tabela 3.1**.

As amostras de #1 a #4 formam a série bombardeada em que o parâmetro variado foi a corrente do feixe de íons do *assisting* (Ias). Da amostra #4 em diante, não mais se aplicou o bombardeamento pelo *assisting* no crescimento das amostras.

#	T _S (°C)	I _{as} (mA)	V _{as} (V)	φ _{as} H ₂	φ _{as} Ar	I _{sp} (mA)	V _{sp} (V)	φ _{sp} H ₂	φ _{sp} Ar
1	240	20	100	8	0.4	45	1000	0	2
2	240	7	100	8	0.4	45	1000	0	2
3	240	15	100	8	0.4	45	1000	0	2
4	240	0	0	8	0.4	45	1000	0	2
5	280	0	0	8	0.4	45	1000	0	2
6	200	0	0	8	0.4	45	1000	0	2
7	RT	0	0	8	0.4	45	1000	0	2
8	240	0	0	8	0.4	90	1000	0	2
9	240	0	0	8	0.4	22.5	1000	0	2
10	240	0	0	0	0	45	1000	0	2
11	240	0	0	8	0.4	45	500	0	2
12	240	0	0	0	0	45	1000	2	2
13	240	0	0	0	0	45	1000	0.5	2
14	240	0	0	0	0	45	1000	8	2
15	240	0	0	0	0	45	1000	5	2
25	240	0	0	0	0	45	1000	8	2

Tabela 3.1 - Os índices 'sp' e 'as' referem-se ao canhão de *sputtering* e *assisting* respectivamente. A temperatura do substrato é T_S; A corrente e a tensão dos canhões são simbolizadas por I e V respectivamente. O fluxo de gases introduzido em cada canhão, medido em sccm, é representado por φ.

As amostras de #4 até #7 compõem o estudo do efeito da temperatura do substrato sobre as propriedades de amostras sem bombardeamento assistido. Assim como na série anterior, introduziu-se na câmara 8 sccm de hidrogênio e 0.4 sccm de argônio através do canhão de *assisting* (o objetivo dessa série era bombardear o filme com íons de hidrogênio, sendo que se adicionou ao hidrogênio um pequeno fluxo de argônio — 0.4 sccm— necessário para permitir o funcionamento do canhão na pressão de deposição desejada). O importante é que, nesta série, o canhão de *assisting* foi mantido desligado durante a deposição.

O estudo da influência da taxa de deposição foi realizado alterando-se a corrente e a energia do feixe de *sputtering*. As componentes dessa série são #4, #8, #9 e #11. A mesma mistura de Ar e H₂ da série de estudo de temperatura, foi introduzida pelo canhão de *assisting* durante as deposições.

A parte final do trabalho foi dedicada ao estudo do efeito da hidrogenação nas propriedades dos filmes. Nesta série, o hidrogênio passou a ser introduzido na câmara

juntamente com o argônio no canhão de *sputtering*. O feixe deste canhão passou a ser composto de íons de argônio misturados com íons de hidrogênio. O parâmetro mudado no estudo das amostras de #10, #12 até o final da **Tabela 3.1** foi a razão entre os fluxos de Ar e H₂ introduzidos no canhão de *sputtering*.

Por motivo de clareza, a seqüência em que as séries serão discutidas neste trabalho não corresponde à ordem em que foram depositadas. A série bombardeada, por exemplo, foi a primeira a ser depositada. Seus resultados nos levaram à necessidade de entender (e depositar) as amostras não bombardeadas. Preferimos, assim, discutir as séries depositadas em ordem crescente de complexidade.

Os resultados deste trabalho serão apresentados na seguinte seqüência:

- 1) verificação da influência da taxa de deposição,
- 2) estudo do efeito de temperatura de deposição,
- 3) variação da hidrogenação das amostras não bombardeadas,
- 4) influência do bombardeamento *in situ* em a-Ge:H.

Referências

- [1] - F. A. Smidt, 'Use of ion beam assisted deposition to modify the microstructure and properties of thin films', *International Materials Reviews*, , Vol. 35, No. 2., p.62 (1990).
- [2] - F. H Karg, H. Bohm e K. Pierz, *J. Non-Cryst. Solids* 114, 477 (1989).
- [3] - W. A. Turner, S. J. Jones, D. Pang, B. F. Bateman, J. H. Chen, Y. M. Li, F. C. Marques, A. E. Wetsel, P. Wickboldt, W. Paul, J. Bodart, R. E. Norberg, I. ElZawawi e M. L. Theye, *J. Appl. Phys.* 67 (12), 7430 (1990).
- [4] - Y. Matsuda, Y. Yamamura, Y. Ueda, K. Uchino, K. Muraoka, M. Maeda e M. Akazaki, *Jap. J. Appl. Phys.*, 25 (1), 8 (1986).

4.1 - Espectroscopia de 'visível'

4.1a – Medição

As medidas de transmitância das amostras, no intervalo de 600 nm até 2500 nm, foram realizadas num espectrofotômetro Perkin Elmer-λ9 de duplo feixe, visto na **Figura 4.1**. Esta medida é apelidada de 'espectroscopia de 'visível' pois o intervalo em que ela é realizada inclui a região de luz visível. Os espectros medidos permitem a obtenção da espessura, *pseudo-gap*, índice de refração e coeficiente de absorção dos filmes de a-Ge:H. Este espectrofotômetro possibilita que se meça a transmitância e a refletância de amostras sólidas ou líquidas no intervalo de 200nm (ultravioleta) a 3200nm (infravermelho próximo). A luz proveniente de uma lâmpada halógena ou de deutério (escolhida conforme o intervalo espectral a ser medido) passa por um sistema de duas grades de difração que a monocromatizam. Na medida de transmitância, esse feixe monocromático é dividido em dois feixes de mesma intensidade — o primeiro deles atravessa a amostra e a intensidade da luz transmitida é medida por um detector; o segundo feixe, conhecido como 'referência', vai diretamente para o detector ou atravessa antes por um substrato (igual ao substrato sobre o qual a amostra está depositada). Em nossas medidas, o feixe de referência ia diretamente para o detector. A transmitância do sistema "filme mais substrato" é definida pela divisão da intensidade do feixe I da amostra pela do feixe de referência I₀.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

O substrato utilizado deve ser transparente na região em que se mede a transmitância, caso contrário, torna-se muito difícil separar a contribuição do filme e do

substrato sobre os resultados medidos. Para tais medições, utilizou-se substrato de vidro tipo 'corning glass 7059'. Um espectro de transmitância típico de um filme de a-Ge:H, com espessura da ordem de 1 μm , é visto na **Figura 4.2a**. Os máximos e mínimos que aparecem no espectro são consequência do efeito de interferência construtiva e destrutiva, respectivamente, do feixe I nas interfaces do filme. Na região de alta absorção do material, a transmitância diminui bruscamente até se anular e os padrões de interferência desaparecem.

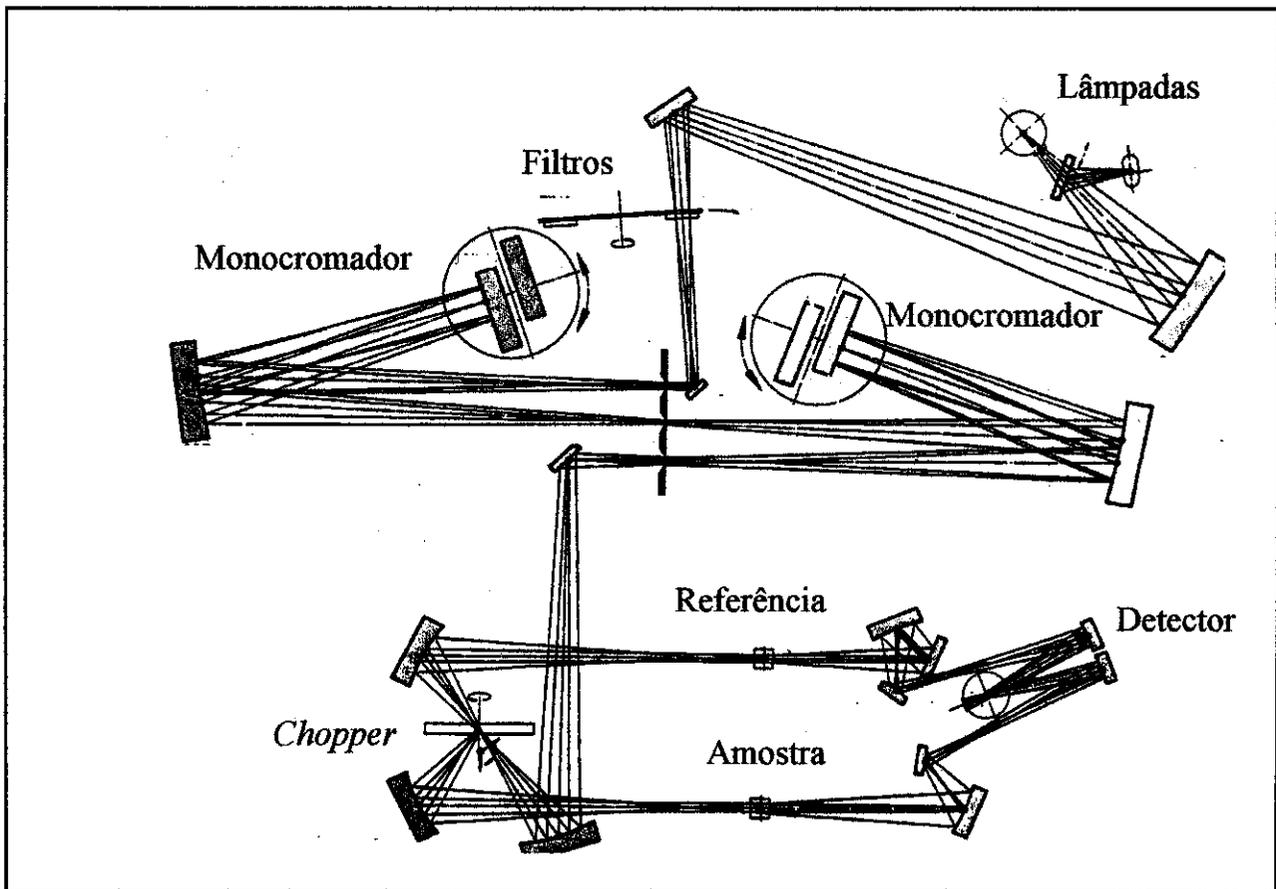


Figura 4.1 – Esquema do Espectrofotômetro de duplo feixe - λ_9 .

4.1b - Análise de dados

A partir da curva de transmitância do filme, obtivemos o índice de refração, o coeficiente de absorção e a espessura da amostra através da utilização do método de Swanepoel [1]. A aplicabilidade deste método depende da existência de franjas de interferência na curva de transmitância e de que a amostra seja homogênea. Para filmes muito finos (algumas poucas centenas de nanômetros para a-Ge:H), elas não aparecem no espectro, de forma que o cálculo não poderá ser efetuado pelo método de Swanepoel. Nas Figuras 4.2b e 4.2c temos a curva de índice de refração e absorção do filme. Em geral, a dependência funcional de $n(\lambda)$ é dada pela conhecida expressão [2]:

$$n = n_0 + a\lambda + b/\lambda^2 \quad (2)$$

Sendo 'n' o índice de refração, 'n₀' o índice de refração estático (extrapolação para comprimento de onda infinito), 'a' e 'b' constantes dependentes do material.

Conforme já foi dito, esta medida de transmitância é sensível a efeitos de espalhamento pelo filme, tendo como consequência que o coeficiente de absorção na região em que este é quase transparente não tem boa precisão. Dessa forma, as medidas de baixos coeficientes de absorção devem então ser obtidas por outras técnicas mais apropriadas.

4.1c - *Gap* do semicondutor amorfo

A partir do coeficiente de absorção podemos obter o *gap* do material. Conforme foi mostrado na Figura 2.2, não existe um *gap* real para semicondutores amorfos, como aquele existente nos materiais semicondutores cristalinos, caracterizado por um intervalo de energias em que não há estados eletrônicos do material. Nos materiais semicondutores amorfos encontramos estados eletrônicos entre a banda de valência e de condução. Estes estados são gerados pela desordem (estados de cauda) e por ligações não completadas de germânio (*dangling bonds*). Dessa forma, para os amorfos o que se chama de *gap* é, na verdade, uma região entre a banda de valência e condução com uma baixa (porém não nula) densidade de estados. Por esta razão, o *gap* dos semicondutores

amorfo em geral é chamado de *pseudo-gap*. Em analogia com os cristais, procura-se definir uma energia de *gap* para os materiais amorfo como sendo uma medida aproximada da separação (em energia) da banda de valência e condução. Há duas definições de *gap* bastante utilizadas para semicondutores amorfo:

1) o *gap* E₀₄, sendo definido como a energia $h\nu$ (eV) correspondente à absorção óptica de 10^4 cm^{-1} . Vide **Figura 4.2c**.

2) a definição dada por Tauc [3] que trata o material amorfo como um cristal virtual sem regras de seleção de *momentum* nas transições ópticas, com matriz de transição independente da energia e , finalmente, assumindo que a densidade de estados da banda de valência e condução apresenta comportamento parabólico. O *gap* de Tauc (E_{TAUC}) obtido pela relação:

$$\sqrt{h\nu \cdot \alpha \cdot n} = C \cdot (h\nu - E_{\text{TAUC}}) \quad (2)$$

Sendo ' $h\nu$ ' a energia do foton, ' α ' o coeficiente de absorção, ' n ' o índice de refração e C uma constante.

A partir da equação (2), o *gap* de Tauc pode ser obtido pela extrapolação da parte linear do gráfico $(\alpha n h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$, conforme mostrado na **Figura 4.2d**.

