

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física “Gleb Wataghin”

-

Tese de Mestrado

Vizinhança química de Er em a-Si:H

Cíntia Piamonteze

Orientador: Prof. Leandro R. Tessler

Conteúdo

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | EXAFS | 6 |
| 1.1 | Absorção | 7 |
| 1.2 | EXAFS - o fenômeno físico | 10 |
| 1.3 | Equação de EXAFS | 12 |
| 2 | Material | 17 |
| 2.1 | Silício amorfo hidrogenado | 17 |
| 2.1.1 | Estrutura atômica e defeitos | 17 |
| 2.1.2 | Estrutura e propriedades eletrônicas | 19 |
| 2.1.3 | Hidrogênio | 20 |
| 3 | Experimental | 21 |
| 3.1 | Síncrotron | 21 |
| 3.1.1 | Características da radiação síncrotron | 21 |
| 3.1.2 | Anel de armazenamento | 22 |
| 3.1.3 | O LNLS | 24 |
| 3.2 | A linha XAS do LNLS | 25 |
| 3.2.1 | Monocromador | 26 |
| 3.2.2 | Detectores | 29 |
| 3.3 | Medidas de EXAFS | 34 |
| 3.3.1 | Padrões | 35 |
| 3.3.2 | Amostras | 35 |
| 3.4 | Preparação das amostras | 37 |
| 3.4.1 | Deposição por RF <i>co-sputtering</i> | 37 |
| 3.4.2 | Implantação | 39 |

| | |
|---|-----------|
| <i>CONTEÚDO</i> | 2 |
| 4 Análise dos dados | 40 |
| 4.1 Subtração da absorção atômica | 42 |
| 4.2 Transformação de Fourier | 44 |
| 4.3 Simulação | 46 |
| 5 Resultados | 51 |
| 5.1 Vizinhança química em função da concentração de oxigênio | 51 |
| 5.2 Co-deposição versus Implantação | 56 |
| 6 Discussão | 63 |
| 6.1 Vizinhança química em função da concentração de oxigênio | 63 |
| 6.2 Co-deposição versus Implantação | 68 |
| 6.2.1 Amostra co-depositada | 68 |
| 6.2.2 Amostra implantada | 69 |
| 7 Conclusões | 71 |
| A Átomos multieletrônicos | 74 |
| A.1 O acoplamento dos momentos angulares | 75 |
| A.2 Termos espectroscópicos | 76 |
| A.3 Regra de Hund - estado fundamental | 77 |
| A.4 Estado fundamental e primeiro estado excitado para o Er^{3+} | 78 |

Introdução

Nessa tese estudamos a vizinhança química dos íons Er^{3+} incorporados em silício amorfo hidrogenado (a-Si:H). O interesse em se estudar o Er vem da luminescência que esse elemento das terras raras emite quando triplamente ionizado. Essa luminescência ocorre em $1,54\mu\text{m}$, um comprimento de onda na faixa do infravermelho que tem especial interesse em fotônica ¹, pois coincide com o comprimento de onda para o qual fibras ópticas baseadas em sílica têm mínima absorção.

A luminescência em $1,54\mu\text{m}$ corresponde à transição do primeiro estado excitado ao estado fundamental do íon Er^{3+} . Essa transição é escrita em notação espectral como ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, essa notação está explicada no apêndice A. Os elementos das terras raras têm como característica comum uma camada f semi-preenchida. O Er^{3+} , em particular, tem 11 elétrons na camada $4f$ e seu primeiro estado excitado corresponde a passar um elétron com $m_l=0$ para um estado com $m_l=1$ dentro da camada $4f$. Assim, a transição correspondente à luminescência em $1,54\mu\text{m}$ ocorre entre estados de mesma paridade (estados inicial e final têm $l=3$). Uma das regras de seleção [1, 2] para transições do tipo dipolares exige $\Delta l = \pm 1$. Em outras palavras, só são permitidas transições entre estados de paridade oposta ($s \rightarrow p$, $p \rightarrow s$ ou d , são alguns exemplos de transições permitidas). Portanto, a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ é proibida por dipolo elétrico.

Porém, quando incorporado a uma matriz sólida, o íon Er^{3+} apresenta luminescência em $1,54\mu\text{m}$. Isso ocorre quando o sítio ocupado pelo Er não é centrosimétrico. Com a quebra da simetria esférica, as auto-funções que descrevem os estados de energia do íon Er^{3+} passam a ser combinações lineares das funções puras s , p , d , f , etc. Assim, a probabilidade de transição é não-desprezível. Consequentemente, a intensidade da luminescência, que é proporcional a probabilidade de que a transição ocorra, depende da estrutura local dos sítios ocupados pelos íons Er^{3+} na matriz.

Apesar da probabilidade de transição se modificar quando o Er é incorporado a uma matriz sólida, a energia em que ela ocorre praticamente não se altera. Isso porque a camada $4f$ está envolta pelos elétrons mais externos dos níveis $5s$

¹Estudo de dispositivos análogos aos usados em eletrônica, mas com elétrons substituídos por fótons. Portanto, fotônica lida com dispositivos envolvendo transmissão, modulação, reflexão, amplificação e detecção da luz, sendo amplamente usada em telecomunicações.

e $5p$, sendo assim pouco afetada pela vizinhança química.

Dentre as várias matrizes usadas para incorporação de Er, o Si está entre as mais estudadas. O desenvolvimento de dispositivos ópticos baseados em Si proporcionaria a integração da já bem estabelecida tecnologia eletrônica com a fotônica. O silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) é um material de fácil fabricação e seu processamento permite integração com a tecnologia de gravação usada na microeletrônica.

Uma característica interessante da luminescência do Er em Si, ainda não muito bem entendida, é que sua intensidade é maior em a-Si:H do que em silício cristalino (c-Si). Além disso, em a-Si:H a luminescência tem uma supressão térmica (*temperature quenching*) menor. Isto é, enquanto entre 2 e 300K a intensidade de luminescência em a-Si:H é reduzida de um fator entre 3 e 5, em c-Si o fator de redução é de aproximadamente 10 e a luminescência não é observável a temperatura ambiente [3, 4].

A adição de co-dopantes, como O, [5, 6] e tratamentos térmicos [4, 7, 8, 9] também aumentam a intensidade de luminescência e é possível que a razão para isso esteja relacionada com a vizinhança química do Er. Medidas de EXAFS feitas em amostras de Er implantado em Si Czochralski (Cz), que contém oxigênio em concentrações da ordem de 10^{18}cm^{-3} , e Si float-zone (FZ - silício de alta pureza) mostram que no primeiro o Er está coordenado com 6 átomos de O formando um octaedro distorcido enquanto que no último a vizinhança química do Er é formada por 12 átomos de Si dispostos simetricamente. Esse resultado é relacionado com a intensidade de luminescência do Er nesses materiais que é maior em Si Cz do que em Si FZ [10]. Em amostras onde Er e O são co-implantados em Si Cz encontrou-se que o Er está inicialmente coordenado com átomos de Si e, após um recozimento a 620°C passa a se coordenar com O [11].

O único trabalho investigando a vizinhança química do Er em a-Si:H foi por espectroscopia Mössbauer [12, 13], da qual é possível obter apenas resultados qualitativos. Nesse trabalho foi identificado um sítio para o Er similar ao do Er_2O_3 , o que indicaria que o Er está coordenado com O. Além disso, é mostrado que o sinal correspondente a esse sítio aumenta para amostras que apresentam maior intensidade de luminescência e portanto conclui-se que os sítios com simetria tipo Er_2O_3 são os sítios opticamente ativos do material.

Uma técnica muito adaptada para estudos de estrutura local é EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*). Ao contrário de outras técnicas de

estudos estruturais (como difração de elétrons ou de raios X), EXAFS é uma técnica seletiva, ou seja, dá informações sobre a estrutura ao redor de um elemento escolhido. Além disso, é possível estudar materiais cristalinos bem como desordenados, o que é muito importante para o nosso caso já que a matriz é amorfa.

De uma maneira geral, com EXAFS é possível identificar, para cada camada de vizinhos (que geralmente é chamada de esfera de coordenação), o elemento vizinho, a distância média entre o átomo central e este elemento, o número médio de vizinhos (ou número de coordenação) e o fator de Debye-Waller que traz informação a respeito da desordem local.

No entanto, as medidas de EXAFS não podem ser realizadas em qualquer laboratório. É preciso uma fonte de raio X contínua e muito intensa para que seja possível obter medidas confiáveis, o que torna as medidas demasiadamente longas quando utiliza-se tubos de raio X como fonte. O acesso a essa técnica aumentou muito com a disponibilidade de usar a radiação síncrotron como fonte de raio X e atualmente somente uma mínima parte das medidas de EXAFS não são feitas em síncrotrons. Nossas medidas foram feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), situado em Campinas, em colaboração com os Drs. Hélio Tolentino e Maria do Carmo Martins Alves.

Em nosso trabalho medimos EXAFS do Er em a-Si:H. Com o objetivo de estudar como o O modifica a vizinhança química do Er, foram estudadas várias amostras com diferentes concentrações desse co-dopante. As amostras foram preparadas por rf *co-sputtering*. Complementando essa primeira parte do trabalho, foram feitos estudos da evolução da vizinhança química com a temperatura de recozimento. Para isso, foram medidas duas amostras: uma preparada por *co-sputtering* e outra por implantação. Dessa forma, pudemos comparar também como diferentes sistemas de preparação afetam o comportamento das amostras durante o tratamento térmico.

Capítulo 1

EXAFS

O sinal de EXAFS consiste em oscilações no coeficiente de absorção para energias logo acima de uma borda de absorção atômica. Na figura 1.1 temos um exemplo de espectro de absorção na borda L_{III} do Er para uma amostra de Er_2O_3 . As oscilações de EXAFS estão assinaladas. Essas oscilações têm sua origem na interação do fotoelétron arrancado no processo de absorção com os átomos vizinhos ao átomo absorvedor (chamado simplesmente de absorvedor daqui em diante).

O pico visto na figura 1.1 na posição da borda de absorção é chamado de linha branca. Esse pico aparece quando a transição correspondente a borda de absorção ocorre entre estados localizados.

O sinal de EXAFS tem uma amplitude da ordem de até 10% da magnitude do espectro após a borda [14]. Desse modo, para esse tipo de medida é necessário uma fonte de raio X bem intensa ou muitas horas, ou até alguns dias, de aquisição. Por isso, atualmente as medidas de EXAFS são na maioria das vezes realizadas em síncrotrons. Como veremos no capítulo 2 o síncrotron consiste em uma fonte de luz contínua e de grande intensidade que cobre uma faixa do espectro eletromagnético que vai desde o infra-vermelho até raios X duros. No caso de raio X sua intensidade ultrapassa em ordens de grandeza as obtidas em laboratórios com tubos convencionais.

Nesse capítulo explicaremos o fenômeno físico por trás das oscilações de EXAFS. Para isso faremos antes uma breve discussão do processo de absorção em si.

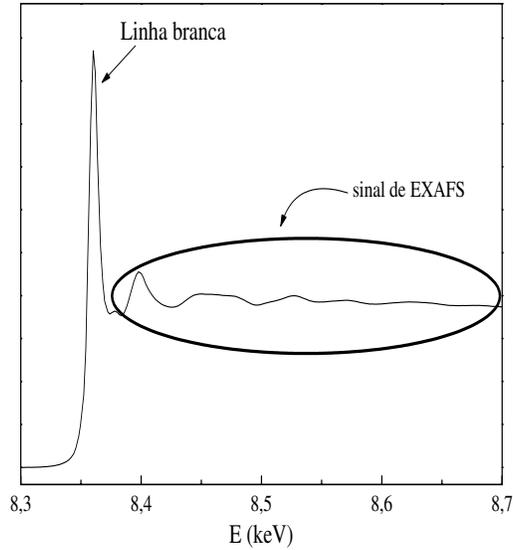


Figura 1.1: Espectro de absorção do Er_2O_3 na borda L_{III} do Er

1.1 Absorção

No processo de absorção um fóton incidente cede sua energia para um ou mais elétrons do material. O coeficiente de absorção μ é definido como

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (1.1)$$

onde I é a intensidade da radiação transmitida, I_0 é a intensidade incidente e t a espessura do material.

O coeficiente de absorção atômico tem um comportamento monotônico, decrescendo quase linearmente com a energia. Esse comportamento é interrompido apenas quando a energia do fóton incidente é suficiente para arrancar um elétron ligado a qualquer átomo do material. Quando essa energia é alcançada o coeficiente de absorção sofre um salto (como o que é visto na figura 1.1) pois aumenta muito o número de elétrons que passam a absorver a radiação. Esse salto é o que chamamos de borda de absorção. A borda **K** corresponde a arrancar um elétron do nível $n=1$, a borda **L** do nível $n=2$, a borda **M** corresponde ao nível $n=3$, e assim por diante. Na verdade existem 3 bordas **L** pois o nível $n=2$ é

dividido nos níveis $2s$ (borda L_I), $2p_{1/2}$ (L_{II}) e $2p_{3/2}$ (L_{III}). Analogamente existem 5 bordas M. As medidas de EXAFS são feitas apenas nas bordas K ou L do elemento de interesse. A teoria de EXAFS considera as funções de onda do fotoelétron como ondas esféricas. Isso é exato para borda K pois trata-se de um estado s . Para bordas L_{II} e L_{III} isso é uma aproximação ainda válida dentro de certos limites. Ao passarmos para estados de outras simetrias, como d por exemplo, essa aproximação fica cada vez mais imprecisa e a consideração desse tipo de estado exatamente complicaria muito a teoria de EXAFS.