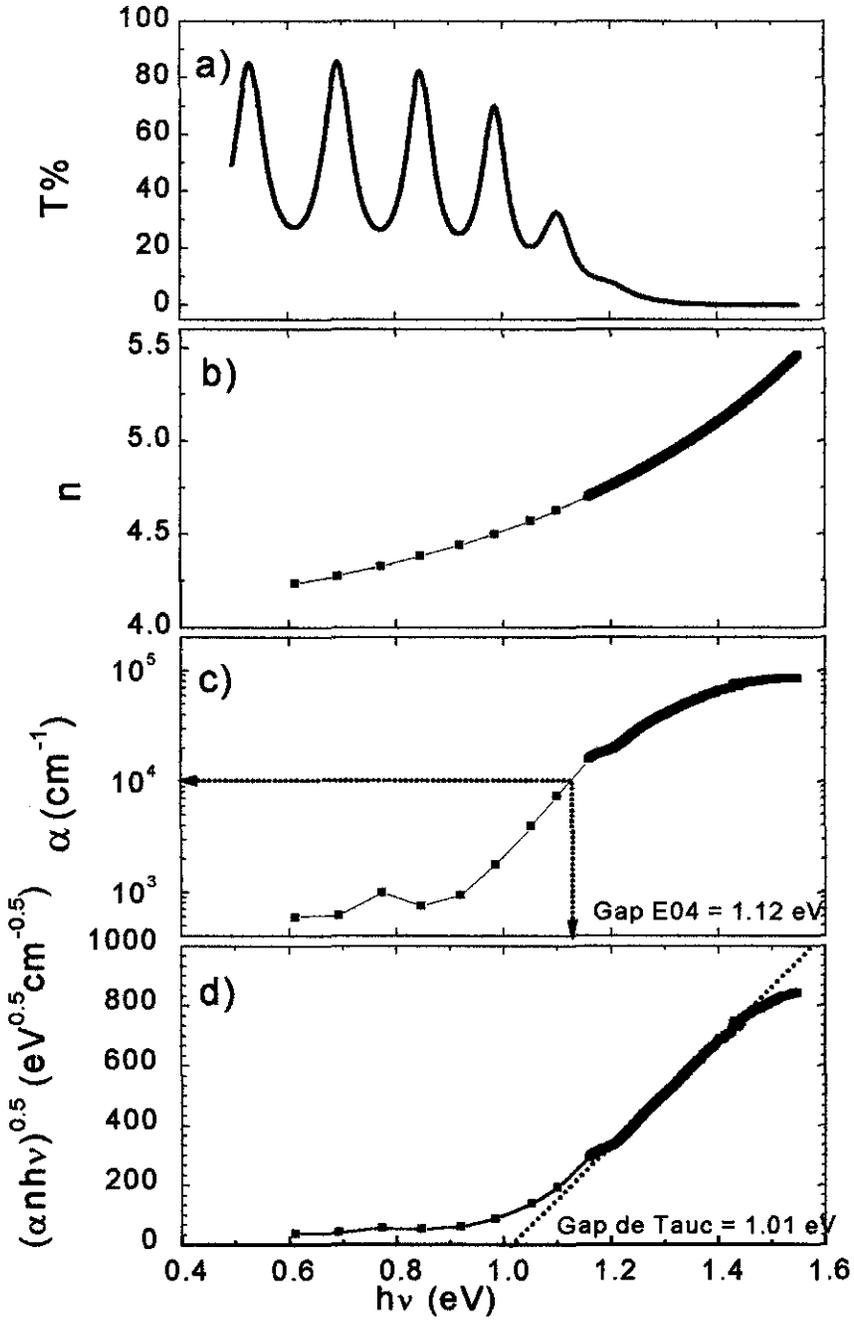


Figura 4.2 - Curva de a) transmitância, b) índice de refração, c) coeficiente de absorção e d) obtenção do *gap* de Tauc.

4.2 - Espectroscopia de Infravermelho

4.2a - Medição

A transmitância dos filmes na região de infravermelho de 2500 nm até 25000 nm — que corresponde ao intervalo de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} , em termos de número de onda ω — foi medida em um Espectrofotômetro de Infravermelho de Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infra Red*) da marca Nicolet. Na **Figura 4.3** podemos ver um espectrofotômetro FTIR típico. Utilizou-se como substrato transparente silício cristalino polido em ambas as faces. Nessa medida, um feixe policromático passa por um interferômetro de Michelson, depois atravessa a amostra e chega a um detetor. Durante a medição, um dos espelhos do interferômetro é movimentado. O equipamento mede, dessa forma, a intensidade total (simultaneamente de todos comprimentos de onda) em função da posição do espelho móvel. Através do método de Transformada Rápida de Fourier, obtém-se a curva da Intensidade da luz transmitida pelo filme em função do comprimento de onda.

Um exemplo típico desta medida em filme de a-Ge:H é mostrado na **Figura 4.4**. No intervalo medido o material é transparente, exceto em algumas regiões do espectro, nas quais aparecem bandas de absorção correspondentes a vibrações Ge-H.

O estudo dessas bandas fornece informações estruturais do filme (como presença de *voids* no material), quantidade de hidrogênio ligado, tipos de ligações Ge-H formadas.

4.2b - Análise de dados

A partir da curva de transmitância no Infravermelho, calculamos o coeficiente de absorção relativo às bandas de absorção Ge-H.

Primeiramente fazemos uma ‘simulação’ do espectro de transmitância S utilizando-nos da equação:

$$S = \frac{1}{P_1 - P_2 \sin(P_3\omega - P_4)} + P_5\omega + P_6 \quad (3)$$

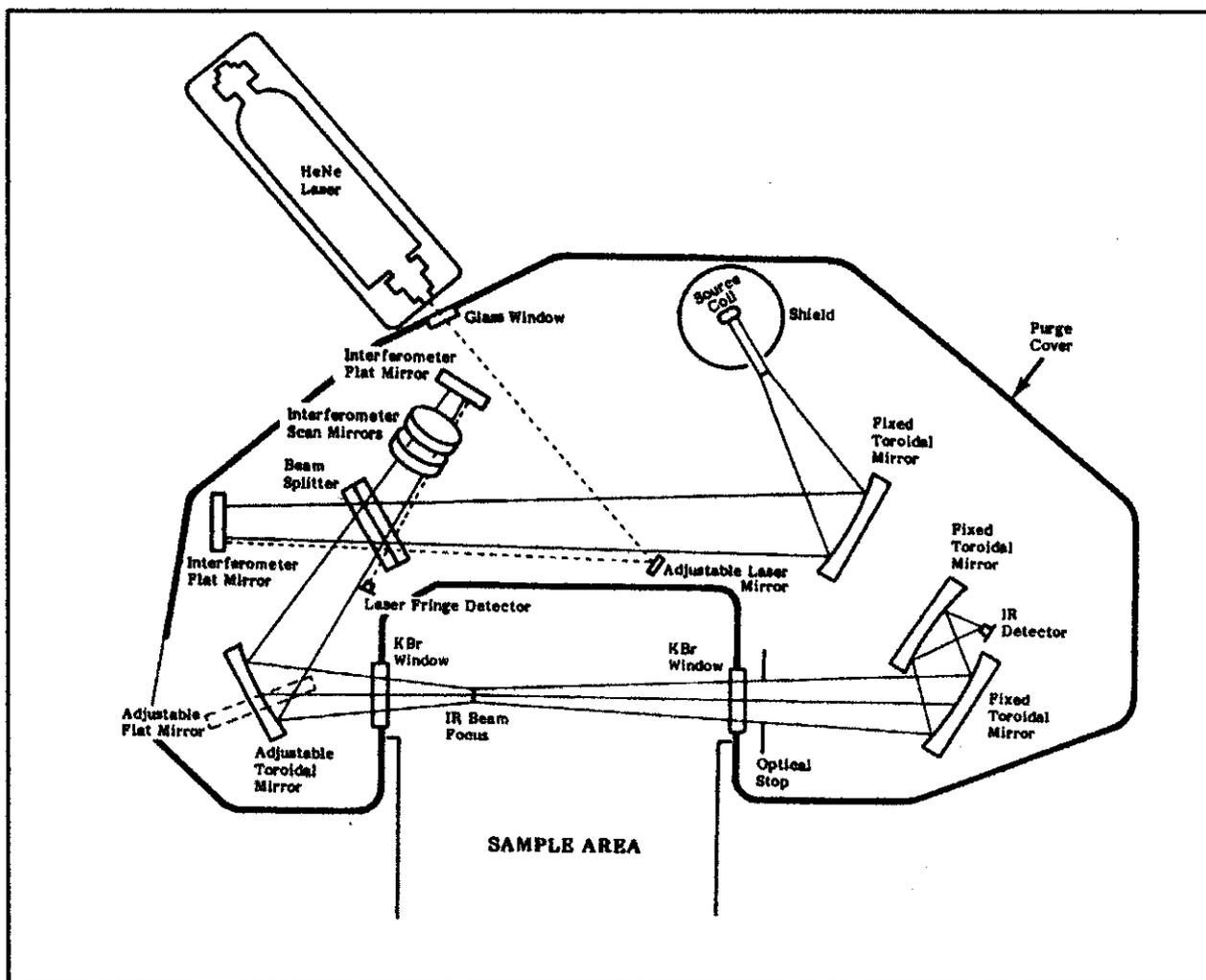


Figura 4.3 - Esquema de um espectrofotômetro FTIR típico.

O primeiro termo da Equação - 3 é a fórmula de Swanepoel [1], deduzida para a transmitância de filmes que, por hipótese, são homogêneos para o caso em que o filme é transparente. Os filmes amorfos podem apresentar inomogeneidades de forma que a equação de reta, envolvendo P_5 e P_6 , é adicionada para levar isto em conta. A Figura 4.4 mostra a simulação do espectro de transmitância

$$r(\omega) = \frac{T(\omega)}{S(\omega)} \quad (4)$$

Teremos, com boa aproximação, que o valor de α para uma dada banda pode ser

obtido pela expressão:

$$r(\omega) = e^{-\alpha(\omega)d} \quad (\text{'d' é a espessura do filme}) \quad (5)$$

A **Figura 4.5** - mostra as bandas de absorção Ge-H de um filme de a-Ge:H crescido por *rf-sputtering*. Nesta figura podemos observar o pico *bending*, que não é encontrado em nossas amostras.

A quantidade de hidrogênio ligado nos filmes é calculada a partir da integração da banda *wagging* em 565 cm^{-1} :

$$N_H = A_w \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (6)$$

Sendo a constante de calibração A_w igual a $1.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ [4], medida por técnicas de reação nuclear em filmes de a-Ge:H.

4.2c - Bandas de absorção

Os modos vibracionais Ge-H são visualizados na **Figura 4.6**. A banda *wagging*, em 565 cm^{-1} é relativa à vibração Ge-H do tipo balançar, ou seja, o ângulo da ligação varia e o comprimento da ligação permanece fixo. Em 820 cm^{-1} , vemos a banda *bending*, que é devida à vibração do Ge-H₂ com movimento de 'tesoura'. A banda *stretching*, que em geral pode ser deconvoluída em duas outras bandas, se situa entre 1870 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} está relacionada com vibrações em que o comprimento da ligação varia. A primeira dessas bandas *stretching*, localizada em torno de 1870 cm^{-1} está relacionada com a vibração *stretching* do mono-hidreto Ge-H, onde o hidrogênio está dentro de uma monovacância. A segunda banda *stretching*, entre 1970 e 2000 cm^{-1} , é associada a duas causas [5]:

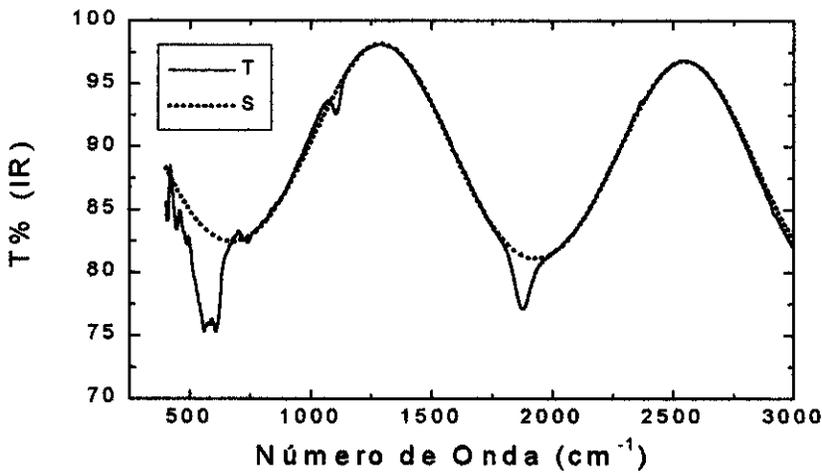


Figura 4.4 - Espectro de Transmitância T e curva Simulada S de um filme de a-Ge:H. Observa-se a absorção *wagging* em 565 cm^{-1} e *stretching* em 1870 cm^{-1} . Nossos filmes não apresentaram a banda *bending* Ge=H₂ em 820 cm^{-1} e nem a absorção *stretching* da ligação Ge-O ($\sim 840 \text{ cm}^{-1}$).

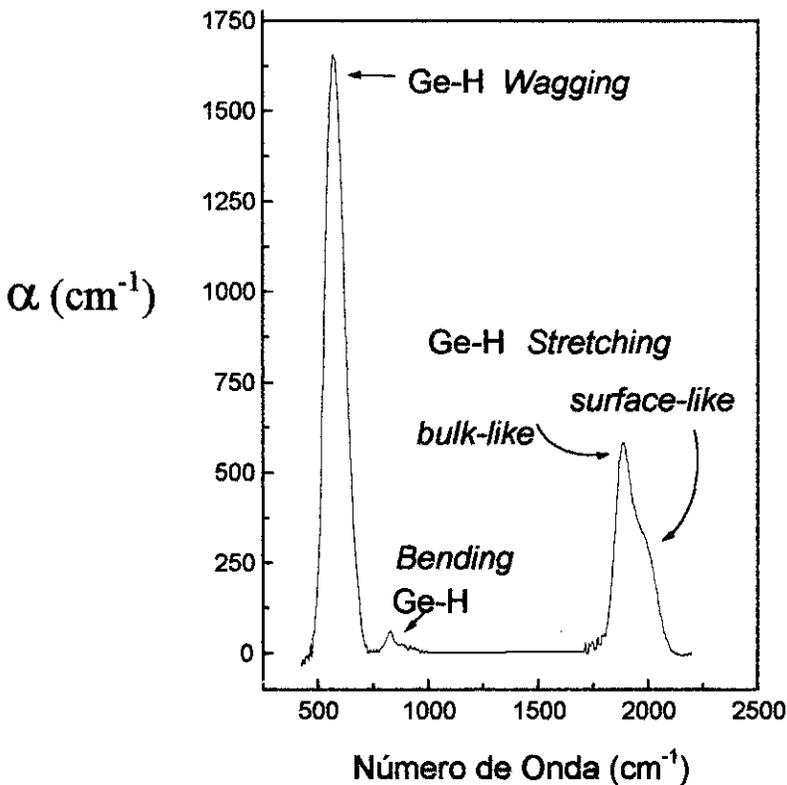


Figura 4.5 - Curva de absorção de Infravermelho de um filme de a-Ge:H crescido por *rf-sputtering*. Esta amostra apresenta o pico *bending* em 820 cm^{-1} , associado a Ge=H₂.

1) vibração *stretching* de di-hidretos (Ge-H_2); neste caso espera-se que o espectro também contenha a banda *bending* em 820 cm^{-1} , a qual também está associada à vibração de di-hidretos Ge=H_2 .

2) vibração de mono-hidreto (Ge-H) em que o átomo de hidrogênio está na superfície de um grande *void* (consideravelmente maior que uma monovacância). A constante diéletrica é diferente no *bulk* e na superfície de *voids*. Essa diferença resulta em diferentes frequências de vibração *stretching* do mono-hidreto em cada um desses dois ambientes. Por esta razão, a banda *stretching* de maior energia é conhecida como *surface-like*, enquanto que a de menor energia recebe a denominação de *bulk-like*.

A banda tipo *surface-like* é identificada com materiais de estrutura pouco densa. A presença de Ge=H_2 é associada empiricamente a materiais de estrutura colunar. Desta forma, define-se parâmetro de microestrutura M como sendo a razão da áreas:

$$M = \frac{A_{\text{SURF}}}{A_{\text{SURF}} + A_{\text{BULK}}} \quad (7)$$

Sendo A_{SURF} a área do pico *surface-like* (1970 cm^{-1}) e A_{BULK} é a área do pico *bulk-like* (1870 cm^{-1}). A Figura 4.7 mostra as áreas destes picos.

Conforme foi visto na Figura 4.6, pode-se Ter vibrações Ge-H_3 . Segundo Cardona [5] a sua presença implica em um *shift* do pico *bending* para mais altas energias ($\sim 15 \text{ cm}^{-1}$). Nas nossas amostras, a vibração *bending* não foi observada sugerindo que , se tivermos Ge-H_3 (bem como Ge-H_2) em nossos filmes, o temos em quantidades abaixo do limite de detecção do Infravermelho.

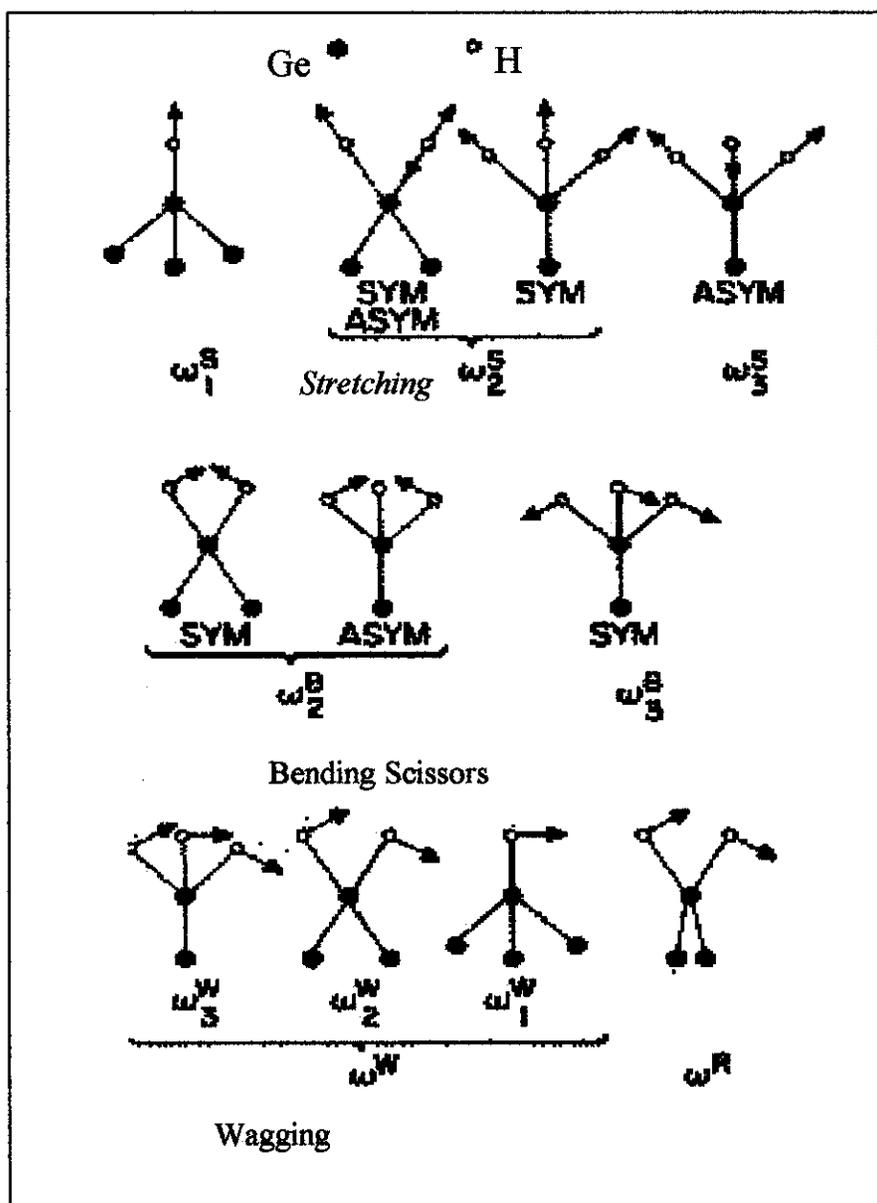


Figura 4.6 – Visualização dos modos vibracionais de Ge-H₁, Ge-H₂ e Ge-H₃, ativos no Infravermelho. Nota-se as vibrações a) *stretching*, em que há variação do comprimento da ligação, b) *wagging*, correspondendo à vibrações em que o ângulo da ligação varia e c) *bending*, correspondendo ao movimento de ‘tesoura’.

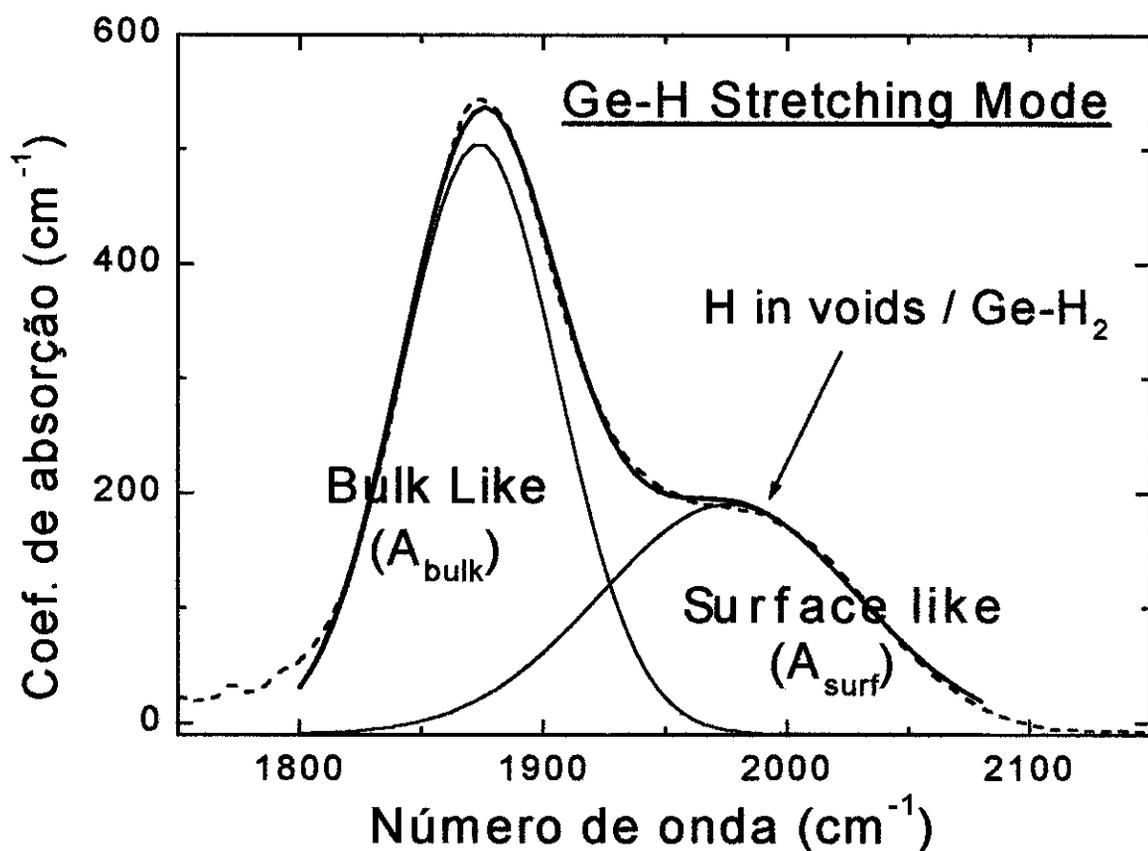


Figura 4.7 - Visualização dos picos de absorção *stretching* 'bulk-like' e o 'surface like' para a-Ge:H. A curva tracejada representa o resultado experimental e as curvas cheias representam a simulação.

4.3 - Espectroscopia de Deflexão Foto-térmica

4.3a – Medição

Conforme já foi dito na seção 4.1b, a medida de transmitância sofre efeitos de espalhamento por inhomogeneidades do filme, fornecendo resultados pouco confiáveis de baixos valores do coeficiente de absorção, obtidos na região em que o filme é quase transparente. A Espectroscopia de Deflexão Foto-térmica — PDS (*Photothermal Deflection Spectroscopy*) — tem como atrativos a alta sensibilidade para medir baixas absorções, por ser pouco influenciada por efeitos de espalhamento. Desta forma, o principal interesse em analisarmos nossas amostras de a-Ge:H por PDS, está na obtenção do coeficiente de absorção das amostras na região em que esse valor é pequeno ($\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Esta medida foi realizada na região entre 900 nm e 2500 nm.

Uma ilustração do sistema de PDS utilizado neste trabalho é vista na **Figura 4.8**. O filme é colocado dentro de uma cubeta com janelas de vidro, contendo o líquido CCl_4 . A superfície da amostra é iluminada frontalmente por um feixe Z de luz monocromática.

Um feixe X de laser He-Ne passa rente e paralelo à superfície da amostra. O feixe Z, proveniente de uma lâmpada, é monocromatizado por uma grade de difração e atravessa um *chopper* de frequência ν . Este feixe, monocromático e pulsado, penetra o meio 0 — CCl_4 — não absorvente e com um índice de refração que varia muito com a temperatura (dn_0/dT grande); a luz atravessa, em seguida, o meio absorvente 1 — filme de a-Ge:H — e depois, se propaga para o meio transparente 2 — substrato de vidro *corning glass*. Parte da energia térmica dissipada no meio 1 difundir-se-á de volta para o meio 0, criando neste um gradiente de temperatura, o qual produz um gradiente do índice de refração. O feixe X de laser, que passa rente à superfície da amostra, deflete-se periodicamente (com a mesma frequência ω) por causa da variação, também periódica, do índice de refração do meio 0 em contato com o filme. O ângulo de deflexão $\Delta\phi$ do laser (em relação à sua direção original) é proporcional à energia absorvida pelo filme. Quanto mais luz absorvida pelo meio 1, maior será a deflexão do feixe X. Este ângulo de deflexão é medido por um fotodiodo detetor de posição que transforma o ângulo $\Delta\phi$ em um sinal de tensão elétrica, medida pelo *Lock-in*.

4.3 b - Análise de dados

Pelo fato de a intensidade de luz que chega à superfície da amostra variar com λ (pois a intensidade da lâmpada e a eficiência da grade de difração não são constantes), devemos normalizar o espectro da amostra para levar em conta estas variações. Isto é feito medindo-se o espectro de um corpo negro (pedaço de cartolina preta). Portanto, dividindo-se o espectro de PDS do filme (**Fig.4.9a**) pelo espectro de PDS (PDS_{Scn}) do corpo negro (**Fig.4.9b**), obtém-se o espectro normalizado (PDS_{norm}) do filme (**Fig.4.9c**) Este último espectro é proporcional à Absorbância do filme [6]:

$$\text{PDS}_{\text{norm}}(\lambda) = \frac{\text{PDS}_{\text{film}}(\lambda)}{\text{PDS}_{\text{Scn}}(\lambda)} = \text{cte} \times \text{Abs.}(\lambda) \quad (8)$$

Temos que 'cte' é a constante de proporcionalidade.

Como:

$$A + T + R = 1 \quad (9)$$

Sendo A, T e R a absorvância, transmitância e refletância respectivamente,

Lembrando que, em primeira aproximação:

$$T = e^{-\alpha d} \quad (10)$$

Desprezando-se a refletância, isto é, colocando-se $R=0$ na equação (9):

$$\alpha(\lambda) = -\frac{\ln\left\{1 - \left[\text{PDS}_{\text{norm}}(\lambda) / \text{cte}\right]\right\}}{d} \quad (11)$$

Graficando-se juntamente o coeficiente de absorção obtido por espectroscopia de 'visível' e por PDS, podemos encontrar o valor da constante 'cte' de calibração. Devemos fazer tentativas com diferentes valores de 'cte' de forma a 'casar' o α medido por PDS com aquele obtido por 'visível'. Este procedimento é conhecido como 'casamento de visível e PDS', exemplificado na **Figura 4.9d**.

4.3c - Energia de Urbach e alfa07

Temos, na **Figura 4.9** três regimes de transições ópticas que mais contribuem para o coeficiente de absorção:

1) A região de alta absorção corresponde principalmente a transições entre estados estendidos da banda de valência para estados estendidos da banda de condução.

2) A região linear (em gráfico logaritmo) da curva de absorção é devida à transições entre os estados localizados (estados de cauda) e estados estendidos. Temos as duas possibilidades:

a) estado estendido da banda de valência para cauda da banda de condução;

b) estado de cauda da banda de valência para estado estendido da banda de condução;

3) Para menores energias do foton, temos maior contribuição das transições entre estados de defeitos, no meio do *gap*, para os estados estendidos da banda de condução.

A região linear '2' segue uma função do tipo [7]

$$\alpha = \alpha_0 \exp(E/E_0) \quad (12)$$

Sendo o parâmetro E_0 , conhecido como Energia de Urbach. Vemos que quanto maior a densidade de estados localizados no material, maior será a absorção das transições do tipo '2' (entre bandas e caudas), e a curva de absorção terá uma inclinação menor. Quanto menos abrupta, maior o valor do parâmetro E_0 . Como já foi comentado, os estados localizados aparecem como consequência da desordem do material, ligações distorcidas e fracas, além de inomogeneidades, como *voids*. Portanto, quanto menor a energia de Urbach, menor a desordem do material. Os filmes com melhores propriedades óptico-eletrônicas reportados na literatura [8,9,10,11] apresentam um valor de cauda de Urbach em torno de 50 meV.

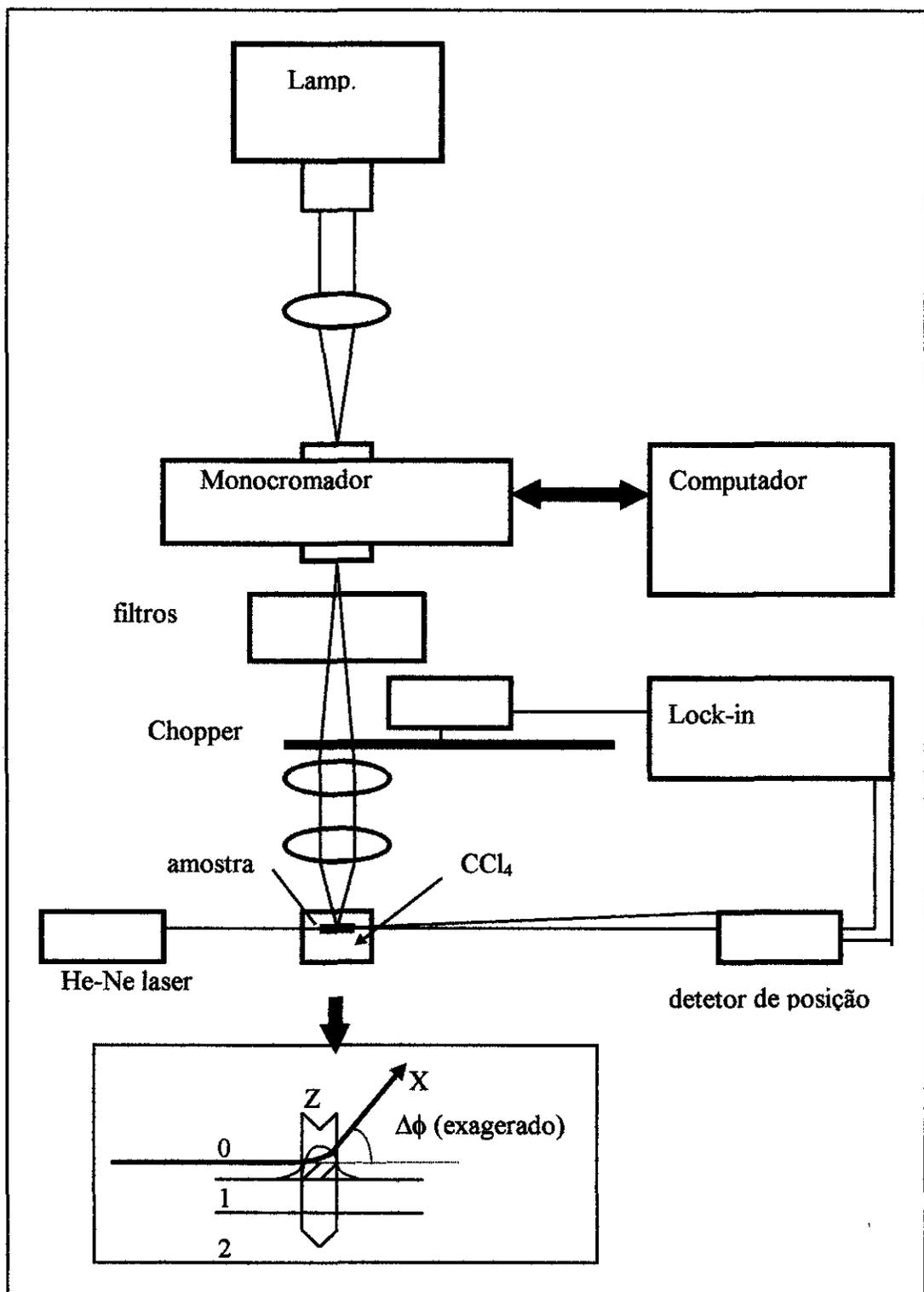


Figura 4.8 - Sistema de PDS.