A interação entre o fóton incidente e os elétrons dos átomos que constituem o material pode se dar por diferentes processos, a saber:

- espalhamento Thomson (elástico);
- espalhamento Compton (inelástico);
- efeito fotoelétrico;
- produção de pares.

Nos dois últimos o fóton cede toda sua energia a um ou mais elétrons, enquanto que nos dois primeiros ele é apenas espalhado (isto é, entre os produtos do processo de interação, há um fóton de energia menor - Compton - ou igual - Thomson - à do fóton incidente), mas todos esses processos retiram fótons do feixe incidente.

A probabilidade de ocorrência de cada um desses processos é dada pela seção de choque de absorção que depende tanto da energia do fóton incidente como da natureza do átomo absorvedor. Na figura 1.2 temos um gráfico da seção de choque do Pb em função da energia do fóton incidente. A faixa de energia de interesse para EXAFS é determinada pelo intervalo que compreende as bordas K e L dos elementos da tabela periódica, que, grosseiramente, varia desde centenas de eV até aproximadamente 10^5 eV. Pela figura 1.2 vemos que para energias até 10^5 eV o efeito fotoelétrico é o processo dominante, portanto podemos considerar que esse é o efeito que ocorre majoritariamente no processo de absorção que iremos estudar.

No efeito fotoelétrico o fóton incidente é completamente absorvido, transferindo toda sua energia para um elétron do material. Se a energia do fóton superar a energia de ligação do elétron, este será ejetado com uma energia cinética dada por:

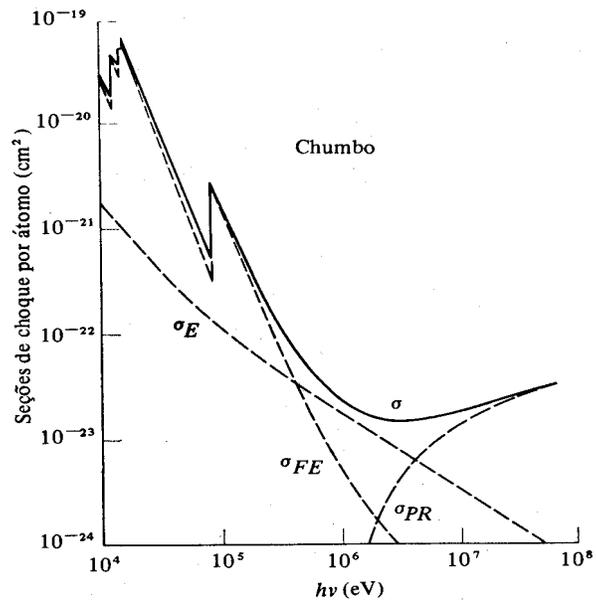


Figura 1.2: Seção de choque de absorção para um átomo de chumbo. σ_E é a seção de choque de absorção para o processo de espalhamento, σ_{FE} é para o efeito fotoelétrico e σ_{PR} para produção de pares. As discontinuidades na seção de choque correspondem às bordas de absorção do chumbo. Figura retirada da referência [1]

$$\frac{p^2}{2m} = h\nu - E_0 \quad (1.2)$$

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

1.2 EXAFS - o fenômeno físico

O coeficiente de absorção μ para o efeito fotoelétrico é dado pela regra de ouro de Fermi [2, 15]:

$$\mu \propto \langle i | V | f \rangle \delta(\hbar\omega - E_f + E_i) \quad (1.3)$$

onde $|i\rangle$ e $|f\rangle$ são os estados inicial e final do fotoelétron arrancado, E_i e E_f são as energias desses estados, V é o potencial de interação da radiação eletromagnética incidente com os elétrons ligados do material e $\hbar\omega$ a energia do fóton incidente. A função delta garante a conservação de energia.

Segundo a equação 1.3, o coeficiente de absorção depende dos estados inicial e final do fotoelétron. O estado inicial é um estado do nível $n=1$ ou 2 dependendo se estamos tratando de uma borda K ou L. Esses níveis, exceto para átomos muito leves como hidrogênio e hélio, são pouco afetados pela vizinhança do átomo absorvedor porque estão blindados das ligações químicas pelos elétrons de níveis de energia mais externos.

O estado final corresponde ao elétron livre com uma energia cinética dada pela equação 1.2. O comprimento de onda desse elétron é dado pela relação de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (1.4)$$

Lembrando que o momento do elétron p é dado pela equação 1.2 vemos que o comprimento de onda do fotoelétron arrancado depende da energia do fóton incidente.

Se o absorvedor está rodeado por outros átomos, parte da função de onda do fotoelétron será espalhada por esses átomos vizinhos como mostra esquematicamente a figura 1.3.

A parte da função de onda que é retroespalhada irá sofrer interferência com a própria onda emergente e o estado final do fotoelétron é dado pela resultante desse processo de interferência. Dependendo se a interferência é construtiva

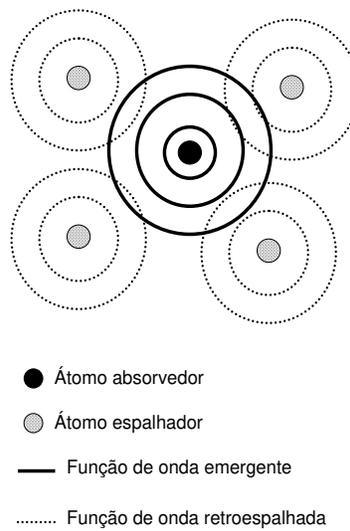


Figura 1.3: Esquema da função de onda do fotoelétron arrancado sendo espalhada pelos átomos vizinhos ao absorvedor. O estado final do fotoelétron é dado pela função de onda resultante do fenômeno de interferência entre a onda emergente e sua parcela retroespalhada.

ou destrutiva a amplitude total do estado final eletrônico será aumentada ou atenuada, modificando assim a probabilidade de absorção do fóton segundo a equação 1.3. Ao variar-se o comprimento de onda λ do elétron, a fase relativa entre a onda emergente e a fração retroespalhada é modificada. Dessa maneira, conforme a energia do fóton incidente, e conseqüentemente λ (equações 1.2 e 1.4) é modificada, o coeficiente de absorção alterna entre picos e vales correspondentes às interferências construtivas e destrutivas.

A teoria de EXAFS leva em consideração apenas espalhamentos simples, isto é, espalhamentos envolvendo somente o átomo absorvedor e uma determinada esfera de vizinhos, não necessariamente da primeira esfera de coordenação. Para altas energias cinéticas do fotoelétron essa aproximação é válida. No entanto, para baixas energias cinéticas (que corresponde a energias logo acima da borda no espectro de absorção), seu livre caminho médio é grande, da ordem de 10 a 100 Å (veja figura 1.4), aumentando a probabilidade de espalhamentos múltiplos. Assim, para essa região de energia, a aproximação de espalhamento simples não é válida. Portanto, a região descrita por EXAFS começa para energias da ordem de 50eV acima da borda de absorção. A estrutura fina de absorção na região de energias próximas a borda é descrita pela teoria de XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*), que exige uma análise mais aprofundada e não será abordada nessa dissertação.

1.3 Equação de EXAFS

A função que descreve o sinal de EXAFS, $\chi(k)$, é definida como a parte oscilatória do coeficiente de absorção ($\Delta\mu$) normalizada pela absorção atômica μ_0 . Considerando que estamos tratando uma borda K, $\chi(k)$ é dada por [14, 15]:

$$\chi(k) = \frac{\Delta\mu}{\mu_0} = \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} |f_j(k, \pi)| \times \text{sen} [2kR_j + \psi_j(k)] e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda_j(k)} \quad (1.5)$$

A equação acima descreve a modificação no coeficiente de absorção devido ao espalhamento da função de onda do fotoelétron por N_j vizinhos distantes R_j do absorvedor. A soma em j é feita sobre todas as esferas de coordenação. O número de onda k é dado por

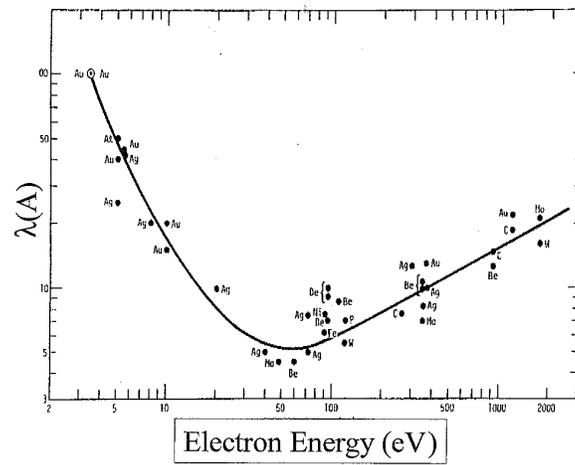


Figura 1.4: Livre caminho médio do fotoelétron em função de sua energia cinética. A linha é uma curva universal, que sugere que λ não depende do sistema considerado mas apenas da energia cinética do fotoelétron. Alguns pontos experimentais também são mostrados. Figura retirada das referências [16, 17].

$$\sqrt{2m(\hbar\omega - E_0)}/\hbar \quad (1.6)$$

onde E_0 é a energia da borda.

$f_j(k, \pi)$ é a amplitude de retroespalhamento e é dada pela probabilidade da função de onda do fotoelétron ser espalhada em um ângulo de 180° pelos átomos vizinhos. Para átomos leves $f(k)$ é grande para pequenos valores de k , decrescendo rapidamente com o aumento de k . Para maiores valores do número atômico Z aparecem máximos na função $f(k)$ para valores intermediários de k [15] como mostra a figura 1.5. Esse comportamento característico da amplitude de retroespalhamento com Z ajuda a identificar a natureza química dos átomos espalhadores.

O argumento da função seno tem duas parcelas. A primeira ($2kR_j$) é a defasagem da função de onda do fotoelétron após percorrer $2R_j$ (sair do átomo absorvedor ser espalhado e voltar). A segunda é a função de fase $\psi_j(k)$ dada por:

$$\psi_j(k) = \phi_j(k) + 2\delta_1(k). \quad (1.7)$$

$\phi_j(k)$ é a diferença de fase devido ao espalhamento da função de onda eletrônica pelo potencial atômico do j -ésimo vizinho. $\delta_1(k)$ é a defasagem devido ao espalhamento pelo potencial do átomo central. O fator 2 conta a ida e a volta. O sub índice 1 se refere a paridade do estado final, como estamos excitando um estado com $l=0$ (lembre-se que estamos tratando a borda K) pela regra de seleção o estado final só pode ter $l=1$. A forma da função $\phi(k)$, assim como $f_j(k, \pi)$, também depende do número atômico Z como mostrado na figura 1.5.

Quando há desordem no material as oscilações ficam amortecidas e, na aproximação harmônica, isso pode ser levado em conta através de um termo do tipo Debye Waller, $\exp(-2\sigma^2 k^2)$. Essa desordem pode ser intrínseca ao material, o que chamamos de desordem estática, ou pode ser devido à agitação térmica dos átomos.

Espalhamentos inelásticos fazem o elétron perder coerência e, portanto, deixar de contribuir para o fenômeno de interferência, tendo como consequência uma atenuação do sinal EXAFS. Essa atenuação é descrita atribuindo-se ao fotoelétron um tempo de vida finito. Na expressão 1.5 isso é levado em conta através do termo $\exp[-2r_j/\lambda_j(k)]$ onde $\lambda_j(k)$ é o livre caminho médio do

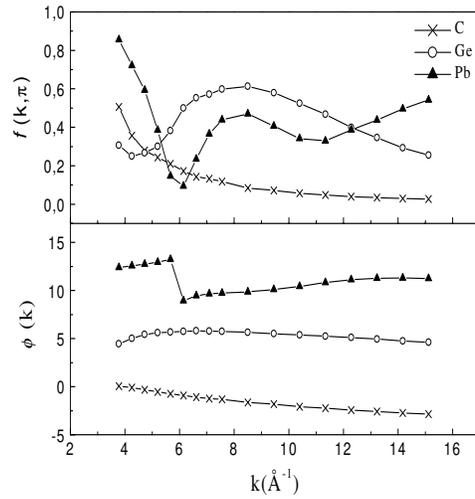


Figura 1.5: No gráfico superior temos a amplitude de retroespalhamento, $f(k, \pi)$, para C ($Z=6$), Ge ($Z=32$) e Pb ($Z=82$). No gráfico inferior temos a defasagem, $\phi(k)$, da função de onda do fotoelétron devido ao potencial do átomo espalhador, para os mesmos elementos. Vemos que para diferentes números atômicos do átomo espalhador o comportamento de $f(k, \pi)$ e $\phi(k)$ em função de k é bem diferente. Isso torna possível a distinção entre diferentes átomos espalhadores nas medidas de EXAFS. Os dados usados nessa figura foram retirados da referência [18], onde funções de fase e amplitude para vários elementos foram obtidas através de cálculos teóricos.

fotoelétron. λ é equivalente ao tempo de vida. Ele mede a distância média percorrida pelo fotoelétron antes de ser espalhado inelásticamente. O decaimento exponencial da função de onda eletrônica com a distância faz com que EXAFS seja sensível apenas a estrutura local do absorvedor.