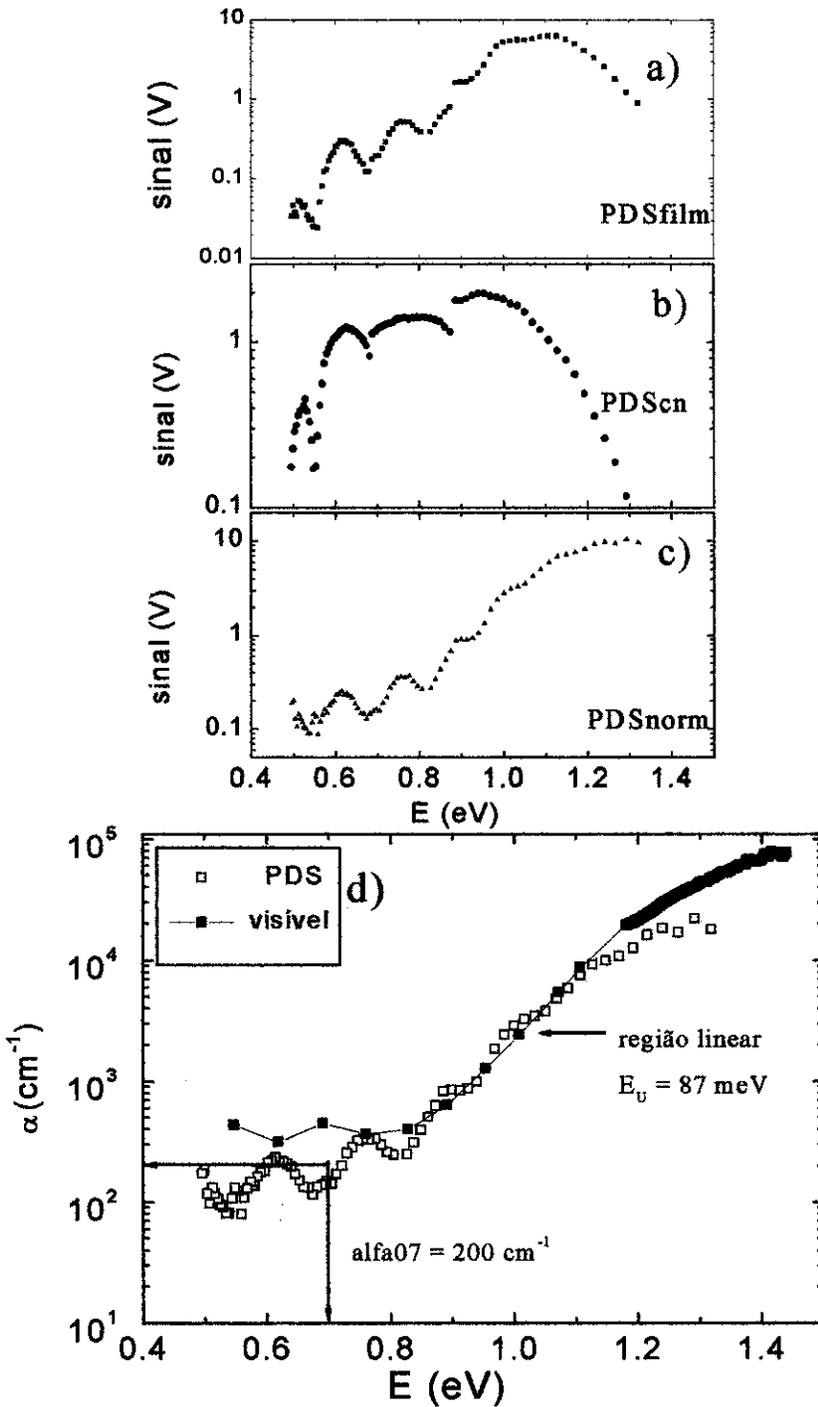


Figura 4.9 - Tratamento de dados de PDS: a) medida de PDS do filme (PDSfilm); b) medida do corpo negro (PDSscn); c) PDSnorm; d) casamento entre a curva de absorção de 'visível' e de PDS - obtenção da Energia de Urbach E_U e do α_{07} .

A região de transições tipo 3, é correspondente à densidade de estados de defeitos do material. Não há procedimento padrão para determinação da densidade de defeitos a partir da absorção sub-*gap* do material. Uma das formas de se estimar essa densidade de estados é através da constante de calibração [12]:

$$n_s = 9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \times \alpha(0.7 \text{ eV}) \text{ cm}^{-1} \quad (13)$$

Desta forma, a absorção sub gap em 0.7 eV, que chamamos de alfa07, foi usada como parâmetro para estudo da densidade de defeitos do material. As melhores amostras reportadas na literatura apresentam alfa07 variando de 8 cm⁻¹ a 20 cm⁻¹ [8,9,10,11], correspondendo à uma densidade mínima de defeitos de 5x10¹⁶ cm⁻³.

Referências

- [1] - R. Swanepoel, *J. Phys. E*, 16,1214-1222 (1983).
- [2] - I. Chambouleyron, J. M. Martinez, A. C. Moretti, e M. Mulato, *Applied Optics*, Vol. 36, N.31, (1997).
- [3] - J. Tauc, R. Grigorovici e A. Ancu, *Physica Status Solida*, 15, 627 (1966).
- [4] - C. J. Fang, K. J. Gruntz, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond, G. Müller e S. Kalbitzer, *J. Non Cryst. Sol.*, 35 & 36 (1980) 255-260.
- [5] - M. Cardona, *Phys. Stat. Sol. (B)*, 118, 563 (1983).
- [6] - K. Driss-Khodja, A. Gheorghiu, e M. L. Theye, *Opt. Commun.*, Vol. 55, 3, p.169 (1985).
- [7] - H. Fritzsche, *Amorphous Silicon and Related Materials*, World Scientific Publishing, Company, pp. 329-363 (1988).
- [8] - W. A. Turner, S. J. Jones, D. Pang, B. F. Bateman, J. H. Chen, Y. M. Li, F. C. Marques, A. E. Wetsel, P. Wickboldt, W. Paul, J. Bodart, R. E. Norberg, I. Elzawawi e M. L. Theye, *J. Appl. Phys.*, 67, 7430 (1990).
- [9] - I. Chambouleyron, C. F. Graeff, A. R. Zanatta, F. Fajardo, M. Mulato, R. Campomanes, D. Comedi, and F. C. Marques, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 192, 241 (1995).
- [10] - L. Zanzig, W. Beyer e H. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* 67 (11), 1567 (1995).
- [11] - T. Drusedau e B. Schröder, *J. Appl. Phys.*, 75 (6), 2864 (1994). [12] - C. F. O. Graeff, M. Stutzmann e K. Eberhardt, *Phil. Mag. B* 69, 387 (1994).

5.1 - Influência da Taxa de Deposição

5.1a – Deposição das amostras

Neste estudo, o primeiro parâmetro que variamos foi a corrente do canhão de *sputtering* I_{sp} : variando-se esta corrente, varia-se a quantidade de átomos arrancados do alvo e, conseqüentemente, mudamos a taxa de deposição R dos filmes (claramente, isso ocorrerá desde que a energia do feixe de *sputtering* seja suficiente para arrancar átomos do alvo). As três amostras que compõem esta mini-série, apresentadas na **Tabela 3.1**, são #9 ($I_{sp} = 22.5$ mA), #4 ($I_{sp} = 45$ mA) e #8 ($I_{sp} = 90$ mA). O hidrogênio (juntamente com pequena quantidade de argônio), foi introduzido pela entrada do canhão de *assisting*. É importante ressaltar que nesses experimentos o canhão de *assisting* não foi ligado, embora tivéssemos um fluxo de gás passando por ele. O motivo pelo qual se introduziu esses gases pelo *assisting* foi o de manter constante as pressões parciais na câmara em relação à primeira série estudada, que foi aquela em que aplicamos bombardeamento assistido na amostra.

Pelo canhão de *sputtering* aplicou-se um fluxo de 2 sccm (*standart cubic centimeters per minute*) de Ar, cujo feixe foi acelerado pela tensão constante de 1000 V.

O segundo parâmetro que variamos foi a energia do feixe de *sputtering*. Quanto maior a energia das partículas desse feixe, mais átomos do alvo ganharão energia suficiente para escapar da superfície do mesmo. Assim, a taxa de *sputtering* do alvo aumenta com o acréscimo de energia do feixe de *sputtering*. A amostra #11 apresenta uma redução de um fator dois no valor da tensão do canhão da amostra #4, conforme foi mostrado na **Tabela 3.1**.

5.1.a – Resultados e discussão

Na **Figura 5.1** vemos que a taxa de deposição dos filmes depende linearmente de I_{sp} e variou um fator quatro nesta série. A taxa de deposição foi obtida dividindo-se o valor da espessura da amostra pelo tempo de deposição. A espessura é calculada com a aplicação do método de Swanepoel à transmitância no “visível” (**seção 4.1b**). Os resultados dessa série são mostrados na **Tabela 5.1**.

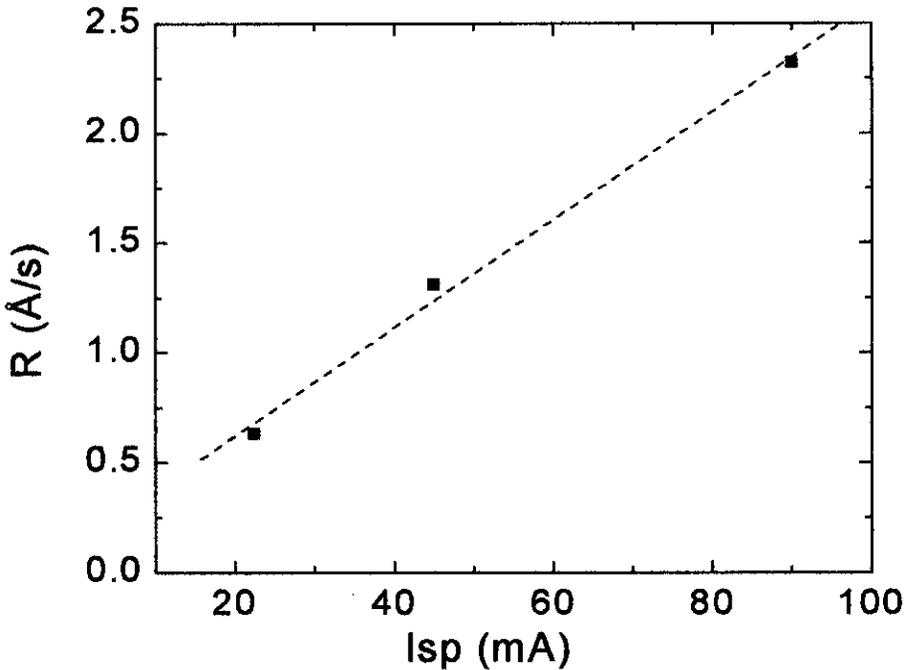


Figura 5.1- variação da taxa de deposição em função da corrente I_{sp} do canhão de sputtering.

#	I_{sp} (mA)	$R(\text{Å})$	H%	no	E04 (eV)	E_{TAUC} (eV)	E_U (meV)	α_{07} (cm^{-1})
9	22.5	0.63 ± 0.03	3.6 ± 0.7	4.11 ± 0.05	1.11 ± 0.02	1.00 ± 0.02	96 ± 8	290 ± 30
4	45	1.31 ± 0.07	4.4 ± 0.9	4.11 ± 0.05	1.12 ± 0.02	1.00 ± 0.02	87 ± 8	200 ± 30
8	90	2.32 ± 0.12	4.3 ± 0.9	4.10 ± 0.05	1.12 ± 0.02	1.01 ± 0.02	96 ± 8	190 ± 30

Tabela 5.1 - resultados da variação da taxa de deposição (R) como consequência da variação de I_{sp} . Temos indicação da hidrogenação (H%), parâmetros ópticos (gap E04 e de Tauc), energia de Urbach (E_U) e alfa07 dos filmes.

Os demais parâmetros de deposição foram mantidos constantes. Na **Tabela 5.2** encontramos os dados medidos dessas amostras em que variamos a energia do canhão de *sputtering*.

#	V _{sp} (V)	R (Å/s)	H%	n _o	E ₀₄ (eV)	E _{TAUC} (eV)	E _{URBA} (meV)	α ₀₇ (cm ⁻¹)
11	500	0.72±0.04	3.7±0.7	4.16±0.05	1.140±0.02	1.03±0.02	94±8	190±30
4	1000	1.31±0.07	4.5± 0.9	4.11±0.05	1.12±0.02	1.00±0.02	87±8	200±30

Tabela 5.2 - estudo da influência da energia do feixe V_{SP} de *sputtering* nas propriedades dos filmes.

Os resultados das **Tabelas 5.1 e 5.2** mostram que as propriedades dos nossos filmes de a-Ge:H não dependem da taxa de deposição. O estudos de a-Ge que antecederam as pesquisas em materiais amorfos hidrogenados mostram que a diminuição da taxa de deposição gera diminuição da absorção residual abaixo de valor da *gap* (associada com desordem) e maior compactação [1], aproximando a amostra do material ‘amorfo ideal’. Devemos lembrar, entretanto, que estes trabalhos foram realizados pelo método de evaporação que, em geral, apresenta taxas de deposições elevadas (5Å/s - 100 Å/s). Além do mais, os átomos do vapor de Ge possuem apenas energia térmica (da ordem de kT, que é inferior a 0.1 eV), bem menor que as energias envolvidas no caso de *sputtering*, conforme discutiremos a seguir.

Segundo Drusedau [2], resultados de filmes otimizados de a-Ge:H crescidos por *dc-magnetron sputtering* mostram que reduzindo-se a potência *dc*, o que corresponde principalmente à redução da taxa de deposição, obtêm-se amostras com melhores propriedades (energia de Urbach, densidade de defeitos, *gap*). A justificativa dada para esta melhora é a de que quanto maior o tempo que o átomo depositado de Ge tem para se mover sobre a superfície do filme, maior a probabilidade de que ele encontre um sítio mais favorável energeticamente e, conseqüentemente, menor é a desordem do material depositado. Este tipo de modelo assume que o átomo de Ge pode se mover enquanto está na superfície do filme, porém quando ele faz parte do *bulk* (camadas mais profundas), tem pouca mobilidade, estando quase fixo num determinado sítio.

Este modelo parece ser incompleto para o nosso caso: na técnica de *sputtering*, os átomos de Ge chegam à superfície com energia suficiente para serem implantados no filme, penetrando algumas monocamadas. A implantação fornece mobilidade para os átomos das monocamadas mais próximas da superfície, através de transferência de *momentum*. No nosso caso, simulações com o programa TRIM [3] mostram que temos energia média dos átomos de germânio em torno de 10 eV.

Desta forma, quanto maior a taxa de deposição, maior é a quantidade de energia trazida à superfície e às camadas mais externas pelos átomos que se depositam. Baseados nos resultados das Tabelas 5.1 e 5.2, uma provável justificativa para o fato de não haver modificação dos filmes por mudança de R, seria a de que quando aumentamos a taxa de deposição, aumentamos proporcionalmente o fluxo de energia (cinética) que incide sobre a superfície da amostra. Assim, cada átomo de Ge que se deposita traz consigo uma determinada 'mobilidade' na forma de energia cinética (10 eV). Portanto, ao contrário do modelo de Drusedau, as deposições por *Ion Beam Sputtering* não devem depender da taxa de deposição (no intervalo estudado).

Uma questão bastante importante a ser discutida é a forma de incorporação de hidrogênio em nossos filmes. Conforme foi dito, nesta série (e também na série em que estudamos o efeito da temperatura de deposição) o hidrogênio molecular (H_2) foi introduzido na câmara via canhão de *assisting*, o qual foi mantido desligado. Sabe-se que somente o hidrogênio atômico se liga na superfície do filme. A razão disto é que a energia de ligação desta molécula de H_2 é muito alta [4], sendo por isso pouco reativa. Dessa forma, parece inconsistente o fato de que nossos filmes foram hidrogenados por efeito de contato da sua superfície com um atmosfera 'inerte' de hidrogênio molecular. Uma provável justificativa para explicar o mecanismo de hidrogenação, seria a de que parte do hidrogênio molecular da câmara consegue se difundir para o interior do canhão de *sputtering*. Assim, o feixe de *sputtering* seria composto de uma mistura de hidrogênio (não intencional) e argônio. Esse efeito de difusão de gases para o canhão foi reportado num dos primeiros trabalhos de *Dual Ion Beam Deposition* [5], no qual se diz que tal difusão pode ser minimizada com o aumento da velocidade de bombeamento dos gases da câmara. No nosso caso, a molécula de hidrogênio H_2^+ , proveniente do canhão de *sputtering* pode refletir ou ser incorporado na parte externa do alvo. A reflexão provoca a quebra da molécula, e parte dos átomos neutros de H devem colidir com a superfície do filme, sendo assim incorporados. O hidrogênio que se incorpora no alvo,

quebra como consequência do impacto e pode se ligar com átomos de germânio do alvo, os quais ao serem arrancado por *sputtering*, poderiam levar junto este hidrogênio ligado para a superfície do filme. Esses mecanismos, descritos acima, podem ser responsáveis pela hidrogenação dos filmes desta série.

5.2 - Influência da hidrogenação

5.2a – Deposição das amostras

Na série anterior, o hidrogênio foi introduzido na câmara via canhão de *assisting*, enquanto que pelo canhão de *sputtering* injetava-se apenas gás argônio. Nesta etapa do trabalho, o gás hidrogênio foi introduzido juntamente com o argônio pelo canhão de *sputtering* e não mais se injetou gases pelo canhão de *assisting*.

No conjunto de amostras #10, #12, #13, #14, #15 e #25, o fluxo de argônio foi mantido constante — 2sccm — e o de hidrogênio variou de 0 sccm até 8 sccm. Dentro do canhão, os elétrons emitidos pelo catodo ionizam tanto átomos de Ar como moléculas de H.

5.2b - Resultados e discussão

Quanto maior a quantidade de hidrogênio no interior do canhão, maior será a quantidade de hidrogênio ionizado a fazer parte do feixe emitido pelo canhão de *sputtering*. Como a corrente do feixe de *sputtering* foi mantida constante (em 45 mA), quanto maior a quantidade de hidrogênio no feixe, menor a quantidade de argônio. Com a diminuição da corrente de íons de argônio, haverá uma diminuição da taxa de *sputtering* do alvo. Isto se deve ao fato de que o hidrogênio do feixe não realiza *sputtering* do alvo porque sua massa é muito menor que a do germânio. Com a diminuição da taxa de *sputtering* do alvo, deverá haver uma redução da taxa de deposição da amostra. A comprovação disto é vista na **Figura 5.2a**, na qual vemos a variação da taxa de deposição em função da razão entre os fluxos de hidrogênio e argônio.

Pela **Figura 5.2b** observamos que quanto maior a quantidade de hidrogênio injetado na câmara, maior é a quantidade percentual de hidrogênio H% que se liga no filme. O aumento do fluxo de hidrogênio resulta num aumento da pressão parcial desse gás na câmara e também num aumento da quantidade de íons de hidrogênio no feixe de *sputtering* (como discutido antes).

Vemos, então, que a variação de ϕ_H/ϕ_{Ar} resulta na modificação simultânea de

duas propriedades fundamentais dos filmes: a taxa de deposição e a quantidade de hidrogênio ligado. Baseados nos resultados da série em que se estudou o efeito da taxa de deposição, vimos que este é um parâmetro que exerce pouca influência nas propriedades dos filmes estudadas. Dessa forma, podemos dizer que as diferenças entre as propriedades das amostras da série que estamos estudando são consequência da variação de H%. Notamos também que a quantidade de H ligado aumenta proporcionalmente com a razão ϕ_H/ϕ_{Ar} . O aumento de ϕ_H corresponde a um aumento da pressão parcial de hidrogênio na câmara.

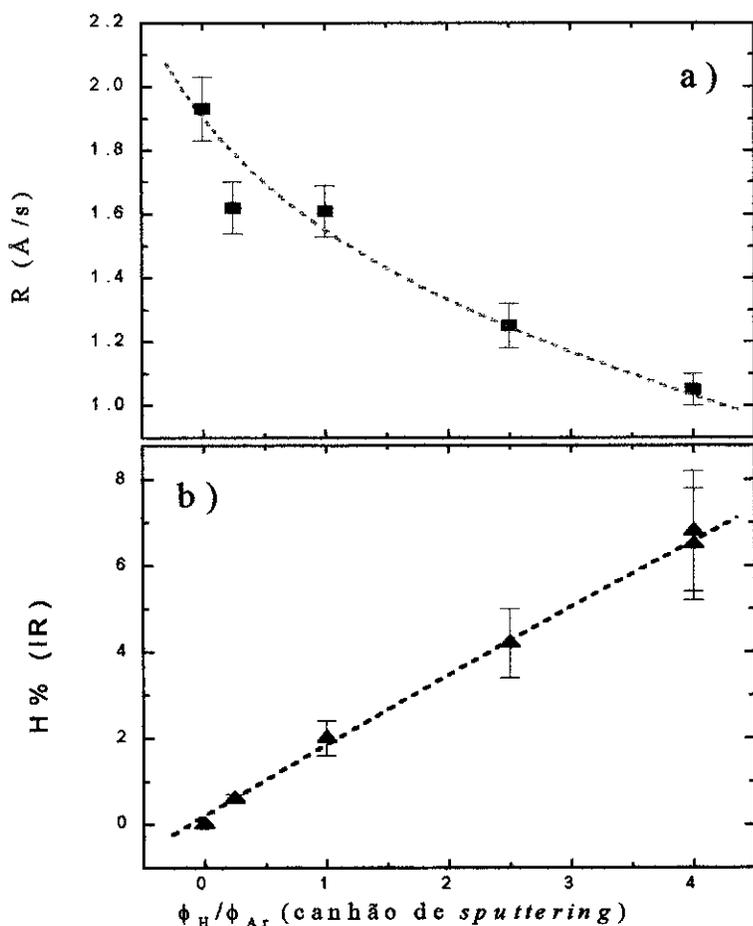


Figura 5.2 - a) variação da taxa de deposição (R) e b) variação da quantidade de hidrogênio ligado $H\%$ (medida de infravermelho) em função da razão os fluxos de hidrogênio e argônio.

Resultados de Moustakas [6] para filmes de a-Si:H crescidos por *rf-sputtering*, mostram uma saturação da quantidade de hidrogênio ligado no filme com o aumento da pressão. Nossos resultados, no intervalo estudado, não mostram essa saturação, o que sugere que é possível introduzir-se uma quantidade ainda maior de hidrogênio (acima de 6.5%) nessas condições de deposição em nossos filmes de a-Ge:H.

Na **Figura 5.3** temos a variação do índice de refração estático e do *gap* do material em função da quantidade de hidrogênio ligado na amostra.

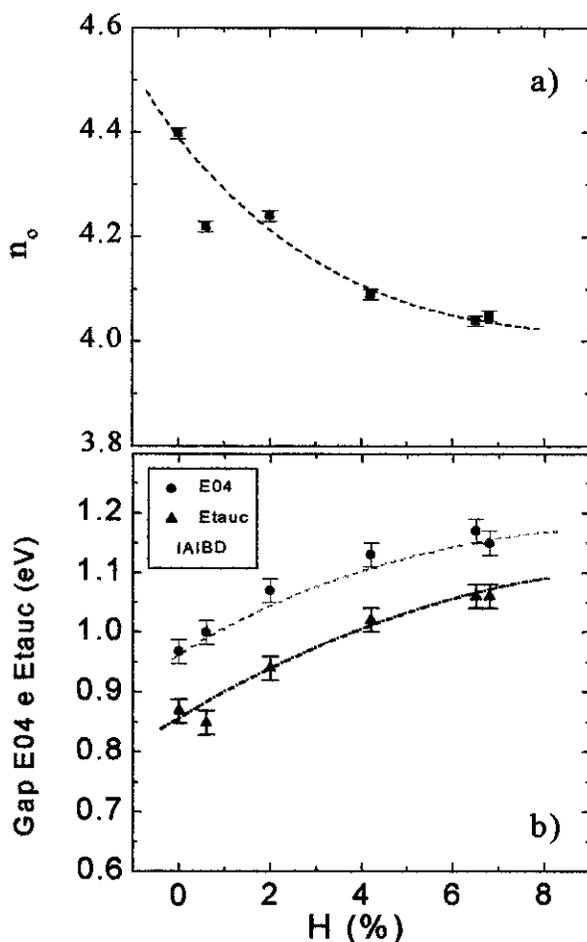


Figura 5.3 - a) variação do índice de refração n_0 e **b)** do valor do *gap* de Tauc $E_{\tau a u c}$ e *gap* E_{04} em função da quantidade de hidrogênio ligado (H%).

Na **Figura 5.3a**, vemos que há uma diminuição do índice de refração com o aumento da quantidade de hidrogênio ligado H%. Esta tendência também foi encontrada para filmes de a-Ge:H crescidos por *rf-sputtering* [7,8,9] e para *Ion Beam Sputtering* [10]. Ley [11] comenta que o aumento de H em amostras de a-Si:H resulta num material com baixa densidade e baixo índice de refração. Connell and Pawlik [7] verificaram o mesmo tipo de fenômeno para a-Ge:H. A introdução de hidrogênio na rede diminui a densidade eletrônica do material, reduzindo assim a constante dielétrica e o índice de refração na região em que o filme é transparente.

O aumento do *gap* do material com a introdução de hidrogênio na rede (**Figura 5.3b**), é consequência da remoção de estados localizados de cauda da banda de valência e condução [10]. O hidrogênio remove estados de cauda (ligações fracas Ge-Ge) e estados de defeitos (*dangling bonds*), transferindo estes estados para o interior das bandas de valência e condução. Este efeito foi ilustrado na **Figura 2.2**.

Tanto a energia de Urbach (**Figura 5.4a**) como a densidade de defeitos (**Figura 5.4b**) diminuem com o aumento de H%. Este resultado também é encontrado em filmes crescidos por *magnetron sputtering* [2]. O acréscimo da quantidade de hidrogênio reduz a quantidade de estados de cauda, quebrando ligações fracas Ge-Ge e formando ligações Ge-H. Como consequência, há uma diminuição do valor da energia de Urbach. Da mesma forma, o hidrogênio passiva ligações pendentes, reduzindo a densidade de estados de defeitos, a qual é inferida do valor do α_0 [12]. Observamos que, baseados no valor de α_0 , a densidade de defeitos dos nossos filmes diminuiu mais de uma ordem de grandeza, indo do filme não hidrogenado para o filme mais hidrogenado da série.

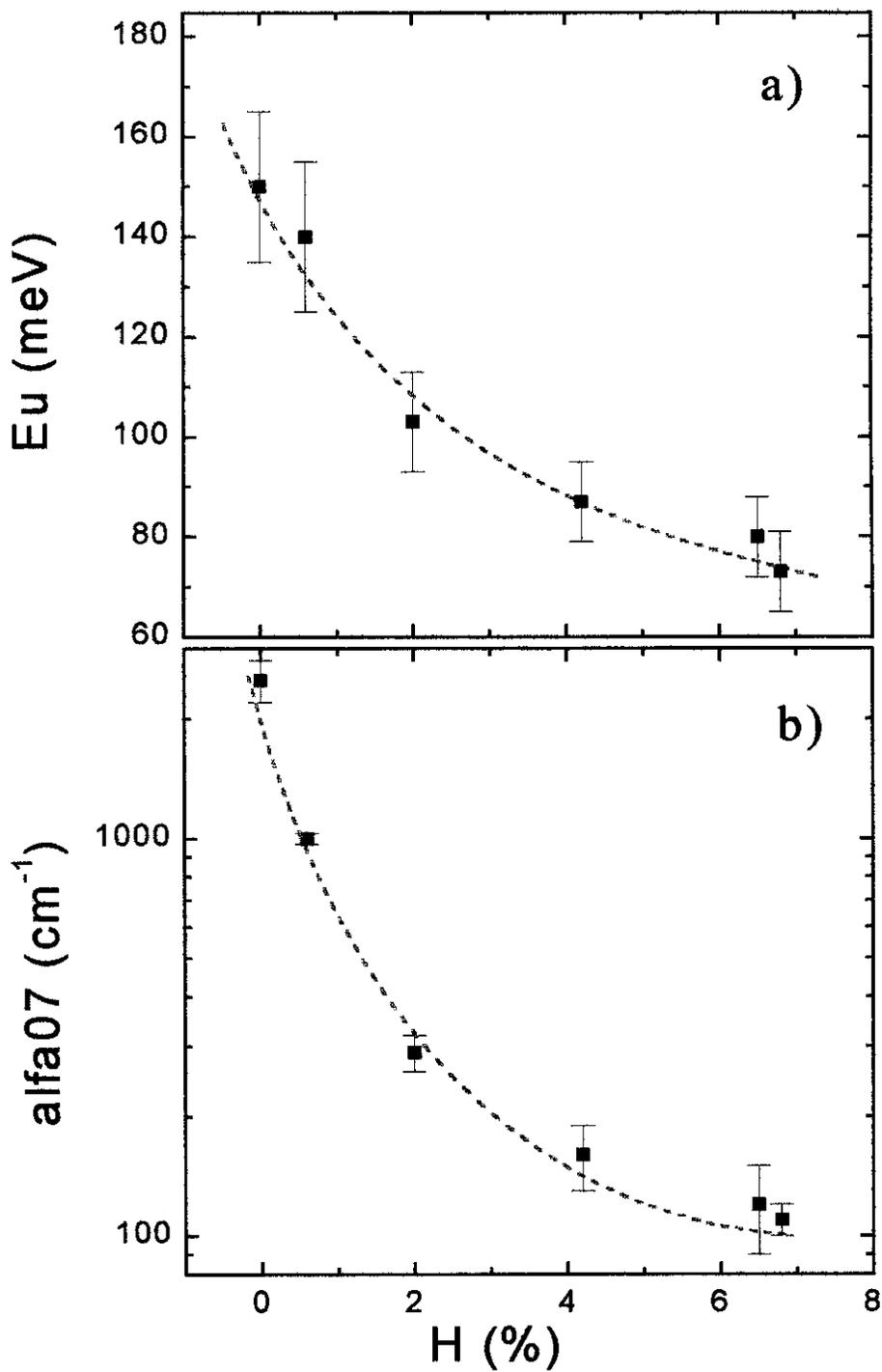


Figura 5.4 – a) variação da energia de Urbach (Eu) e **b)** alfa07 com a quantidade de hidrogênio ligado (H%).