Se a borda de absorção medida for L em lugar de K, temos pequenas modificações na equação 1.5. As bordas L_I , L_{II} e L_{III} correspondem aos estados iniciais: $2s$, $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$, respectivamente. No caso do estado $2s$, pela regra de seleção só podemos ter estados finais de simetria p e a expressão de EXAFS é a mesma com a diferença de que o estado inicial $|i\rangle$ agora é um estado $2s$ e não $1s$. Se o estado inicial é $2p_{1/2}$ ou $2p_{3/2}$ são possíveis estados finais com simetria s ou d . Isso complicaria um pouco a equação de EXAFS pois teríamos agora dois termos se somando, cada um devido a um estado final. No entanto, foi mostrado que dentro de uma boa aproximação podemos desprezar contribuições do estado final de simetria s e assim a expressão de EXAFS para bordas L_{II} e L_{III} é análoga a 1.5 trocando-se apenas δ_1 por δ_2 [15].

Capítulo 2

Material

2.1 Silício amorfo hidrogenado

2.1.1 Estrutura atômica e defeitos

A desordem na estrutura atômica é a principal característica que diferencia materiais amorfos [19] de cristalinos. No entanto, ao contrário do que possa parecer, materiais amorfos não são completamente desordenados mas seguem algumas regras para se arranjar em sua estrutura. Essas regras dizem respeito a preservação da estrutura de curto alcance e, como veremos mais a frente, elas permitem que algumas propriedades dos semicondutores cristalinos sejam preservadas em sua fase amorfa.

As ligações interatômicas em um material amorfo são semelhantes às do cristal correspondente. O número de coordenação é praticamente o mesmo. A diferença é que os comprimentos e ângulos de ligações não são constantes no amorfo. No silício amorfo, em particular, a desordem é proveniente majoritariamente de variações angulares. A desordem nos comprimentos de ligação é pequena.

Nos cristais, a ordem de longo alcance possibilita encontrar as posições de todos os átomos da rede a partir de qualquer ponto. Nos amorfos, por outro lado, apesar da posição dos primeiros vizinhos ser em média preservada, não é possível determinar a posição dos átomos mais distantes. Assim, dizemos que o material amorfo preserva a ordem de curto alcance mas é desordenado a longo alcance. A figura 2.1 ilustra bem isso mostrando um esquema de uma função de

distribuição de pares para um cristal, um material amorfo e um gás. A figura serve também para mostrar que as posições dos átomos não são aleatórias no amorfo, diferentemente do caso de um gás.

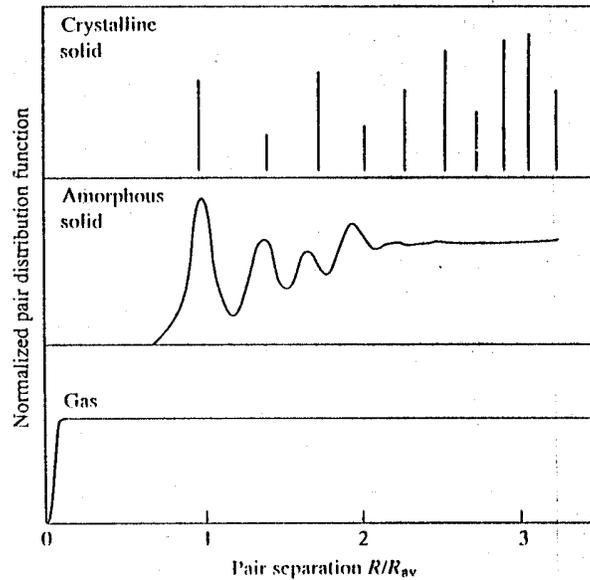


Figura 2.1: Diagrama esquemático da função de distribuição de pares para um cristal, um sólido amorfo, e um gás, mostrando os diferentes graus de desordem estrutural. Figura retirada da referência [19].

Com isso, a definição de defeitos nos amorfos precisa ser modificada em relação aos cristais. Nos cristais um defeito puntual é definido como um átomo fora de sua posição determinada. Existem então dois tipos de defeitos pontuais: vacâncias e interstícios. No amorfo não tem sentido definir-se defeito dessa maneira já que os átomos não têm posições determinadas. O único tipo de defeito que ocorre em materiais amorfos é o defeito de coordenação, que ocorre quando um átomo não está ligado ao número correto de vizinhos. Por exemplo, se um átomo de silício assume qualquer coordenação que não seja 4, isso constitui um defeito. A figura 2.2 mostra esquematicamente a diferença entre defeitos em um material cristalino e um amorfo.

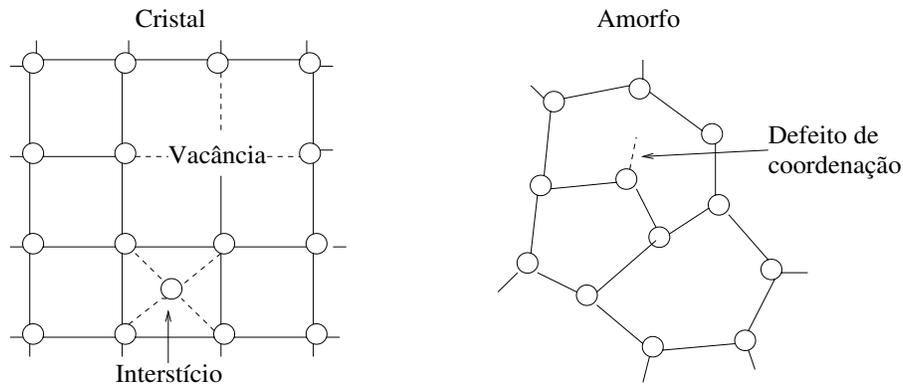


Figura 2.2: Ilustração mostrando os diferentes tipos de defeitos em um cristal e em um amorfo. Figura copiada da referência [19]

2.1.2 Estrutura e propriedades eletrônicas

Uma das principais características de semicondutores ou isolantes é a presença de um *gap* de energia. Por muito tempo acreditou-se que, segundo o teorema de Bloch, o *gap* era uma consequência da periodicidade da rede cristalina [20].

Na verdade, as bandas são majoritariamente influenciadas pelas ligações químicas e não pela ordem de longo alcance. Descrevendo as ligações por um modelo do tipo ligações fortes, (*tight binding* [20]) sem levar em conta a ordem de longo alcance, chega-se também a um *gap* para os materiais amorfos [19]. No entanto, esse *gap* tem algumas diferenças em relação à banda de energia proibida que encontramos nos cristais.

Nos materiais amorfos em geral, as variações nos comprimentos e ângulos das ligações leva a existência de estados localizados situados no topo da banda de valência e no fundo da banda de condução. Estados localizados têm sua função de onda restrita a uma região limitada do espaço, isto é, ela não se sobrepõe às funções de onda de elétrons vizinhos. Dessa forma, o elétron fica “localizado” não podendo passar para estados vizinhos. Oposto aos estados localizados estão os estados estendidos, para os quais essa sobreposição ocorre. Na figura 2.3 temos um exemplo da densidade de estados de um material amorfo. Pode ser mostrado que estados localizados não ocorrem na mesma energia de estados estendidos. Os estados estendidos são separados dos localizados por bordas de mobilidade como representado na figura 2.3.

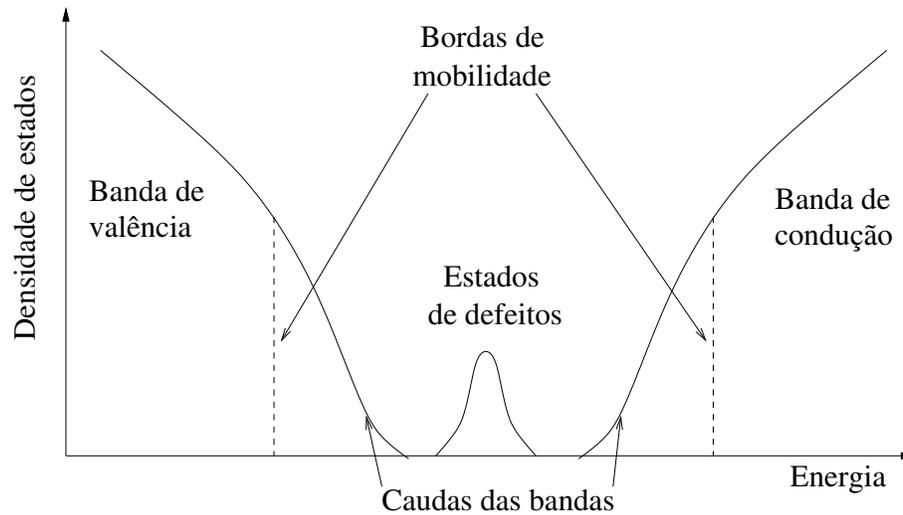


Figura 2.3: Esquema da densidade de estados em um material amorfo.

Se um átomo de silício está subcoordenado, pelo menos uma de suas ligações não está satisfeita e portanto existem elétrons não compartilhados. Essas ligações pendentes (*dangling bonds*) criam estados bem localizados no meio do *gap*, assinalado na figura 2.3 como estados de defeitos.

2.1.3 Hidrogênio

A alta densidade de ligações pendentes (da ordem de 10^{21}cm^{-3} , para material não hidrogenado) prejudica muito a qualidade eletrônica dos materiais amorfos. Se a densidade de estados de defeitos é muito alta, esses estados passam a dominar o transporte. Além disso, a luminescência proveniente de recombinações cauda-cauda são suprimidas pelas combinações cauda-defeito. A função do hidrogênio é passivar as ligações pendentes e quebrar as ligações fracas Si-Si formando ligações Si-H-Si. Com isso a densidade de defeitos no silício amorfo diminui para até 10^{15}cm^{-3} . Na verdade, o silício amorfo sem hidrogênio é um material de tão baixa qualidade que não seria possível sua utilização em dispositivos como células solares.

Capítulo 3

Experimental

3.1 Síncrotron

3.1.1 Características da radiação síncrotron

Radiação síncrotron é a radiação eletromagnética emitida por uma carga movendo-se a velocidades relativísticas em uma trajetória circular (para uma abordagem aprofundada a respeito da teoria da radiação emitida por cargas aceleradas veja [21]. Esse capítulo foi baseado principalmente nas referências [22, 23]). A radiação síncrotron tem algumas características que a fazem ser muito útil em diversas áreas de pesquisa como física, química, biologia e ciências médicas.

O espectro da radiação síncrotron estende-se continuamente desde infravermelho (com início em aproximadamente 10^{-2} eV) até raios X duros (até energias da ordem de 10^5 eV). Essa característica é muito importante principalmente na região de ultravioleta (3 eV a 40 eV) e raios X moles (40 eV a 10^3 eV) para as quais não existem fontes contínuas disponíveis para uso em laboratório. Além disso sua alta intensidade faz do síncrotron uma fonte de raios X duros muito mais intensa do que os tubos usados em laboratórios.

Além de intensa, a radiação síncrotron também é altamente colimada. Outra característica interessante da radiação síncrotron é sua polarização. O feixe de luz síncrotron é linearmente polarizado no plano da órbita dos elétrons e tem uma fração circularmente polarizada em regiões acima e abaixo do plano da órbita. A direção da polarização circular em um ponto acima do plano da órbita é oposta à de um ponto abaixo deste.

3.1.2 Anel de armazenamento

Um anel de armazenamento é um acelerador circular usado como fonte de radiação síncrotron. Elétrons ou pósitrons são injetados nesse anel onde circulam por várias horas a uma energia constante (a energia perdida na emissão de radiação síncrotron é repostada através de uma cavidade de rádio-frequência inserida no anel, como veremos adiante). Daqui em diante trataremos de síncrotrons que operam com elétrons, como é o caso do LNLS.

Na prática, o anel de armazenamento é composto por seções circulares ligadas por seções retas. As seções circulares são dipolos magnéticos, responsáveis pela deflexão dos elétrons. Nas seções retas são inseridos dispositivos responsáveis pela estabilidade da corrente elétrica. Os elétrons, ao serem defletidos por um campo magnético enquanto se movem a velocidades relativísticas emitem radiação síncrotron. A radiação emitida nos dipolos é captada em uma ou mais linhas de luz. Em uma seção posterior descreveremos mais detalhadamente a linha de luz utilizada nesse trabalho que é a linha XAS do LNLS.

O anel de armazenamento é formado por diversos componentes como dipolos, sistema de ultra alto vácuo, cavidade de radio frequência (rf), etc. Na figura 3.1 temos um esquema de um anel de armazenamento, com seus diversos componentes indicados. A função de cada um deles está resumida a seguir.

- **Sistema de Injeção**

O sistema de injeção é composto por uma fonte de elétrons e um acelerador que os injeta com energia igual ou abaixo à de operação, dependendo das características da máquina. Os elétrons são injetados em grupos (pacotes) em órbita sincronizada com o campo de rádio frequência.