5.3 - Variação da Temperatura do substrato

5.3a – Deposição das amostras

Nesta série estudamos o efeito da temperatura do substrato - T_s - nas propriedades de amostras não bombardeadas. As amostras correspondentes são #7 (temperatura ambiente - RT), #6 (200 °C), #4 (240 °C) e #5 (280 °C). Assim como na série em que variamos a taxa de deposição, nesta série o hidrogênio é introduzido através do canhão de *assisting*, o qual é mantido desligado. O processo de *sputtering* é realizado por um feixe de argônio emitido pelo canhão de *sputtering*.

5.3b – Resultados e discussão

Na **Figura 5.5** observamos a variação da quantidade de hidrogênio ligado na amostra com a mudança da temperatura do substrato. O aumento dessa temperatura propicia um aumento na difusão do hidrogênio do interior do filme para fora, pois o coeficiente de difusão do hidrogênio aumenta com a temperatura [4]. Como podemos notar, para temperaturas ao redor de 260 °C, quase todo o hidrogênio do filme é removido. À temperatura ambiente, o filme é desordenado e possui muitos defeitos em parte porque o hidrogênio não tem suficiente energia térmica para migrar durante a deposição. A altas energias, os filmes são muito defeituosos porque o hidrogênio se ‘move’ demais e acaba sendo liberado do filme [13].

O aumento da temperatura de deposição em filmes de a-Ge provoca uma maior compactação da rede. Isto é explicado em termos do aumento da mobilidade superficial dos *ad-atoms* de germânio [1,15]. O acréscimo na mobilidade permite que os *ad-atoms* procurem configurações mais estáveis da rede do material, formando um filme mais ordenado. Drusedau et. al. [2] mostrou que a diminuição da temperatura de deposição (para filmes obtidos por *magnetron sputtering*) forma um material menos denso e também justificou isso em termos da redução desta mobilidade superficial.

Imagens de Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM) de filmes de a-Ge:H crescidos por *glow discharge* anódico, revelam que uma amostra depositada a 150 °C

tem estrutura colunar, enquanto que a amostra depositada a 250 °C, nas mesmas condições, gera um filme mais homogêneo [14].

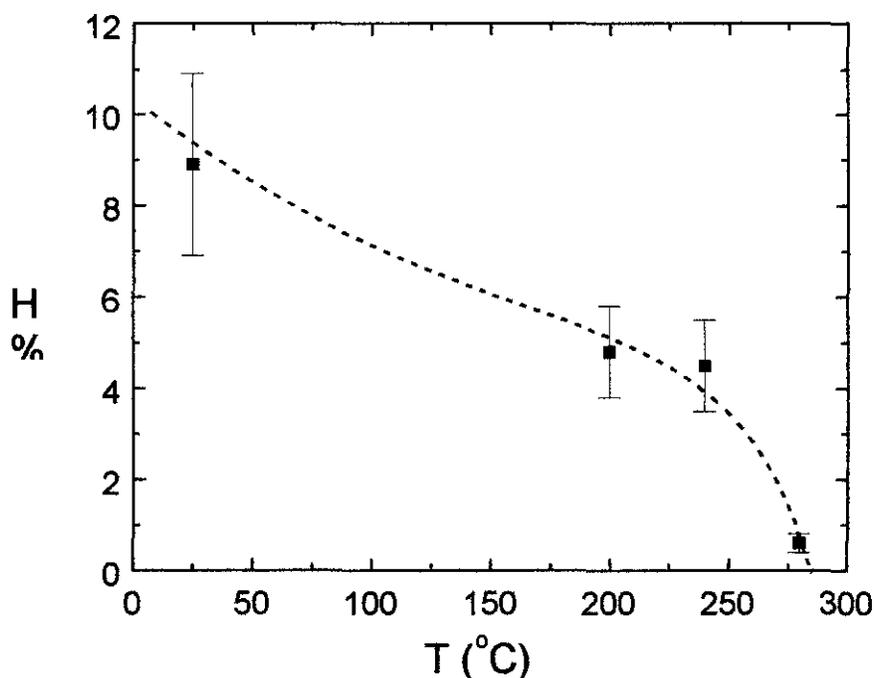


Figura 5.5 - variação da quantidade de hidrogênio ligado (H%) em função da temperatura de deposição.

As mudanças nas propriedades ópticas dos filmes são mostradas na **Figura 5.6**. A variação do valor do *gap* (E_{04} e de T_{auc}) do material, visto na **Figura 5.6b**, com o aumento da temperatura de deposição, dependerá de dois fatores: 1) da perda de hidrogênio, que tenderá a diminuir o *gap* e, por outro lado, 2) do aumento da compactação e diminuição da desordem do filme (maior mobilidade dos *ad-atoms*) que gera aumento do valor do *gap* [2].

Os resultados de Drusedau [2] mostram que o valor do *gap* varia muito pouco com a temperatura de deposição. Os nossos resultados mostram um aumento sutil do *gap* com T_s , comparando-se a amostra a temperatura ambiente com as demais em torno de 200 °C. Contrariamente, resultados de *rf-sputtering* de Mulato [8] mostram que o valor do *gap* (de T_{auc}) diminui com o aumento de T_s ; tal diminuição foi atribuída à perda do hidrogênio do filme. Vemos, assim, que dependendo das características do filme de a-Ge:H, o aumento da temperatura de deposição pode aumentar ou reduzir o

gap, dependendo da competição entre os efeitos de compactação da rede (redução do volume de *voids*) e de perda de hidrogênio. No nosso caso, o efeito de compactação parece superar discretamente a redução do conteúdo de hidrogênio ligado.

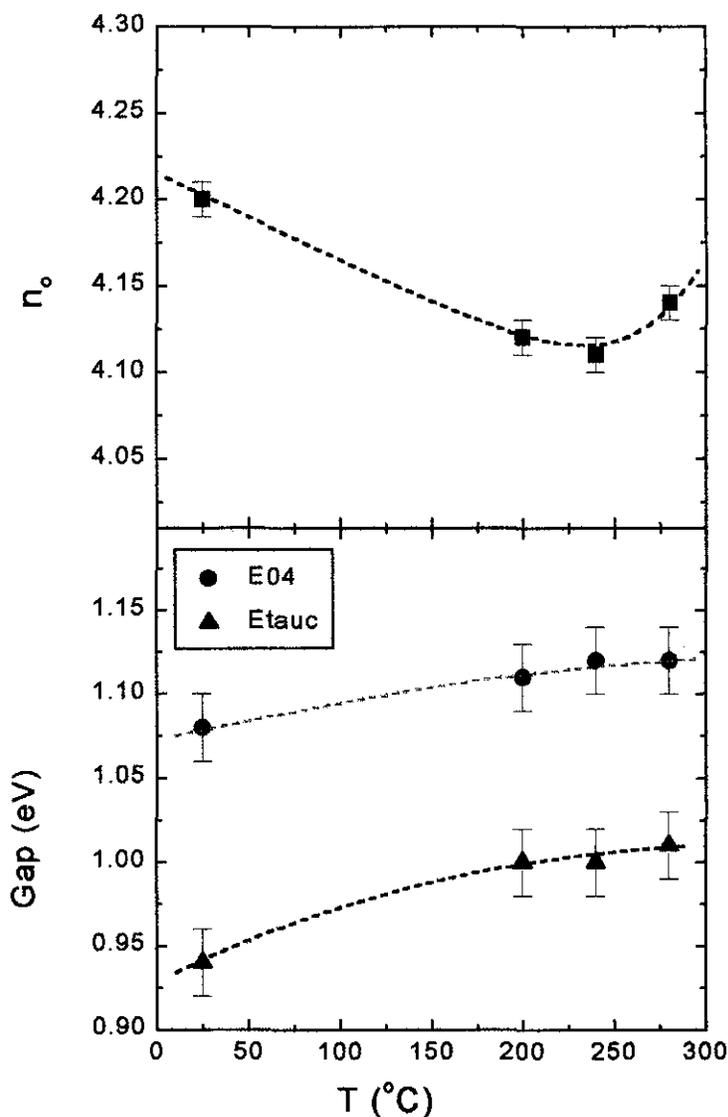


Figura 5.6 – a) variação do índice de refração n_o e **b)** do gap (E04 e deTauc) em função da temperatura do substrato.

O valor do índice de refração, visto na **Figura 5.6a** mostra uma diminuição com o aumento de Ts. Esse efeito também foi observado por Paul [1] no estudo de a-Ge crescido por *dc-sputtering*. Seus filmes são bastante compactos, não apresentando *voids* maiores que 7 Å. Paul sugere que a diminuição do índice de refração é consequência da compactação desses pequenos *voids* e do aumento da coordenação média da rede.

O comportamento do índice de refração no nosso caso, ainda não foi compreendido, havendo a necessidade de um novo estudo para melhor compreensão dos resultados.

Os resultados de espectroscopia de Infravermelho, mostrando a absorção *stretching bulk like* do material são mostrados na **Figura 5.7**. Vemos que com a diminuição de Ts, aproximando-nos da temperatura ambiente, temos um alargamento assimétrico do pico. Este efeito é um indicativo de pequena, mas não negligenciável, contribuição de modos *surface-like* em torno de 1970 cm^{-1} . Para maiores temperaturas, a mobilidade dos *ad-atoms* aumenta, diminuindo a desordem da rede.

Na **Figura 5.8** temos a variação de energia de Urbach e do parâmetro alfa07. Notamos que a amostra crescida à temperatura ambiente tem cerca do dobro de densidade de defeito que as demais, apesar de ter mais do que o dobro de hidrogênio ligado. Isso seria uma consequência da diminuição da mobilidade dos *ad-atoms* por efeito da baixa temperatura do substrato. O fato do alfa 07, mostrado na **Figura 5.8b**, ser bastante alto para a amostra crescida à temperatura ambiente, traduz o fato de que esta possui uma densidade de defeitos bastante acima das demais amostras. A falta de mobilidade dos *ad-atoms*, conforme mencionado anteriormente, faz com que eles não tenham energia suficiente para procurar bons sítios (onde quatro ligações pouco distorcidas são formadas), podendo, inclusive, não conseguir formar todas as quatro ligações, somando um defeito à rede.

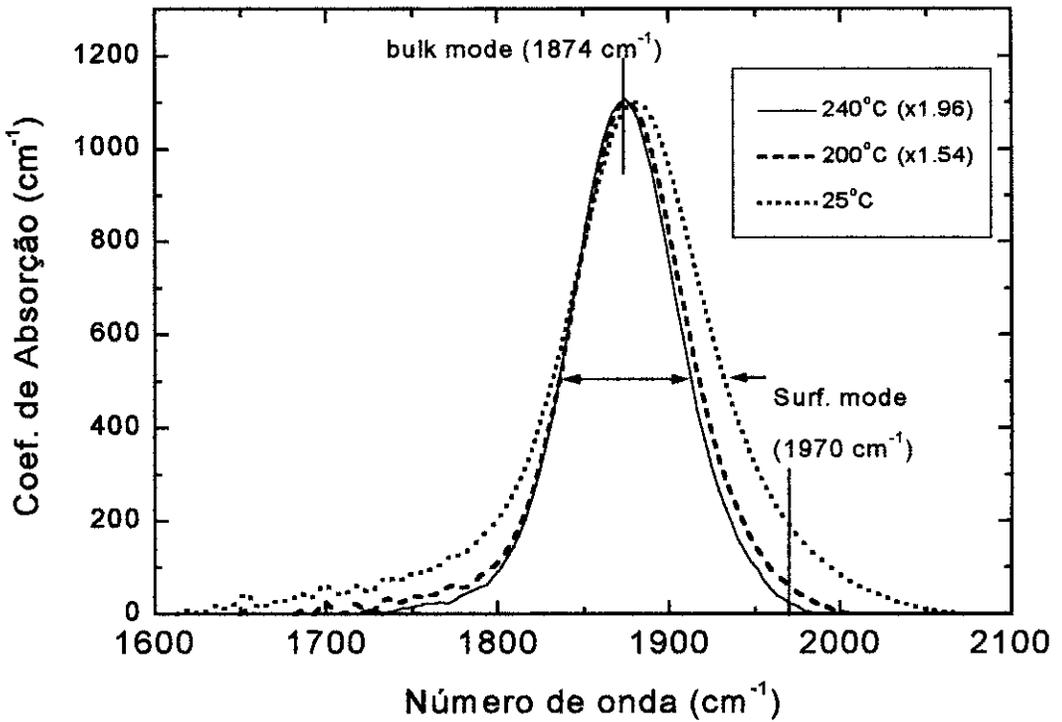


Figura 5.7 - Absorção *stretching* para filmes depositados a 280 °C, 240 °C e 25 °C. As curvas estão normalizadas para permitir comparação. Notamos um alargamento do pico com a diminuição de T_s . A amostra crescida a 25 °C apresenta uma ligeira assimetria, provavelmente devido à uma contribuição pequena de vibração *stretching surface-like*.

A diminuição de mobilidade superficial gera também aumento no número de ligações fracas Ge-Ge e de inhomogeneidades como pequenas vacâncias (*microvoids*). Como consequência, temos o aumento do valor da energia de Urbach, visto na **Figura 5.8a**. Notamos, também, que as três amostras crescidas entre 200 °C e 280 °C não apresentam variações nem no valor de energia de Urbach como no valor de α_{07} . As amostras crescidas a 200 °C e 240 °C apresentam praticamente os mesmos valores de hidrogênio ligado e diferença de temperatura de 40 °C, tal que nesse intervalo de temperatura, as características dos filmes depositados são muito similares. Percebemos pela **Figura 5.5** que há uma perda abrupta de hidrogênio entre 240 °C e 280 °C. Nos parece difícil que uma amostra com apenas 0.5% de hidrogênio ligado possa ter os mesmos valores de *gap*, energia de Urbach e, especialmente, densidade de defeitos de amostras com mais de 4% de hidrogênio. Como estas grandezas são medidas sobre o

substrato de vidro, enquanto o valor de hidrogênio ligado é medido sob substrato de silício, suspeitamos que nesta amostra de 280 °C a temperatura do substrato de vidro e de silício sejam diferentes (20 °C a 40 °C) devido à diferença de condutividade térmica desses substratos [1]. Esta diferença de temperatura faria com que a amostra sobre vidro tivesse mais hidrogênio do que aquela sobre silício, sobre o qual é realizado a medida de Infravermelho.

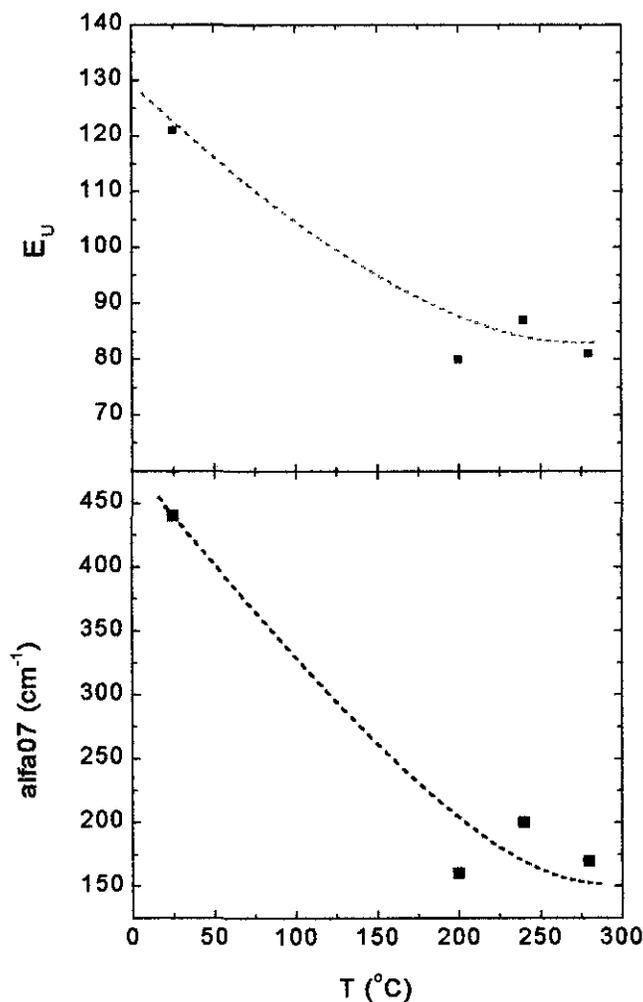


Figura 5.8 - resultados de PDS- a) Energia de Urbach (E_u) e b) α_{07} em função da temperatura de deposição.

5.4 - Estudo do efeito do Bombardeamento *in situ*

5.4a – Deposição das amostras

Na série composta pelas amostras #1, #2, #3 e #4 estudamos o efeito do bombardeado *in situ* do a-Ge:H, durante a deposição, pelo feixe do canhão de *assisting*, contendo uma mistura de hidrogênio e argônio. Introduzimos neste canhão um fluxo de 8 sccm de gás hidrogênio e 0.4 sccm de argônio. A energia deste feixe foi mantida constante — 100 eV — e a corrente foi variada de 0 até 20 mA. É importante ressaltar que no caso de a corrente ser zero, o canhão de *assisting* era desligado mas os fluxos dos gases descritos acima continuavam a ser introduzidos na câmara. Pelo canhão de *sputtering*, introduziu-se um fluxo constante de 2 sccm de gás argônio.

Um parâmetro importante desta série é a razão de ‘taxa de chegada íon-átomo’ I/A . Temos que I é o número de íons do feixe de *assisting* que chega na superfície do substrato por unidade de tempo. O valor de I , para cada valor de corrente do feixe de *assisting* I_{as} , foi obtido medindo-se, com um eletrômetro, a quantidade de cargas que se depositam no porta-amostras para um dado valor I_{as} de corrente do *assisting*. Da mesma forma, a grandeza A é o número de átomos de Ge que se deposita sobre o substrato por unidade de tempo. Esta grandeza foi obtida através da taxa de deposição da amostra #4 sem bombardeamento ($I=0$). Desta maneira, vemos que a razão I/A representa quantos íons bombardeiam a superfície do filme por átomo de germânio que se deposita.

Na **Tabela 5.3** temos a correspondência entre o valor nominal da corrente I_{as} do canhão de *assisting* e o valor I/A calculado.

amostra #	I_{as} (mA)	I/A
1	20	1.2
2	7	0.6
3	15	1.0
4	0	0

Tabela 5.3 – relação entre I_{as} e I/A .

5.4b - Resultados e discussão

Nas Figuras 5.8a e 5.8b, temos a variação da quantidade de hidrogênio ligado $H\%$ e da taxa de deposição R dos filmes em função de I/A . Vemos que com o aumento do bombardeamento, há um aumento de $H\%$ e de R do filme até I/A igual 1. A partir deste valor, temos uma redução tanto da quantidade de H ligado como da taxa de deposição. Estes resultados mostram um mecanismo de competição de implantação e remoção de hidrogênio do filme devido ao bombardeamento, podendo esta remoção ser gerada pela soma de efeitos de *sputtering*, *etching* químico (formação de GeH_4 na superfície da amostra) e efeito de aquecimento da superfície do filme por bombardeamento (o que aumenta a exodifusão de hidrogênio).

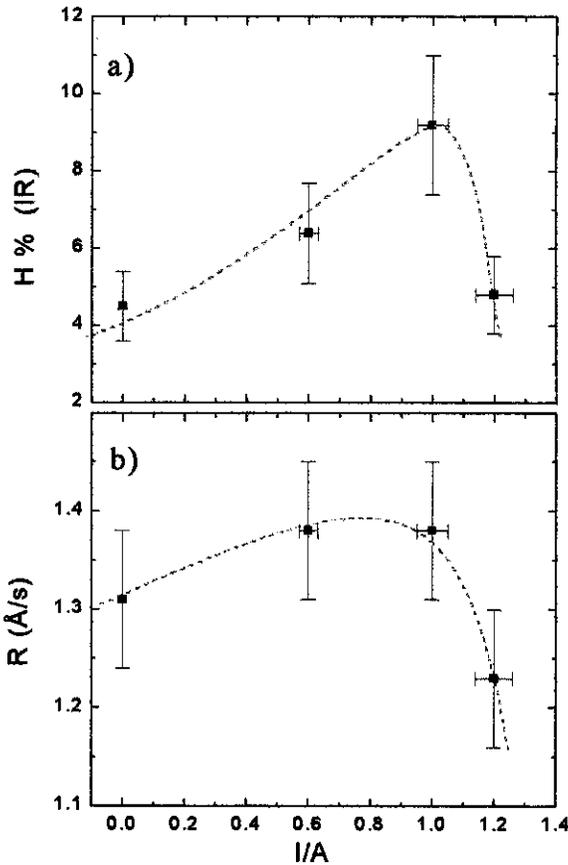


Figura 5.8- a) variação da quantidade de hidrogênio ligado na amostra $H\%$ e b) variação da taxa de deposição com I/A (Energia = 100 eV).

Além da quantidade de hidrogênio ligado, outra importante informação obtida a partir da espectroscopia de Infravermelho é a intensidade da absorção *stretching*. Como já foi discutido antes, o pico de absorção em 1870 cm^{-1} é associado à vibração *stretching* de Ge-H no *bulk*. Já o outro pico ('surface-like'), entre 1970 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} , pode ter duas causas (que não são mutuamente exclusivas) [24] :

- 1) vibração *stretching* de Ge=H₂; neste caso deve existir no espectro o pico de absorção referente à absorção tipo *bending* de Ge=H₂,
- 2) vibração de Ge-H na cavidade interna de *voids* grandes.

No espectro medido de transmitância no Infravermelho destas amostras, não se observou nenhuma absorção na região correspondente ao modo *bending* em 820 cm^{-1} . Dessa forma, concluímos que a principal contribuição para a absorção referente ao pico *surface-like* (2000 cm^{-1}) é dada por átomos de H ligados na superfície interna de grandes *voids*. Na **Figura 5.9a** observamos que o pico 'surface-like' desaparece quando a amostra não é assistida por bombardeamento ($I/A = 0$). Vemos também que a área relativa do pico *surface-like*, comparada com a área total da absorção *stretching*, aumenta com I/A . Esta tendência é mostrada na **Figura 5.9b** em que o parâmetro de microestrutura M aumenta de 0 até 0.8 no intervalo em que variamos I/A . Dessa forma, a razão de quantidade de hidrogênio ligado em *voids* por quantidade de hidrogênio no *bulk* aumenta bastante com o bombardeamento.

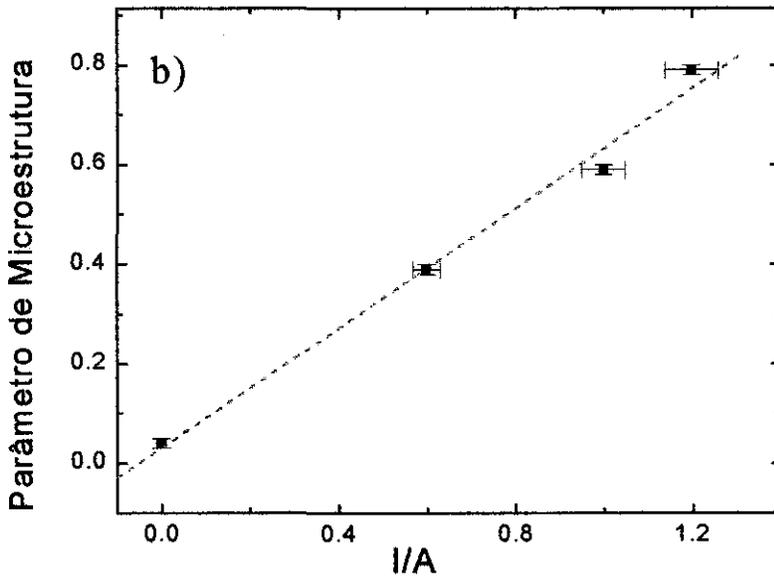
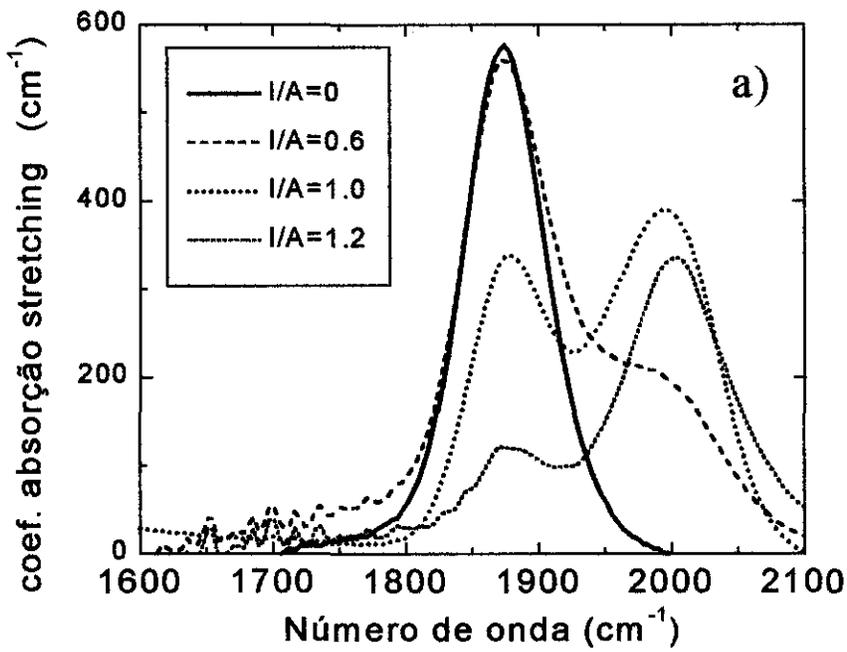


Figura 5.9 - a) coeficiente de absorção *stretching* obtido a partir da medida de Infravermelho; b) variação do parâmetro de microestrutura com a razão I/A (Energia = 100 eV).

A variação do valor do índice de refração e do valor do *gap* é vista na **Figura 5.10**. Observamos que há um mínimo do índice de refração para $I/A \approx 1.0$, que

corresponde à região em que ocorre a máxima incorporação de hidrogênio, conforme se nota na **Figura 5.10a**. De acordo com o que vimos na série em que estudamos o efeito da hidrogenação, o aumento da quantidade de hidrogênio na amostra gera diminuição de n_o , estando de acordo com resultados desta série bombardeada.

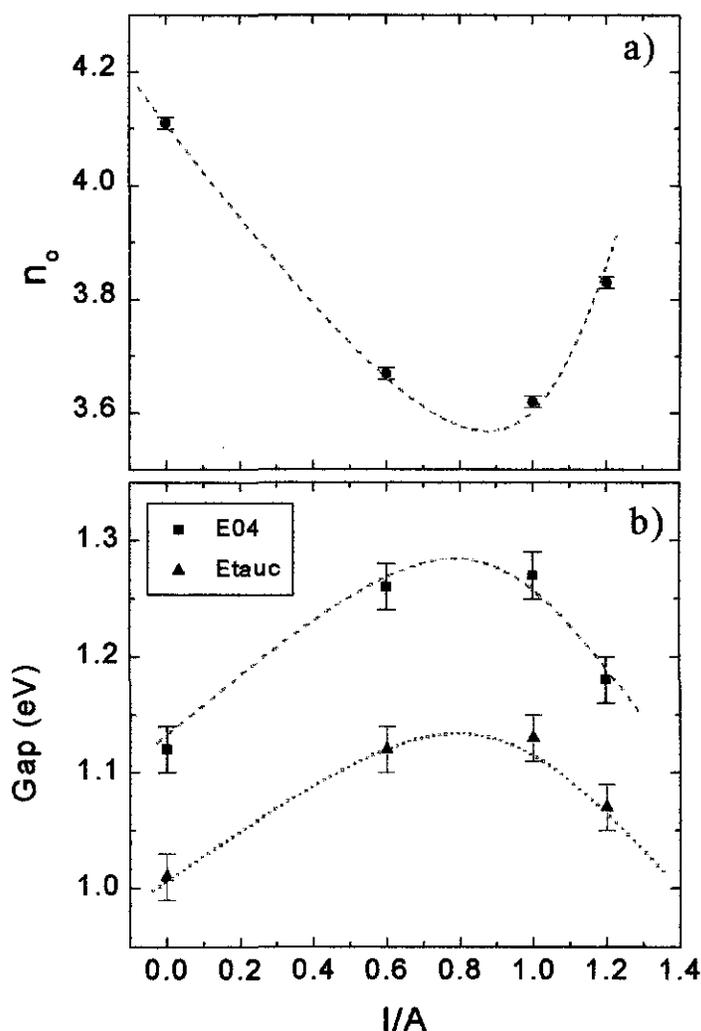


Figura 5.10 - a) variação do índice de refração n_o e **b)** do valor do *gap* E04 e *gap* Tauc (Etauc) em função de I/A (Energia = 100 eV).