- **Dipolos**

Os dipolos são usados para defletir o feixe de elétrons. Dispondo-os em um arranjo periódico determinado é possível fechar a trajetória por onde circulam os elétrons.

- **Quadrupolos e sextupolos**

Além dos dipolos são colocados outros magnetos nas seções retas do anel. Os quadrupolos focalizam o feixe para evitar que os elétrons se desviem muito da trajetória determinada. Os sextupolos corrigem aberrações cro-

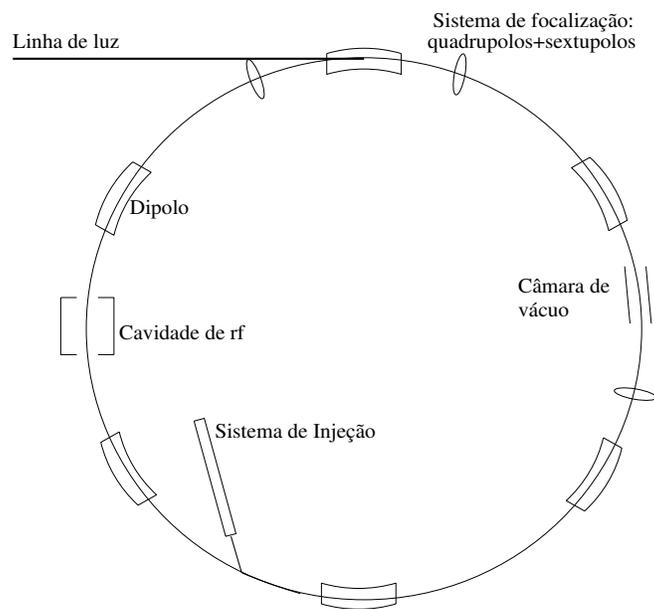


Figura 3.1: Esquema de um anel de armazenamento. Por um questão de prática o anel foi desenhado circular. Porém, como explicado no texto, os dipolos constituem as únicas seções circulares do anel.

máticas que ocorrem por erros na focalização de partículas com diferentes energias.

- **Cavidade de rf**

Como os pacotes de elétrons emitem radiação ao passar pelos dipolos e portanto perdem energia, essa energia deve ser repostada de alguma maneira. Para isso, cavidades ressonantes são inseridas no anel onde um campo elétrico oscila em sincronia com a passagem dos elétrons. Ao passar pela cavidade quando o campo elétrico é máximo os elétrons são acelerados de maneira a compensar exatamente a perda de energia por emissão de radiação nos dipolos. A natureza oscilatória do campo elétrico na cavidade garante que os pacotes não alarguem, pois os elétrons adiantados em relação ao centro do pacote sentem um campo elétrico que os retarda. Analogamente, os elétrons atrasados sofrem uma aceleração maior do que os elétrons do centro do pacote. A distância entre os pacotes bem como o comprimento da trajetória devem ser múltiplos inteiros da frequência de oscilação do campo elétrico. Essa frequência é da ordem de 500MHz, na região de ondas de rádio, daí o nome da cavidade.

- **Câmara de vácuo**

Para evitar que os elétrons percam energia por colisões com outras partículas, o anel é mantido em ultra alto vácuo. Bombas de vácuo espalhadas por todo o percurso do anel garantem uma pressão da ordem de 10^{-9} Torr.

- **Sistema de proteção da radiação**

Para impedir que radiação chegue até a área liberada para usuários, o anel é isolado dessa área por espessas paredes de concreto.

3.1.3 O LNLS

Em 1981 iniciou um debate entre a comunidade científica brasileira a respeito do interesse e da viabilidade da construção de uma fonte de luz síncrotron. Em 1986 o ministério de ciência e tecnologia fundou o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas. Em julho de 1997 a fonte de luz síncrotron do LNLS entrou em operação com acesso para usuários externos. O síncrotron do LNLS tem uma circunferência de 93,21m com um diâmetro médio de 30m [24]. Existem 12 dipolos e atualmente 9 linhas de luz estão em operação com

acesso a usuários externos ¹. Cada linha cobre intervalos distintos de energia, pois são destinadas a diferentes técnicas. Unindo as faixas de energia cobertas por cada linha de luz, o espectro eletromagnético abrangido pela fonte de luz síncrotron vai de 12 eV a 24keV. Na figura 3.2 temos o fluxo de fótons em função da energia. Os intervalos de energia cobertos por algumas linhas de luz estão indicados.

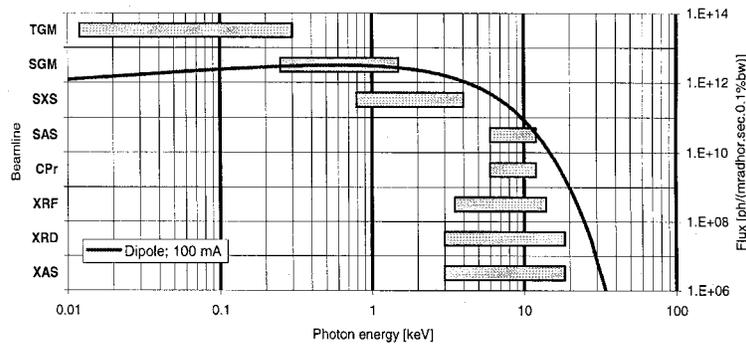


Figura 3.2: Fluxo de fótons em função da energia. Na direção da sigla de cada linha de luz está indicado o intervalo de energia coberto correspondente. Figura retirada da referência [25]

Um acelerador linear injeta elétrons no anel a uma energia de 120MeV. Após a injeção dá-se início ao processo de rampeamento, quando os elétrons são acelerados até a energia final de 1,37GeV. A corrente de injeção em média, é de 140mA. A corrente decai com o tempo e, ao final de um período de 8 horas, chega a aproximadamente 80mA. O tempo de vida ² da corrente é da ordem de 13 horas [25].

3.2 A linha XAS do LNLS

As linhas de luz de uma maneira geral são compostas por uma fonte, que no caso da linha que estamos descrevendo consiste em um dipolo, um monocromador, fendas de entrada e saída que se situam antes e após o monocromador e o detector. A figura 3.3 mostra um esquema de uma linha de luz. Os dados de

¹página do LNLS na internet: <http://www.lnls.br>

²Tempo para a corrente decrescer de $1/e$.

saída dos detectores são armazenados em um computador. A movimentação das amostras, fendas e do monocromador é toda automatizada e controlada por motores de passo via computador.

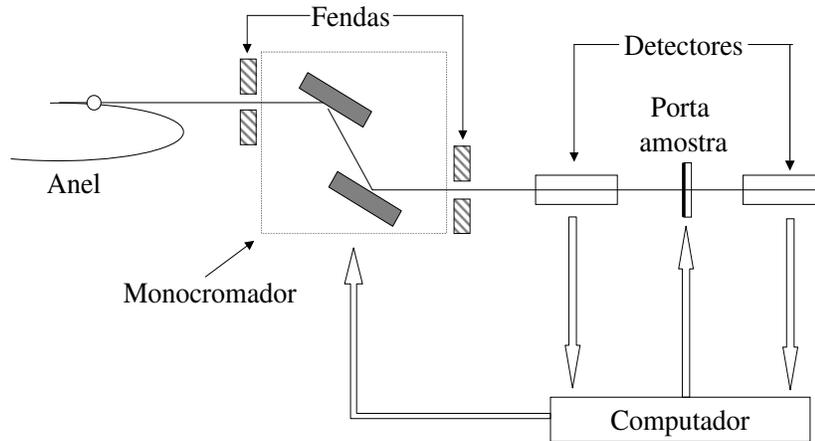


Figura 3.3: Esquema da linha de EXAFS

3.2.1 Monocromador

O funcionamento de monocromadores de cristal baseia-se na lei de Bragg [20] dada por:

$$m\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (3.1)$$

onde m é um inteiro, λ o comprimento de onda da radiação, d_{hkl} é a distância entre os planos cristalinos de índices de Miller (hkl) e θ é o ângulo entre a direção incidente e os planos (hkl) do cristal, como mostra a figura 3.4.

Segundo a equação 3.1 um feixe de raio X com um comprimento de onda λ incidente no cristal será difratado segundo um ângulo θ diferente para cada direção cristalográfica. No monocromador temos luz policromática incidindo em um cristal clivado em uma direção conhecida, isto é, d_{hkl} é dado. Cada comprimento de onda que compõe a luz incidente será difratado em um ângulo θ diferente segundo a equação 3.1. Como mostra esquematicamente a figura 3.5, girando-se os dois cristais conjuntamente são selecionados diferentes com-

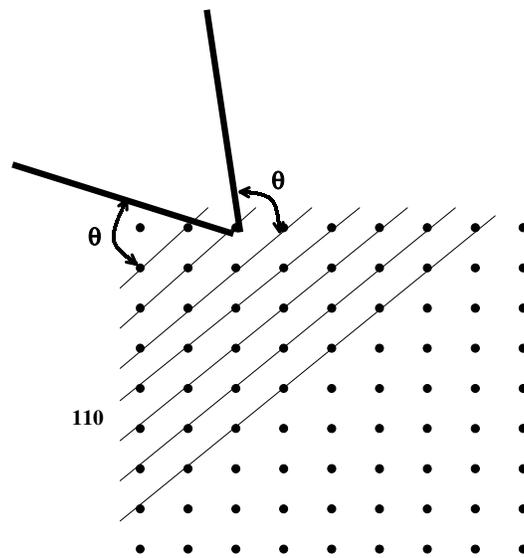


Figura 3.4: Esquema de um cristal, representado pelos pontos da rede de Bragg. A reflexão indicada é com respeito aos planos de índice (110) também marcados na figura.

primentos de onda. Claro que a figura 3.5 é uma representação simplificada do que realmente ocorre. A luz incidente não se divide em feixes, mas existe uma distribuição contínua de comprimentos de onda em função de θ . Por isso, a abertura vertical da fenda determina a resolução do comprimento de onda selecionado.

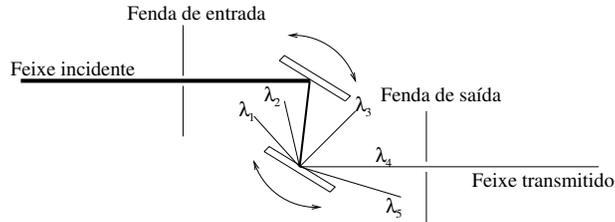


Figura 3.5: Esquema de um monocromador de cristal duplo. Cada comprimento de onda é difratado em um ângulo diferente segundo a lei de Bragg. Para tornar a figura mais clara só estão representados os feixes difratados pelo segundo cristal, mas o mesmo acontece para o primeiro. Do esquema vemos facilmente que girando os dois cristais rigidamente diferentes comprimentos de onda serão selecionados pela fenda de saída.

O tipo de monocromador esquematizado na figura 3.5, chamado monocromador de cristal duplo, permite que o feixe transmitido esteja na mesma direção do feixe incidente. Além disso, sua performance é maior com respeito aos instrumentos que se utilizam de uma única reflexão de Bragg. O feixe difratado tem uma largura intrínseca $\Delta\lambda$ proveniente do fato do feixe de luz atravessar um número finito de planos cristalinos (se houvessem infinitos planos, $\Delta\lambda$ seria nulo). Como o feixe é difratado por dois cristais, ele atravessa um número de planos maior do que no caso de um cristal, diminuindo a largura intrínseca. Para garantir o bom funcionamento do monocromador, os planos dos dois cristais devem estar perfeitamente alinhados. Uma forma de garantir isso é fazer o monocromador todo de um único bloco de cristal abrindo-se um canal no meio e mantendo os dois lados ainda ligados. Assim, se o cristal for suficientemente perfeito, as duas faces do monocromador estão naturalmente alinhadas.

Para obter-se bons monocromadores são necessários cristais de um tamanho razoável o mais perfeito possíveis. Alguns cristais utilizados são Ge e Si.

A resolução $\Delta\lambda$ do monocromador é dada pela dispersão angular $\Delta\theta$ do

ângulo de Bragg. Essa dispersão ocorre devido à divergência vertical do feixe e à largura angular intrínseca da difração. A divergência vertical do feixe é afetada pela dimensão finita da fonte e pela abertura vertical da fenda de entrada.

3.2.2 Detectores

Existem 3 sistemas de detecção disponíveis na linha XAS. São eles: transmissão, fluorescência e coleção total de elétrons secundários.

A maneira mais simples e direta de medir-se a absorção é por transmissão. Medindo-se a intensidade do feixe antes (I_0) e após a amostra (I), o coeficiente de absorção μ para uma amostra de espessura x é dado simplesmente por:

$$\mu x = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right). \quad (3.2)$$

Esse método exige que a amostra seja fina e, quando for o caso, depositada sobre um substrato que absorva pouco raio X na região de interesse. Para amostras onde o elemento absorvedor está muito diluído a relação sinal/ruído em medidas de transmissão é ruim. Se existem poucos átomos absorvendo a radiação incidente, haverá pouco contraste no espectro de absorção entre antes e após a borda em relação ao sinal de fundo originado por fótons espalhados. Portanto, esse sistema de detecção é aplicável em amostras onde o elemento absorvedor existe em altas concentrações.

Uma outra alternativa é medir processos que sejam proporcionais a absorção, como a fluorescência e a emissão de elétrons secundários. Na absorção, como vimos, um elétron é arrancado de um nível de caroço deixando o átomo absorvedor em um estado excitado. O processo de decaimento pode ser radiativo ou não radiativo como indicado na figura 3.6. No decaimento radiativo um elétron de um nível de energia mais externo ocupa o buraco deixado pelo fotoelétron, emitindo um fóton com energia igual à diferença de energia entre seus estados final e inicial. Esse mecanismo é chamado de fluorescência, por analogia ao processo que ocorre na região do visível.

Também é possível que o decaimento do estado excitado não envolva a emissão de um fóton. Esse tipo de processo é chamado de decaimento não radiativo. O processo de decaimento não radiativo dominante para as energias estudadas é o processo Auger. Um elétron de um nível superior ocupa o buraco deixado pelo fotoelétron e a conservação de energia é mantida pela promoção

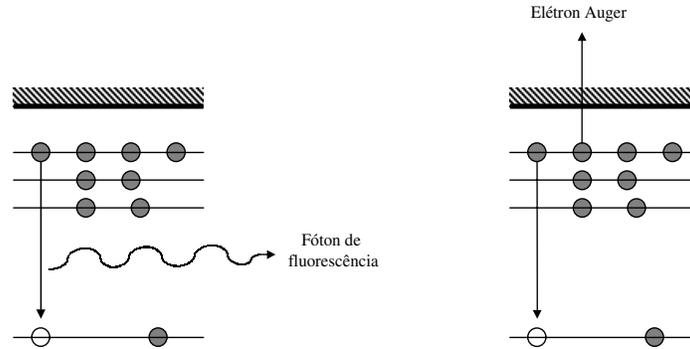


Figura 3.6: Representação de um decaimento radiativo com emissão de um fóton e de um possível decaimento não radiativo emitindo um elétron Auger

de um outro elétron para o contínuo como mostra a figura 3.6.

Esses dois mecanismos de decaimento competem entre si e sua probabilidade varia com o número atômico do átomo absorvedor, como mostra a figura 3.7. Para átomos mais leves a emissão Auger tem maior probabilidade, enquanto que para átomos mais pesados a fluorescência é mais provável. Além disso, para um mesmo elemento, a fluorescência é mais provável para a camada K do que para camadas L [26].

Ambos processos são proporcionais ao coeficiente de absorção pois a intensidade da fluorescência ou dos elétrons Auger produzidos é proporcional a probabilidade de que o fóton incidente tenha originado um buraco.

A energia dos fótons emitidos no processo de fluorescência é característica do átomo absorvedor e é menor do que a energia dos fótons incidentes. O sinal de fundo (*background*) é formado por fótons espalhados elástica ou inelasticamente (espalhamento Compton). Nos dois casos os fótons espalhados têm energia maior que a dos fótons de fluorescência. Dessa maneira, usando um sistema de detecção que discrimine a energia dos fótons coletados, é possível separar os fótons de fluorescência provenientes do processo de absorção do *background* e dessa maneira melhor a relação sinal/ruído da medida.

Na detecção total de elétrons secundários são coletados todos os elétrons emitidos pela amostra, tanto elásticos quanto inelásticos. Os elásticos são compostos por elétrons Auger e os próprios fotoelétrons. Os elétrons inelásticos são

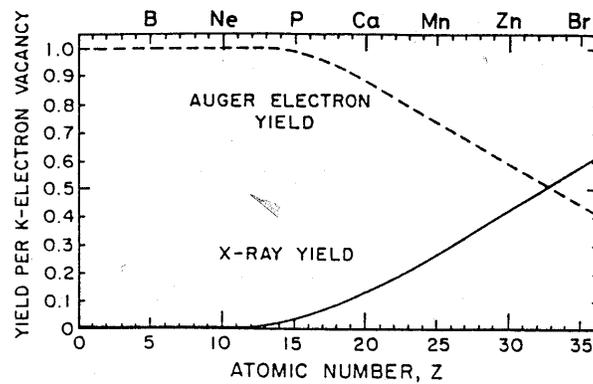


Figura 3.7: Intensidade de elétrons Auger e fótons de fluorescência emitidos por buraco de uma camada K em função do número atômico Z. Figura retirada da referência [27].

produzidos quando elétrons Auger ou fotoelétrons dão energia a outros elétrons por colisões inelásticas na matriz. Esses elétrons secundários produzidos inelasticamente são muito mais numerosos que os elásticos. Assim, na detecção total de elétrons secundários apenas uma pequena parcela é devida a elétrons Auger e fotoelétrons [26]. Já que a intensidade de elétrons Auger produzidos é proporcional a absorção, a intensidade dos elétrons inelásticos produzidos por espalhamentos com elétrons Auger também será proporcional a absorção. Essa proporcionalidade não se aplica a intensidade de fotoelétrons produzidos pois sua distribuição angular varia com a energia. No entanto, os complicados processos de cascata que levam a produção de elétrons secundários proporciona uma espécie de média angular.

Montagem

Na figura 3.8 temos esquematizadas as montagens dos três sistemas de detecção disponíveis na linha XAS.

Na medida de transmissão basta medir a intensidade do feixe de raio X antes e após a amostra. Para isso são usadas duas câmaras de ionização.

Para a detecção total de elétrons secundários o porta-amostra fica dentro de uma câmara com gás hélio. Os elétrons provenientes da amostra ionizam o gás levando a uma amplificação do sinal. Como já mencionado anteriormente, a

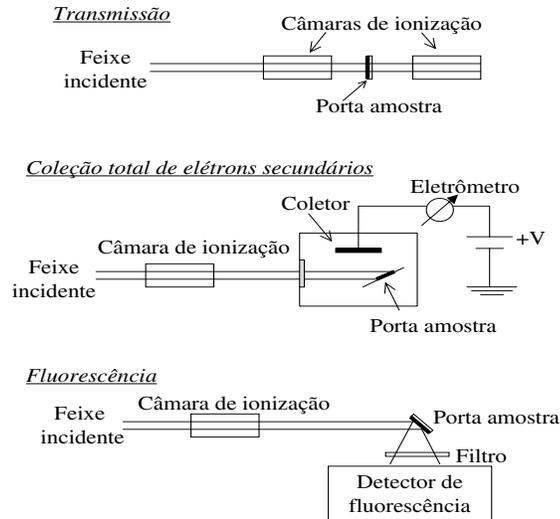


Figura 3.8: Esquema de três possíveis sistemas de detecção: transmissão, coleção total de elétrons secundários e fluorescência.

grande maioria dos elétrons coletados são gerados por espalhamentos inelásticos dos elétrons Auger e dos fotoelétrons. A energia desses elétrons secundários inelásticos ao sair da amostra é de dezenas de eV. Na figura 3.9 temos a seção de choque de ionização do He por impacto com elétrons. Vemos que para elétrons com energias da ordem de 50 eV a seção de choque é aproximadamente $2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$, um valor não desprezível. No entanto, o principal motivo para ser escolhido o He não é esse. A seção de choque de ionização por impacto com elétrons do Xe, por exemplo, é cerca de 20 vezes superior à do He [28]. Assim, aparentemente, usando-se Xe ao invés de He, o efeito de amplificação do sinal seria muito mais eficaz. O que faz o He ser mais indicado em nosso caso, é que sua seção de choque de fotoionização é pequena para a faixa de energia dos fótons incidentes, que no caso do Er é próxima a 8keV. Na figura 3.10 é mostrada a eficiência de fotoionização. Vemos que para energias acima de 10keV, essa eficiência é praticamente nula para o He. Dessa maneira, o sinal de fundo proveniente da ionização do He pelos fótons incidentes é baixo.

Na detecção por elétrons secundários a amostra é posicionada em um ângulo tal que toda sua superfície seja atingida pelo feixe. O porta-amostra e a câmara

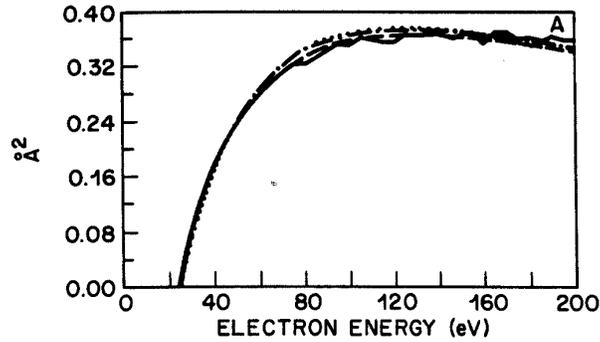


Figura 3.9: Seção de choque de ionização do He por choques com elétrons, em função da energia do elétron. No sistema de detecção por coleção total de elétrons secundários os elétrons inelásticos saem da amostra com energias de até 50eV, onde a seção de choque do He tem um valor próximo a $2 \times 10^{-15} \text{cm}^2$. Figura retirada da referência [28].

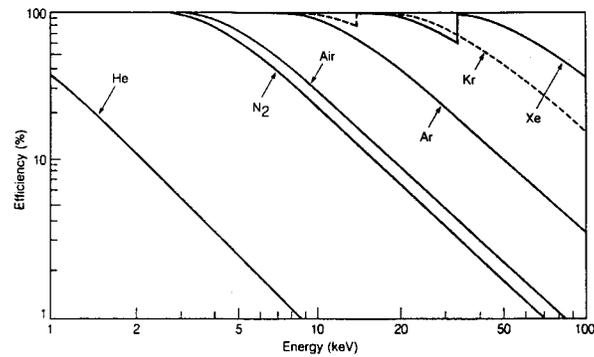


Figura 3.10: Eficiência de fotoionização do He em função da energia do fóton. Figura retirada da referência [29].

estão aterrados e os elétrons ejetados são coletados por uma placa polarizada positivamente. Um eletrômetro mede a corrente correspondente ao número de elétrons coletados por unidade de tempo. Para esse sistema de detecção é necessário que o substrato e a amostra sejam condutores.

No LNLS existem dois detectores de fluorescência disponíveis. Um detector semiconductor da marca Canberra de Si(Li) e um cintilador de NaI. Com ambos detectores é possível selecionar a banda em energia que deseja-se medir. Com o cintilador é possível detectar fótons com energias até da ordem de MeV. Consequentemente ele tem baixa resolução. O detector de Si(Li), por outro lado, é adaptado para medir baixas energias (da ordem de keV). Assim, com o mesmo número de canais é possível obter uma resolução muito melhor. Para distinguir os fótons de fluorescência dos fótons incidentes é necessário uma resolução da ordem de eV, que não é possível alcançar com o cintilador. Assim, na prática, somente com o detector de Si(Li) é possível detectar os fótons de fluorescência separadamente do sinal de fundo, formado pelo fótons incidentes espalhados. Porém, esse detector é limitado pelo número máximo de contagens. O número de contagens que o detector de NaI processa sem saturar é muito superior ao de Si(Li).

Para os sistemas de detecção por elétrons secundários e fluorescência ainda é usada uma câmara de ionização antes da amostra pois sempre é necessário normalizar o sinal medido pelos detectores pela intensidade do feixe incidente.

3.3 Medidas de EXAFS

As medidas de EXAFS foram realizadas na linha XAS do LNLS [30] em colaboração com os Drs. Hélio Tolentino e Maria do Carmo Martins Alves.

As medidas foram feitas na borda L_{III} do Er que corresponde a uma energia de 8358eV. Os espectros de absorção para EXAFS foram medidos em um intervalo de 8300 a 8700 eV com passos de 2 eV. Foi usado um monocromador *channel cut* de Si 111 que cobre o intervalo em energia de 2,010 a 14,200 keV [24] e tem resolução de $\Delta E/E \sim 1,8 \times 10^{-4}$ [30]. O sistema de detecção utilizado para todas amostras foi coleção total de elétrons secundários.

3.3.1 Padrões

Além de nossas amostras foram medidos dois padrões: Er_2O_3 e ErSi_2 . A amostra de ErSi_2 é um filme fino depositado sobre Si e seu espectro de absorção foi medido por elétrons secundários. O Er_2O_3 consiste em uma amostra em pó e por ser bem concentrada seus espectros foram sempre feitos por transmissão. Para as medidas por transmissão é preciso preparar uma amostra homogênea. Para isso o pó era misturado a um solvente que não o diluísse completamente nem permitisse a formação de aglomerados. O solvente que utilizamos foi isopropanol. A seguir, passava-se a solução por um filtro, obtendo assim uma amostra uniforme. Além disso, a espessura da amostra não pode ser aleatória. Se a amostra for muito espessa vai absorver demais e não teremos sinal após a borda. Por outro lado, não pode ser muito fina a ponto de não haver contraste no espectro de absorção entre antes e após a borda. A quantidade usada de pó é calculada tal que a espessura da amostra obtida proporcione uma variação na absorbância ³, entre antes e após a borda, de ~ 1 . Sabendo o coeficiente de absorção, μ , de cada elemento presente na amostra e a área ocupada por ela, é calculada a quantidade de material necessária para obter-se uma amostra de espessura x tal que $\Delta\mu x \sim 1$. Usando esse critério preparamos nossas amostras de Er_2O_3 com 7mg do pó, depositada sobre uma área circular com 15mm de diâmetro.