Vemos que quanto maior a quantidade de hidrogênio incorporado por bombardeamento assistido, maior o *gap* do material. O hidrogênio está removendo parte dos estados Ge-Ge do interior do *gap* e formando ligações Ge-H, as quais correspondem

a estados profundos nas bandas de valência e de condução. Este efeito também foi observado na série em que variamos a razão de fluxos H_2/Ar no canhão de *sputtering*.

Os resultados de PDS são apresentados na **Figura 5.11**. Observamos que com o aumento do bombardeamento, há um sutil aumento da energia de Urbach. Isto indica que o bombardeamento está aumentando a desordem no material.

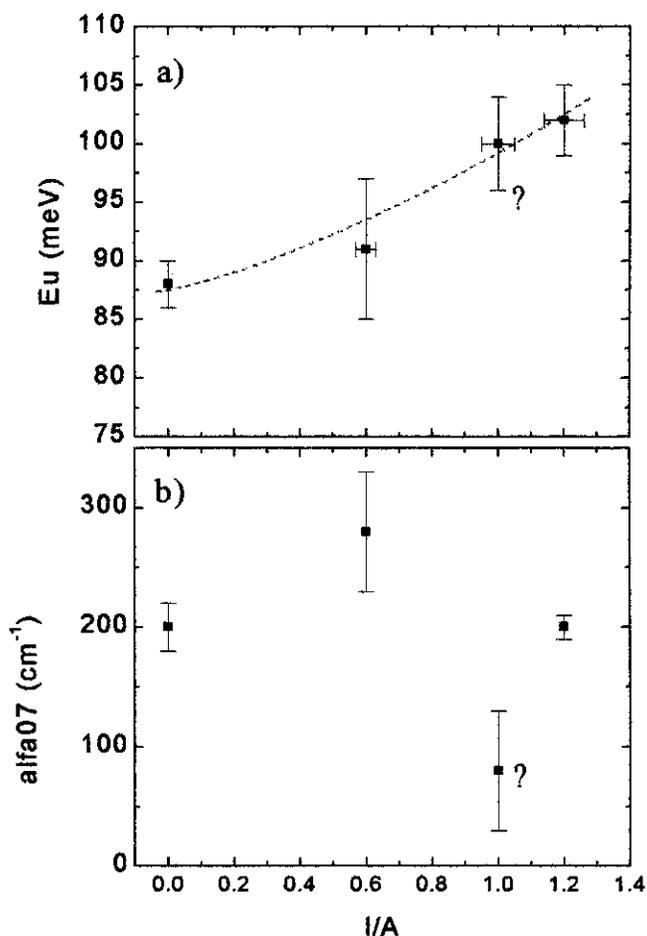


Figura 5.11 - variação **a)** da Energia de Urbach (Eu) e **b)** variação do alfa07 com I/A. Nota-se que a amostra #3, indicada com o sinal '?', foi danificada durante a medição.

Na **Figura 5.11b** vemos que a amostra correspondente a I/A igual a 1 (amostra #3) possui um valor de alfa07 sensivelmente diferente das demais amostras. Durante a medida de PDS, parte da superfície deste filme descascou ao entrar em contato com o líquido CCl_4 no qual a amostra é imersa. Provavelmente esta amostra tinha bastante *stress* e descascou por efeito da tensão superficial do líquido.

Estudos de *glow discharge* (PECVD) [14, 16] indicam que as condições de deposição que privilegiam o bombardeamento do filme de a-Ge:H durante o crescimento, produz materiais de melhor qualidade. Resultados anteriores de filmes de a-Ge:H [17-22] também sugerem esta tendência. Aparentemente, isto parece ser uma contradição com os nossos resultados que mostram uma piora do material por efeito de bombardeamento. Primeiramente, devemos levar em conta que uma comparação direta desses trabalhos com os nossos deve ser cuidadosa. A relação, bastante complexa, da interação do plasma com a superfície do filme não é bem conhecida nestas outras técnicas, além do fato de que efeitos de bombardeamento por elétrons e fótons também podem influenciar as propriedades da amostra.

Outro ponto importante, está na comparação dos valores de I/A que utilizamos. Yehoda verifica que a fração de *voids* (estudada pela técnica de elipsometria) em a-Ge evaporado [23] é bastante reduzida por bombardeamento da superfície do filme por Ar^+ para razões de I/A até 0.10, usando energias de 15 a 110 eV. É verificado também que a compactação dos filmes de a-Ge aumenta até que a razão de energia entregue por cada Ar^+ incidente para cada átomo de Ge que se deposita chegue no valor de 5 eV/(átomo de Ge); para razões acima desse valor (esta razão foi estudada até o valor de 18eV/átomo de Ge), a compactação do material já não varia mais.

No nosso experimento, estimamos que 30-50% do feixe de *assisting* era composto por íons de Ar^+ . A razão disto está na diferença, entre hidrogênio e argônio, da seção de choque para ionização por impacto com elétrons (que ocorre no interior do canhão Kaufman). Portanto, como temos I/A da ordem de 1, e a energia dos íons do *assisting* é de 100 eV, cada íon de Ar^+ entrega cerca de 100 eV por átomo de Ge que se deposita. Esta razão é bastante maior do que aquela verificada por Yehoda como sendo benéfica para a-Ge. Considerando-se o calor de vaporização de Ge cristalino, e assumindo que este valor é próximo do valor da energia de ligação, um valor de cerca de 2.9 eV é necessário para quebrar ligações Ge-Ge no filme. Acreditamos, assim, que o bombardeamento do filme por partículas de 100 eV deve deslocar átomos de Ge da rede criando defeitos. A uma alta taxa de produção de defeitos, espera-se que estes defeitos se acumulem, formando grandes *voids*. Assim, aumentando-se I/A, a taxa de criação de defeitos aumenta e junto com ela aumenta a oferta de H_2^+ à superfície do filme. Estes átomos de hidrogênio devem passar as ligações pendentes da superfície, favorecendo a criação de *voids* decorados por hidrogênio, cuja absorção *stretching surface-like* é

observada no espectro de infravermelho. Este efeito simultâneo do bombardeamento de argônio e hidrogênio, ao mesmo tempo criando e passivando defeitos, seria uma justificativa para não termos diferenças apreciáveis de α_0 em nossos filmes. Por outro lado, as flutuações do potencial da rede, geradas por heterogeneidades como *voids* provocam o aumento da densidade de estados localizados. Conforme vimos na **Figura 5.11a**, há um aumento da energia de Urbach com o bombardeamento.

Na **Figura 5.12**, temos a comparação entre a absorção *stretching* de filme de a-Ge:H não bombardeado crescido por *Ion Assisted Ion Beam Sputtering* e a absorção de um filme crescido por *rf-sputtering*.

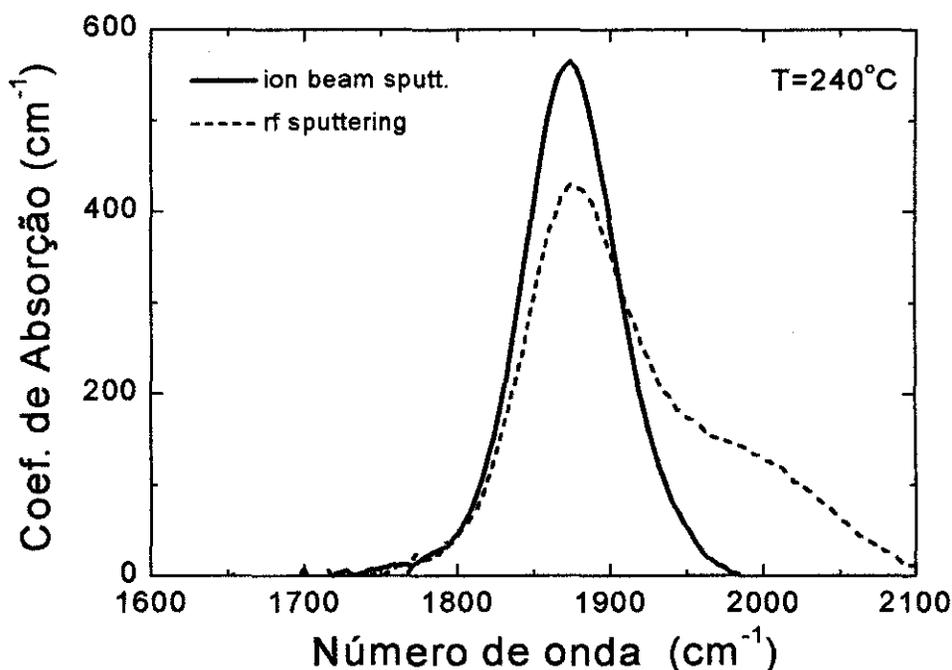


Figura 5.12 – Comparação da absorção *stretching* de uma amostra de a-Ge:H crescida por IAIBS não bombardeada com uma amostra típica de *rf-sputtering*.

Vemos que a absorção da amostra crescida por *rf-sputtering* na **Figura 5.12** se assemelha bastante com aquela da **Figura 5.9a** correspondente a I/A igual a 0.6. Desta forma, o feixe de *assisting*, contendo mistura de íons de argônio e hidrogênio parece simular as condições de bombardeamento de filmes por *rf-sputtering*. Mostramos neste trabalho, os efeitos nocivos que o bombardeamento em excesso pode provocar na estrutura de filmes de a-Ge:H.

Como consequência dessa pesquisa, alterou-se a distância dos eletrodos do sistema de *rf-sputtering* do Grupo de Pesquisas Fotovoltáicas – Unicamp, com o intuito de se reduzir o bombardeamento que os filmes sofrem durante a deposição.

Neste trabalho que realizamos, não devemos esquecer que mesmo as amostras não expostas a bombardeamento do canhão de *assisting*, recebiam bombardeamento de partículas do feixe de *sputtering* que eram refletidas na superfície do alvo. Ainda não se sabe se este bombardeamento é benéfico ou prejudicial para as propriedades dos filmes. Para entender tal influência, atualmente já se está realizando uma pesquisa sobre efeito das partículas refletidas no alvo em filmes de a-Ge:H.

Referências

- [1] - W. Paul, G. A. N. Connel e R.J. Temkin, *Adv. in Phys.*, 22, 531-580 (1973).
- [2] - T. Drusedau e B. Schroder, *J. Appl. Phys.* 75 (6), 2864 (1994).
- [3] - J. P. Biersack e L. G. Haggamark, *Nucl. Instrum. Methods*, 174, 257 (1980).
- [4] – R. A. Street, *Hydrogenated amorphous silicon*, Cambridge University Press (1991).
- [5] – J. M. E. Harper, J. J. Cuomo e H. T. G. Hentzell, *J. Appl. Phys.* 58 (1), p.550 (1995).
- [6] – T. D. Moustakas, *Semiconductors and Semimetals, Hydrogenated Amorphous Silicon*, Ed. Academic Press Vol. 21-A, p.55 (1984).
- [7] – G. A. N. Connell e J. R. Pawlik, *Phys. Rev. B.*, Vol.13, No 2, p. 787, (1976).
- [8] – M. Mulato, Tese de mestrado, IFGW, Unicamp.
- [9] – M. M. de Lima Jr., Tese de mestrado, IFGW, Unicamp.
- [10] – M. K. Bhan, L. K. Malhotra, e S. C. Kashyap, *J. Appl. Phys.* 65 (1), p. 241, (1989).
- [11] – L. Ley, *Topics in Applied Physics*, Vol.55, J. D. Joannopoulos e G. Lucovsky, *Hydrogenated Amorphous Silicon I*, ed. Springer Verlag, p. 140 (1984).
- [12] – C.F.O. Graeff, M. Stutzman e K. Eberhardt, *Phil. Mag. B*, 69, 387 (1984).
- [13] – W. Paul, R. A. Street e S. Wagner, *J. Elect. Mat.*, Vol.22, Nò 1, p.39, (1993).
- [14] – W. A. Turner, S. J. Jones, D. Pang, B. F. Bateman, J. H. Chen, Y. M. Li, F. C. Marques, A. E. Wetsel, P. Wickboldt, W. Paul, J. Bodart, R. E. Norberg, I. Elzawawi e M. L. Theye, *J. Appl. Phys.*, 67, 7430 (1990).

- [15] – W. Fuhs, H. J. Hesse e K. L. Langer, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, J. Stuke and W. Brenig eds. (Taylor and Francis, London, 1974) pp.79-84.
- [16] – F. H. Karg, H. Böhm e K. Pierz, *J. Non-Cryst. Sol.* 114, 477 (1989).
- [17] - P. D. Persans, A. F. Ruppert, G. D. Cody e B. G. Brooks, *AIP Conf. Proc.* 120, 349 (1984).
- [18] - P. D. Persans, A. F. Ruppert, S. S. Chan e G. D. Cody, *Solid State Commun.* 51, 203, (1984).
- [19] - P. D. Persans, A. F. Ruppertm e C. B. Roxlo: *In Tetrahedrally - Bonded Amorphous Semiconductors*, ed. By D. Adler e H. Fritzsche, (Plenum Press, New York 1985), pp. 147.
- [20] - R. A. Rudder, J. W. Cook e G. Lucovsky, *Appl. Phys. Lett.* 43, 871 (1983).
- [21] - R. A. Rudder, J. W. Cook, J. F. Schetzina e G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2, 326 (1984).
- [22] - J. Shinar, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.* 1016, 108 (1988).
- [23] – J. E. Yehoda, B. Yang, K. Vedam e R. Messier, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (3), p. 1631 (1988).
- [24] – M. Cardona, *Phys. Stat. Sol.(b)* 118, 463 (1983).

Neste trabalho, estudou-se a influência da taxa de deposição, hidrogenação, temperatura de deposição e bombardeamento *in situ* nas propriedades óptico-estruturais de filmes de a-Ge:H crescidos por *Ion Assisted Ion Beam Sputtering*.

As propriedades dos filmes são pouco influenciadas por variações na taxa de deposição. Pelo fato de que os *ad-atoms* são sub-implantados na superfície do filme com energias relativamente altas (~ 10 eV), não vale a idéia de que será mais ordenado o filme quanto maior o tempo que o *ad-atom* permanecer na superfície do filme.

Vimos que a hidrogenação remove estados do interior do *gap*, diminui o índice de refração, passiva defeitos e gera um material mais ordenado, com menos estados localizados. Esses resultados estão de acordo com aqueles para a-Ge:H e a-Si:H crescidos por outras técnicas.

O aumento da temperatura de deposição gera, simultaneamente, a redução da quantidade de hidrogênio ligado e uma maior organização do material. Essas mudanças somente são significativas quando a variação da temperatura é da ordem de centena de grau Kelvin.

Aumentando-se o bombardeamento *in situ* de Ar^+ e H_2^+ em filmes de a-Ge:H, com I/A da ordem de 1, temos o aumento da quantidade de *voids* no material, conforme inferido do pico *stretching* em 1970 cm^{-1} , observado em Espectroscopia de Infravermelho. A remoção do bombardeamento provoca o desaparecimento desse pico, sugerindo que não há, dentro dos limites desta técnica espectroscópica, *voids* no material.

O bombardeamento excessivo da superfície do filme de a-Ge:H é entendido como sendo um dos efeitos a serem evitados na obtenção de filmes compactos de a-Ge:H por quaisquer técnicas de deposição.

Este estudo nos leva à necessidade de se estudar o efeito das partículas do feixe de *sputtering* que são refletidas no alvo e incidem no filme. Não sabemos, ainda, se esta contribuição é benéfica ou não para as propriedades dos filmes de a-Ge:H.