3.3.2 Amostras

Inicialmente tentamos medir por transmissão amostras preparadas sobre kapton de $25\mu\text{m}$ de espessura. Essas amostras são de difícil manuseio pois o substrato enrola-se sob a tensão mecânica interna do a-Si:H. Como não obtivemos uma relação sinal/ruído muito boa, provavelmente porque o Er em nossas amostras está muito diluído, tentamos então medir por coleção total de elétrons secundários. Para isso utilizamos outras amostras que já haviam sido depositadas sobre Si cristalino dopado tipo n . Por detecção de elétrons secundários obtivemos uma relação sinal/ruído melhor e utilizamos esse sistema para todas as amostras. Na época em que as medidas foram realizadas a linha XAS ainda não dispunha de um bom detector de fluorescência.

³Absorbância é o coeficiente de absorção vezes a espessura da amostra (μx da equação 3.2), isto é, é o valor efetivamente medido no espectro de absorção.

Como as amostras foram depositadas sobre um substrato cristalino, dependendo do ângulo entre a amostra e o feixe incidente apareciam picos de Bragg no espectro de absorção provenientes do substrato. Esses picos eram muitas vezes maiores até que a linha branca. O procedimento de ficar girando a amostra até encontrar o ângulo ideal nos ocupava bastante tempo.

Podemos dividir nosso trabalho em 2 partes. Na primeira parte foram medidas amostras depositadas por RF *co-sputtering*. Foi medido um total de 10 amostras com diferentes concentrações de oxigênio. Na segunda parte foram medidas duas amostras, uma do grupo das 10 anteriores e uma outra onde o Er não foi co-depositado mas sim implantado posteriormente. As duas amostras foram recozidas e estudamos como se modifica a vizinhança química do Er com a temperatura de recozimento. Pudemos também comparar como os diferentes sistemas de deposição influenciam esse comportamento. Vamos denominar as 2 partes do trabalho como: “vizinhança química em função da concentração de oxigênio” e “co-deposição versus implantação”, respectivamente.

Alguns detalhes que determinam a estatística da medida não foram os mesmos para cada parte. São eles o tempo de aquisição por passo de energia e o número de espectros medidos. Por isso, vamos descrever esses detalhes que são particulares a cada parte do experimento separadamente.

Vizinhança química em função da concentração de oxigênio

Essas medidas foram realizadas em dois períodos: 1/nov/97 e 26-28/fev/98.

Foram feitos 5 espectros de cada amostra, para posteriormente ser usada a média. Cada espectro foi medido de 8300 a 8700eV em passos de 2eV. Para cada passo de energia o sinal foi integrado durante 1 segundo.

Co-deposição versus Implantação

As medidas dessa parte do trabalho foram feitas durante 1 período de feixe, 24-27/nov/98. O recozimento foi feito cumulativamente a temperaturas (T_A) de 200 a 1100° C em passos de aproximadamente 100° C. O tempo de recozimento foi de 20 minutos para cada temperatura. Entre cada passo de recozimento eram feitas as medidas de EXAFS. Para evitar contaminação com o oxigênio do ar o tratamento térmico foi feito em atmosfera de N₂.

Foram medidos em média 10 espectros por amostra por temperatura com tempo de aquisição de 1 segundo por passo de energia.

3.4 Preparação das amostras

Vamos falar de cada um dos sistemas de preparação por vez. Foram medidas amostras preparadas por RF *co-sputtering* e uma preparada por implantação de Er em a-Si:H.

3.4.1 Deposição por RF *co-sputtering*

As amostras foram preparadas pela aluna de doutorado Ana Carola Iñiguez seguindo-se a rotina básica de preparação de a-Si:H [31].

Na deposição por rf *sputtering* temos um alvo sobre o qual é aplicada uma tensão de rádio frequência. Acima do alvo são posicionados os substratos sobre os quais será depositada a amostra. Essa montagem fica dentro de uma câmara onde é feito vácuo. Após alcançada uma pressão satisfatória, gases são introduzidos controladamente a uma baixa pressão. A tensão de rádio frequência ioniza os gases presentes na câmara, formando um plasma. Os íons são acelerados contra o alvo. Por transferência de momento os íons arrancam átomos do alvo que irão se depositar sobre o substrato, que está aterrado. Entre os gases adicionados na câmara é usado um gás pesado que cumpre o papel de arrancar os átomos do alvo. Em nosso caso foi usado Ar. Além de Ar também adicionamos H₂ e O₂. O hidrogênio é usado para passivar as ligações pendentes do silício amorfo. A concentração de O nas amostras foi variada usando-se diferentes pressões parciais desse gás na câmara de deposição.

A pressão de base na câmara antes da adição dos gases foi sempre melhor que $2,2 \times 10^{-6}$ mbar. O alvo é composto por uma bolacha de Si cristalino de alta pureza parcialmente coberto por cacos de Er metálico. O substrato que utilizamos para as medidas de EXAFS foi Si cristalino (111) tipo *n*.

Os parâmetros de deposição mantidos fixos para todas as amostras estão apresentados na tabela 3.1. RF Bias é a tensão de auto-polarização do catodo e é proporcional à potência da tensão de rf aplicada. Antes de cada deposição é feito um pré-*sputtering*. O plasma é formado mas o substrato é posicionado de forma a impedir que os átomos retirados do alvo se depositem sobre ele. Isso é feito para retirar a camada de óxido que invariavelmente se forma sobre a superfície dos cacos de Er metálico e do Si. Os únicos parâmetros variados entre deposições foi a pressão parcial de oxigênio, que ficou entre 0 e 1×10^{-5} mbar, e a área total do alvo de Er.

| | |
|------------------------------------|-----------------------------|
| Pressão de base | $< 2,2 \times 10^{-6}$ mbar |
| Pressão de base com N ₂ | $< 1,6 \times 10^{-6}$ mbar |
| Pressão total | $15,0 \times 10^{-3}$ mbar |
| Fluxo de H ₂ | 2,0 sccm |
| RF Bias | -700V |
| Temperatura do substrato | 200°C |
| Tempo de pré- <i>sputtering</i> | 15min |
| Tempo de deposição | 120min |

Tabela 3.1: Parâmetros da deposição por *sputtering* mantidos fixos para todas as amostras

A composição das amostras foi medida por RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*). Essas medidas foram realizadas no LAMFI, USP por Ana Carola Iñiguez. Os valores encontrados para as concentrações de Er e O relativas a Si ($[Er]/[Si]$ e $[O]/[Si]$) estão listados na tabela 3.2. Da tabela vemos que mesmo nas amostras em que não foi incorporado O intencionalmente (pressão parcial de O igual a zero) existe uma concentração residual desse dopante da ordem de 0,2 at. %. Essa concentração residual é típica de a-Si:H preparado por deposição assistida por plasma [3].

| amostra | $[O]/[Si]$ % | $[Er]/[Si]$ % |
|---------|---------------|---------------|
| A | $0,2 \pm 0,1$ | $2,5 \pm 0,5$ |
| B | $0,2 \pm 0,1$ | $0,9 \pm 0,2$ |
| C | $0,3 \pm 0,1$ | $1,5 \pm 0,3$ |
| D | $0,3 \pm 0,1$ | $0,4 \pm 0,1$ |
| E | $0,3 \pm 0,1$ | 5 ± 1 |
| F | $0,5 \pm 0,1$ | $0,3 \pm 0,1$ |
| G | $0,9 \pm 0,2$ | $0,4 \pm 0,1$ |
| H | $1,1 \pm 0,2$ | $1,0 \pm 0,2$ |
| I | $3,2 \pm 0,6$ | 5 ± 1 |
| J | 7 ± 1 | $0,3 \pm 0,1$ |

Tabela 3.2: Concentrações de O e Er em at. %. Esses valores foram obtidos por medidas de RBS.

3.4.2 Implantação

Foi medida apenas uma amostra implantada. Foi depositado a-Si:H no sistema de deposição descrito no item anterior, sem adição intencional de oxigênio, com a diferença que o alvo era composto apenas por Si cristalino. Posteriormente foi feita a implantação de Er pelo prof. Lívio Amaral do IF-UFRGS. Foi usado um feixe de Er de 300keV de energia. A profundidade da implantação usando-se essa energia é da ordem de $0,3\mu\text{m}$ [32], sendo que a amostra tem uma espessura de aproximadamente $0,5\mu\text{m}$. A concentração de Er na amostra é de 10^{16} cm^{-2} , correspondente a uma concentração relativa a Si ($[\text{Er}]/[\text{Si}]$) de 0,2 at.%. A concentração residual de O, $[\text{O}]/[\text{Si}]$, é de 0,2 at.%, comparável com a de érbio.

Capítulo 4

Análise dos dados

O resultado de uma medida de EXAFS consiste em um espectro de absorção em função da energia do fóton incidente como mostra a figura 4.1. É preciso separar o sinal EXAFS desse espectro e extrair os valores para número de vizinhos (N), distância interatômica (R) e fator de Debye-Waller (σ^2). A análise dos dados não é simples. São necessários muitos passos para obter-se os valores de N , R e σ^2 . Isso faz com que a análise não seja única e se ela não for feita criteriosamente pode-se facilmente obter resultados errôneos. Com o intuito de normatizar o tratamento e análise dos dados foi reunido um Comitê Internacional [33]. Atualmente existem programas específicos de análise de dados de EXAFS. Nossa análise foi feita utilizando o programa WinXAS 97 [34].

O primeiro passo na análise de dados é a subtração do *background* de absorção (μ_B) que tem sua origem na absorção devido a fenômenos que não estamos interessados em estudar, como espalhamento Compton e fotoexcitação de elétrons menos ligados. Para a subtração de μ_B é feito um ajuste na região antes da borda e então estende-se essa curva de ajuste para todo o intervalo medido. Normalmente usa-se como curva de ajuste para μ_B uma reta ou alguma outra função bem comportada que acompanhe a inclinação da pré-borda. A título de ilustração, na figura 4.1 temos um exemplo de ajuste de μ_B para os nossos dados, onde o *background* foi aproximado por uma reta.

O espectro de absorção é agora normalizado. A normalização é feita na altura das oscilações como mostra a figura 4.2. Dessa maneira, é possível comparar diferentes espectros.

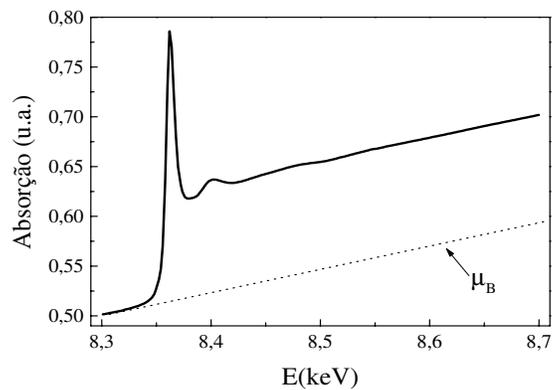


Figura 4.1: Exemplo de subtração da absorção de *background*. A região da pré-borda é ajustada por uma curva adequada e então estende-se essa curva para todo o intervalo medido. μ_B , dado pela curva ajustada, é então subtraído do sinal total. Espectro de absorção da amostra E.

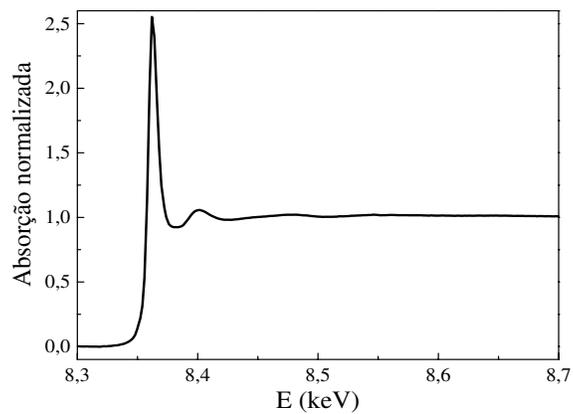


Figura 4.2: Espectro de absorção normalizado da amostra E. O ponto de normalização é tomado na altura do sinal EXAFS.

Após a subtração de μ_B é necessário separar o sinal EXAFS ($\chi(k)$) da absorção total. Para isso, primeiro isola-se a região de interesse, que é a região do espectro para energias acima da borda. Então, subtrai-se do sinal total a parte que chamamos de absorção atômica (μ_0). μ_0 é o sinal de absorção dos átomos de Er isolados, sem a influência de átomos vizinhos.

O sinal EXAFS assim obtido contém informações de várias esferas de coordenação. Da equação 1.5 vemos que vizinhos a diferentes distâncias contribuirão com diferentes frequências no sinal $\chi(k)$. Assim, para separarmos contribuições de distintas esferas de vizinhos faz-se uma decomposição espectral do sinal $\chi(k)$ através de uma transformação de Fourier. Na transformada de Fourier (TF) do sinal EXAFS, esferas de vizinhos a diferentes distâncias contribuirão com picos em diferentes posições.

A última parte da análise consiste em isolar o pico correspondente à esfera de coordenação de interesse e fazer a anti-transformada do intervalo escolhido. Desse modo, obtemos o sinal EXAFS proveniente de uma única esfera de coordenação. Através da simulação desse sinal podemos obter os parâmetros R , N e σ^2 .

Vamos passar agora a explicar mais detalhadamente as três principais partes da análise de dados. São elas: a subtração da absorção atômica, a transformação de Fourier e a simulação.

4.1 Subtração da absorção atômica

O primeiro passo é fazer a transformação da abscissa de energia para número de onda k . Como EXAFS tem origem em um fenômeno de interferência, sua expressão teórica (equação 1.5) é uma função de k (que é proporcional ao comprimento de onda) e não de E . Para isso é necessário conhecermos E_0 , a energia de ligação do fotoelétron arrancado (veja equação 1.6). E_0 é sensível a distribuição de elétrons de valência e portanto depende da vizinhança química. Assim, não o conhecemos a priori e sua escolha é uma tarefa delicada. De qualquer maneira, se pretendemos fazer comparações com padrões medidos, não é necessário o conhecimento do valor exato de E_0 . No entanto, é necessário que o valor estipulado diferencie do real da mesma forma para todos espectros que desejamos comparar. Por isso, normalmente estipula-se E_0 como sendo um ponto característico da curva, adotando-se o mesmo critério para todos os espectros. Em

nosso caso, o ponto adotado para E_0 foi o primeiro ponto de inflexão, que é dado pela raiz de menor valor da segunda derivada do espectro de absorção. Esse é o critério normalmente adotado em análise de EXAFS e ele se deve em grande parte ao fato de que a determinação de uma raiz é de fácil reprodução para diferentes espectros. Para um ajuste mais fino, a correção a E_0 é um parâmetro livre na simulação. O espectro em k está apresentado na figura 4.3. Observe que o ponto $k = 0$ corresponde ao ponto de inflexão na borda de absorção.

Existe, portanto, sempre uma incerteza de alguns eV na determinação de E_0 .

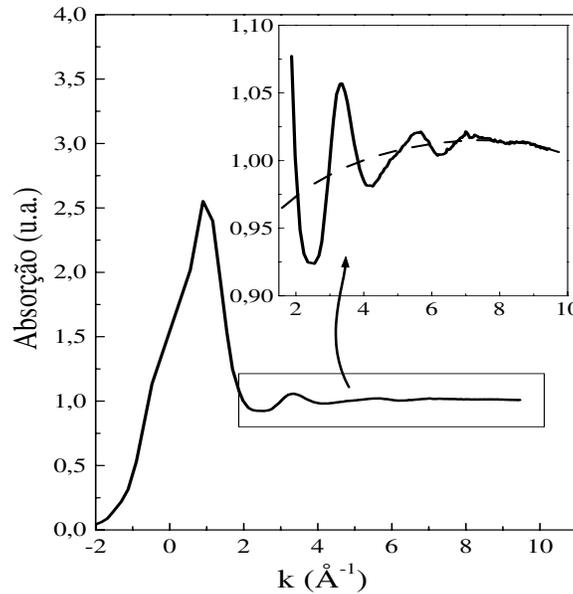


Figura 4.3: Espectro de absorção em k para a amostra E. No detalhe está mostrada uma ampliação da região de EXAFS. A linha tracejada é uma simulação da absorção atômica que é subtraída do sinal total.

No detalhe da figura 4.3 temos uma ampliação da chamada região de EXAFS que tem início logo após a borda e se estende até o final do espectro. Contudo, o sinal de EXAFS ainda está sobreposto à absorção atômica. As variações senoidais em $\chi(k)$ são de frequência suficientemente alta em relação às variações em μ_0 , de tal forma que, ajustando-se a região de EXAFS por um polinômio de baixo grau o ajuste irá ignorar χ e aproximar μ_0 . Assim, a absorção atômica é

ajustada por um polinômio de grau entre 3 e 5, como mostra a linha tracejada no detalhe da figura 4.3, e subtraída. Esse passo da análise dos dados deve ser feito com muito cuidado, pois o uso de uma função de ajuste inadequada irá distorcer o sinal EXAFS. O maior problema em não subtrair-se μ_0 corretamente aparece mais a frente na análise dos dados, quando efetuarmos a transformação de Fourier. Se o sinal EXAFS, após a subtração de μ_0 , ainda estiver sobreposto a uma função que varia lentamente, esse fundo oscilatório contribuirá na TF com picos sem significado físico para pequenos valores de R .

O sinal EXAFS obtido após a subtração de μ_0 está apresentado na figura 4.4. Nessa curva estão somadas as contribuições de várias esferas de coordenação.

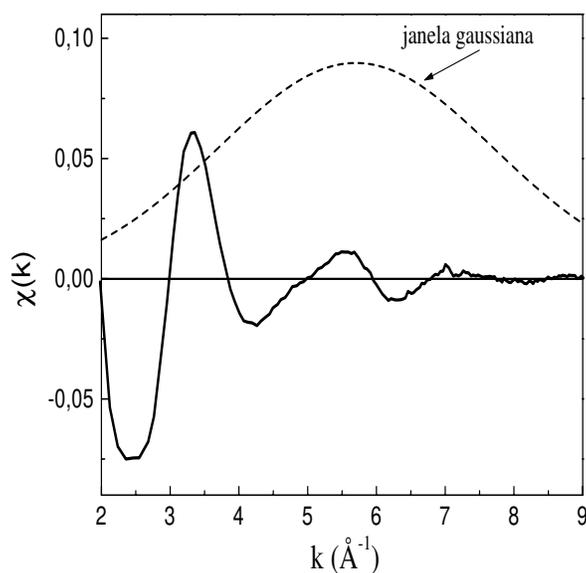


Figura 4.4: Sinal de EXAFS para a amostra E. A linha tracejada mostra um exemplo de janela usada na transformada de Fourier.

4.2 Transformação de Fourier

Para separarmos as contribuições de cada esfera de coordenação é feita uma transformada de Fourier do espectro da figura 4.4. Usualmente antes de ser transformada a curva é multiplicada por um fator de peso em k que pode ser

k^1, k^2 ou k^3 . Isso é feito para que as oscilações ao longo de todo intervalo tenham aproximadamente a mesma amplitude e assim contribuam igualmente. Na figura 4.5 temos um exemplo de um espectro de EXAFS para uma das nossas amostras pesado em k^2 . Veja como a amplitude das oscilações ao longo de k é bem mais uniforme em comparação com o espectro sem peso em k mostrado na figura 4.4.

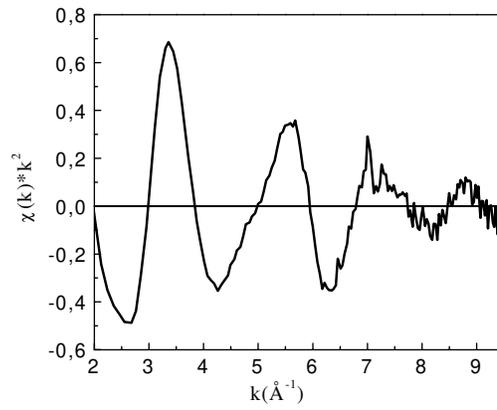


Figura 4.5: Sinal de EXAFS para a amostra E pesado em k^2 .

A linha tracejada indicada na figura 4.4 é uma função janela. O espectro $\chi(k) * k^n$ é multiplicado por essa função antes da transformação de Fourier. A TF é definida de $-\infty$ a $+\infty$. No entanto, a medida é feita dentro de um intervalo limitado. Assim, ao efetuarmos a transformação de Fourier em um intervalo finito, o intervalo “real” infinito é convoluído com uma função janela que decai abruptamente nos extremos [15]. Esses cortes bruscos levam ao aparecimento de picos espúrios na TF. Os efeitos de borda, como são chamados, podem ser minimizados impondo-se uma função janela que tenda a zero mais suavemente nos extremos, como o exemplo que mostramos na figura 4.4. Além disso, toma-se o cuidado de definir os extremos dos intervalos em pontos onde $\chi(k)$ cruza o zero para que os cortes sejam menos abruptos. É claro que mesmo uma janela suave modifica a TF de alguma maneira, por exemplo alargando os picos. O uso de diferentes funções janela irá modificar de maneira diversa o resultado da transformação. Por isso, é imprescindível que dados que serão comparados

posteriormente sejam analisados da mesma maneira, com os mesmos pesos em k e mesmas janelas. Além disso, o intervalo Δk escolhido para a transformação deve ser o mesmo para todos espectros, pois quanto maior o intervalo em k , maior será a resolução em r .

A transformada de Fourier do espectro está indicada na figura 4.6. Essa curva é chamada de pseudo RDF (RDF é a sigla em inglês para Função de Distribuição Radial). Em outras palavras ela define a probabilidade de se encontrar um átomo qualquer dentro de um intervalo dr dado que temos um átomo de Er em $r = 0$. No entanto, essa não é exatamente a função de distribuição radial, pois a posição do pico não corresponde a distância real entre os átomos de Er e as respectivas esferas de coordenação. Isso porque a fase $\psi(k)$ presente juntamente com R no argumento da função seno da expressão de EXAFS (equação 1.5), ainda não foi considerada. Assim, a TF está deslocada em r e por esse motivo usa-se o termo “pseudo” RDF para denominá-la. Apesar de ainda não ser possível obter dados quantitativos a respeito da vizinhança química a partir da pseudo-RDF (p-RDF), essa etapa da análise dos dados é muito útil para adquirirmos uma idéia qualitativa de como a vizinhança química do Er se compõe ou evolui.

4.3 Simulação

Isolando o pico da p-RDF referente à esfera de coordenação de interesse, é feita a anti-transformada de Fourier da região selecionada. Dessa forma, obtemos novamente o sinal de EXAFS, mas proveniente apenas da esfera de coordenação escolhida. Na figura 4.7 temos o sinal EXAFS da amostra E proveniente da primeira esfera de vizinhos. Essa curva foi obtida da anti-transformada do primeiro pico da TF. Usando o método de mínimos quadrados, foi feito o ajuste dessa curva segundo a equação 1.5 para encontramos os valores de N , R e σ^2 . Os valores desses parâmetros obtidos para essa amostra estão indicados na figura 4.7. ΔE_0 é a correção a E_0 , estipulado como o ponto de inflexão da curva de absorção, como já explicado na seção 4.1. Analisando a equação 1.5, vemos que além de N , R e σ^2 , as funções amplitude de retroespalhamento, $f(k)$, e fase, $\psi(k)$, também são desconhecidas. Dentro de uma boa aproximação podemos considerar que a fase e a amplitude de retroespalhamento dependem apenas da natureza química dos átomos absorvedor e espalhador, sendo independente das

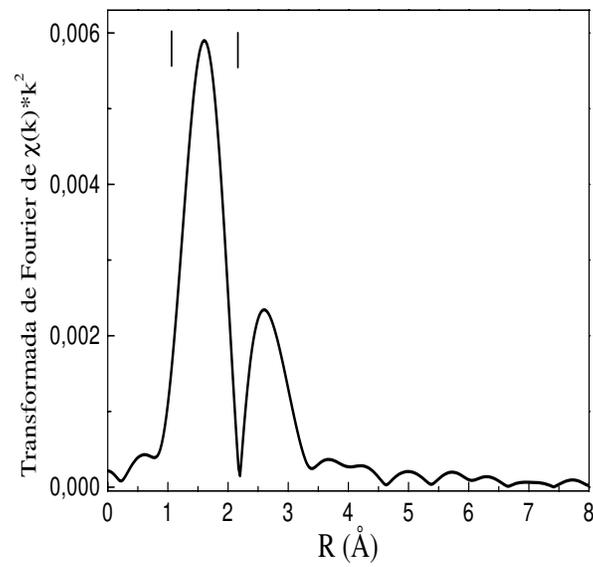


Figura 4.6: Transformada de Fourier do sinal de EXAFS tomado de 2 a 8,5 \AA^{-1} para a amostra E.

ligações entre eles [15, 14]. Isso quer dizer que sistemas de estrutura diferente, porém compostos pelos mesmos elementos químicos vão apresentar funções de fase e amplitude de retroespalhamento aproximadamente iguais. Isso é o que chamamos de transferabilidade de fase e amplitude. Os limites para essa transferabilidade são muito bem discutidos na referência [15]. Assim, podemos obter $f(k)$ e $\psi(k)$ experimentalmente medindo o sinal de EXAFS de um sistema de estrutura conhecida constituído pelas mesmas espécies atômicas presentes em nossa amostra. Para isso, são medidas amostras padrões que em nosso caso foram o Er_2O_3 e o ErSi_2 . A simulação mostrada na figura 4.7 foi feita usando as funções de fase e amplitude do par Er-O obtidas da medida do padrão Er_2O_3 .

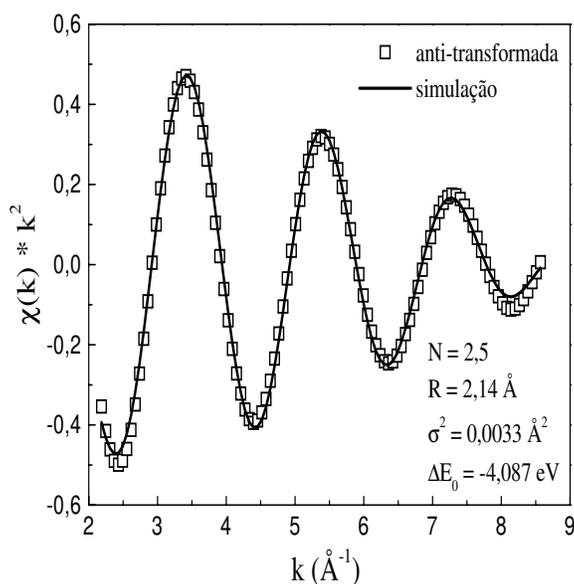


Figura 4.7: Simulação do espectro de EXAFS da amostra E proveniente apenas da primeira esfera de coordenação. Os valores para N , R , σ^2 e ΔE_0 obtidos através da simulação estão indicados. ΔE_0 é a correção a E_0 , estipulado como sendo a raiz de menor valor da segunda derivada do espectro.

A partir do que foi dito no parágrafo anterior vemos que é necessário ao menos se ter uma idéia de qual é o elemento vizinho ao átomo absorvedor. Em nosso caso sabíamos que poderia ser O ou Si, por isso foram medidos os padrões Er_2O_3 e ErSi_2 . Como já dito na seção 1.3, a dependência da forma das funções

$f(k)$ e $\psi(k)$ com o número atômico Z nos permite distinguir entre diferentes átomos espalhadores. Dessa forma descobrimos qual dos dois possíveis elementos compunha a primeira esfera de vizinhos do Er, através das simulações das nossas amostras. Na figura 4.8 mostramos as curvas de fase e amplitude referentes ao par Er-O obtidas do espectro experimental do Er_2O_3 .

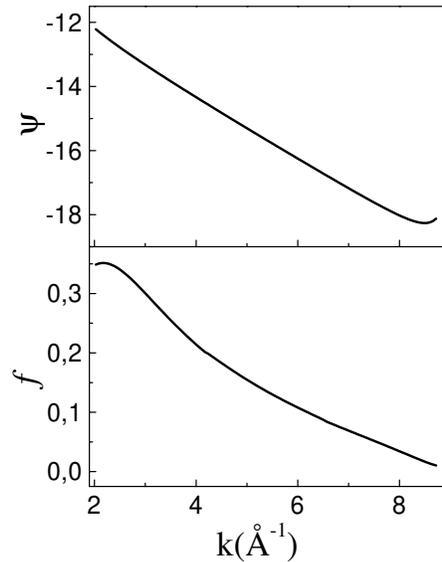


Figura 4.8: Fase, $\psi(k)$, (a menos de um fator de $2n\pi$) e amplitude de retroespalhamento, $f(k)$, do Er_2O_3 obtidos experimentalmente.

Uma outra maneira de obtermos as funções de fase e amplitude de retroespalhamento é através de cálculos teóricos. Faz-se um modelo para os potenciais dos tipos atômicos envolvidos e obtém-se as curvas teóricas para fase e amplitude. A maior dificuldade em obter-se $f(k)$ e $\psi(k)$ numericamente aparece justamente na determinação do melhor potencial efetivo agindo no fotoelétron. Essa dificuldade vem da alta energia do elétron. Em teoria de bandas, uma área onde esses potenciais já estão bem estabelecidos, os elétrons têm energias da ordem de sua energia de ligação [15].

Existem diversos motivos, específicos a EXAFS, que tornam curvas de fase e amplitude experimentais bem mais confiáveis do que teóricas. O principal deles vem dos erros sistemáticos provenientes da análise de dados. Deficiências, mes-

mo que pequenas, na subtração da absorção atômica afetarão o sinal EXAFS de maneira imprevisível. Ao utilizarmos fase e amplitude experimentais, se a análise for cuidadosamente feita, esses efeitos ao menos serão os mesmos para os padrões também, não afetando assim o resultado final. Ao utilizarmos curvas teóricas, no entanto, não existe essa compensação. Além disso, efeitos de muitos corpos não são considerados nos cálculos teóricos e levam a uma redução da amplitude total. Essa falha é corrigida acrescentando-se mais um parâmetro livre na simulação (o fator de redução de amplitude, S_0^2), o que reduz a precisão na determinação do número de coordenação quando utilizamos amplitudes teóricas (para mais detalhes ver [15]). Como S_0^2 também depende pouco da vizinhança química, ele já está naturalmente incluído na amplitude obtida experimentalmente. No entanto, fases e amplitudes obtidas através de cálculos teóricos são muito úteis quando não é possível encontrar amostras padrões adequadas.

Capítulo 5

Resultados

5.1 Vizinhança química em função da concentração de oxigênio

Foram medidas 10 amostras preparadas por RF *co-sputtering* (veja seção 3.4.1) com diferentes concentrações de oxigênio [31]. As concentrações de Er e O em *at. %* dessas amostras estão na tabela 3.2. Nas figuras 5.1 e 5.2 estão apresentados o espectro de absorção normalizado e o sinal EXAFS $\chi(k)$, respectivamente, para duas amostras representativas (as com maior e menor concentração de O) e para os padrões [35]. Dessa figura vemos uma grande semelhança do sinal EXAFS entre as duas amostras. O que nos leva a crer, a partir dessa análise qualitativa, que a concentração de oxigênio não modifica muito o ambiente químico do Er. Além disso, as oscilações do sinal EXAFS para as amostras são mais similares a do Er_2O_3 do que do ErSi_2 . Isso é evidenciado principalmente pela primeira oscilação.

As correspondentes p-RDF das curvas da figura 5.2 estão mostradas na figura 5.3. A transformada de Fourier do sinal de EXAFS foi feita no intervalo de 2,1 a $8,6 \text{ \AA}^{-1}$ com peso em k^2 , seguindo os trabalhos anteriores de EXAFS de Er em c-Si [10, 11]. Todas amostras medidas apresentaram curvas semelhantes às apresentadas na figura 5.3. Dessa figura vemos que a posição do pico de primeiro vizinho nas amostras é próxima à do primeiro pico do padrão Er_2O_3 . Essa é uma indicação de que a primeira esfera de vizinhos do Er em ambas amostras é composta por átomos de O. O segundo pico da p-RDF das amostras está

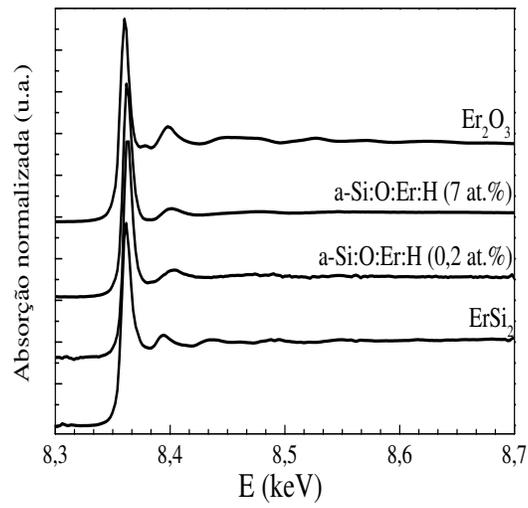


Figura 5.1: Espectro de absorção normalizado para as amostras com maior e menor concentração de oxigênio e para os padrões.

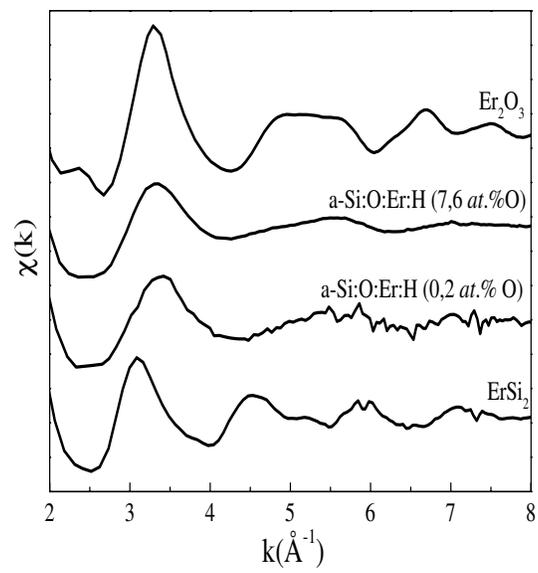


Figura 5.2: Oscilações de EXAFS das amostras com maior e menor concentração de oxigênio e dos padrões

próximo ao pico de primeiro vizinho do padrão ErSi_2 , indicando uma esfera de coordenação do Er composta por átomos de Si.

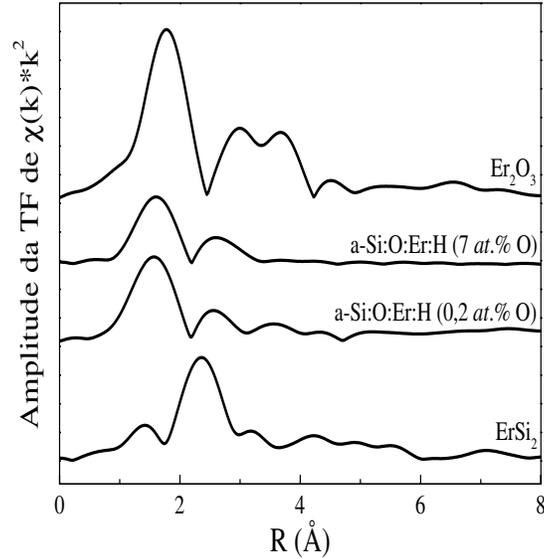


Figura 5.3: Pseudo RDF das mesmas amostras da figura 5.2. Essa curva é o resultado da transformação de Fourier do sinal EXAFS pesado em k^2 , $\chi(k) * k^2$, de 2,1 a $8,6 \text{ \AA}^{-1}$. A janela utilizada foi uma função de Bessel com parâmetro 4.

No Er_2O_3 o Er está coordenado com 6 átomos de oxigênio ocupando 2 sítios diferentes, em um todos os átomos de O estão separados do Er pela mesma distância, $2,265 \text{ \AA}$. No outro o Er está coordenado com 2 átomos de O a $2,245 \text{ \AA}$, outros 2 a $2,254 \text{ \AA}$ e 2 átomos de O a $2,319 \text{ \AA}$ [10]. A distância média Er-O usada foi de $2,26 \text{ \AA}$ [10]. Usando esses parâmetros conhecidos obtivemos as funções de fase e amplitude do par Er-O, empregadas na simulação da anti-transformada do primeiro pico da p-RDF das amostras. Os valores obtidos para a distância Er-O (R_O) e número de coordenação (N_O) e fator de Debye-Waller (σ_O^2) são apresentados na tabela 5.1.

Analisando os 2 primeiros picos da p-RDF podemos imaginar duas possibilidades de vizinhança para o Er: 1) Os átomos de Er podem estar ocupando 2 sítios distintos, um composto por átomos de O e outro por Si ou 2) Só existe um tipo de sítio para o Er, formado por átomos de O como primeiros vizinhos

| amostra | [O]/[Si] (%) | coordenação | distância Er-O (Å) | σ_O^2 (Å ²) |
|--------------------------------|--------------|-------------|--------------------|--------------------------------|
| A | 0,2 | 2,0 | 2,14 | -0,0039 |
| B | 0,2 | 2,3 | 2,12 | 0,0044 |
| C | 0,3 | 2,4 | 2,18 | 0,0079 |
| D | 0,3 | 2,5 | 2,09 | -0,0021 |
| E | 0,3 | 2,5 | 2,14 | 0,0033 |
| F | 0,5 | 2,7 | 2,12 | 0,0073 |
| G | 0,9 | 2,7 | 2,05 | 0,0030 |
| H | 1,1 | 2,8 | 2,07 | 0,0028 |
| I | 3,2 | 3,3 | 2,14 | 0,0036 |
| J | 7 | 3,6 | 2,14 | 0,0097 |
| Er ₂ O ₃ | | 6 | 2,26 | |

Tabela 5.1: Valores de coordenação (N_O), distância interatômica (R_O) e fator de Debye-Waller (σ_O^2) obtidos da simulação das oscilações de EXAFS da primeira esfera de vizinhos. As barras de erro para N_O , R_O e σ_O^2 são estimados em 0,3, 0,02Å e 0,0008Å², respectivamente. Também são dadas as concentrações de oxigênio em *at.%*.

e átomos de Si em uma segunda esfera de coordenação. Para encontrarmos os parâmetros R_{Si} , N_{Si} e σ_{Si}^2 referentes ao segundo pico da p-RDF foi feita a anti-transformada dos dois primeiros picos juntos. Na simulação foi levada em conta duas esferas de coordenação, uma composta por átomos de O e outra composta por átomos de Si. Os parâmetros R_O , N_O e σ_O^2 já obtidos anteriormente para o primeiro pico foram mantidos fixos. Para a simulação dos parâmetros referentes ao par Er-Si foi usada a fase e amplitude obtida do padrão $ErSi_2$, onde a distância Er-Si é de $3,00\text{\AA}$ com um número de coordenação igual a 12 [10]. Dessa maneira encontramos para nossas amostras que a separação Er-Si varia entre $3,10$ e $3,17 \pm 0,04\text{\AA}$. Essa distância interatômica encontrada é bem maior que a distância Er-Si no $ErSi_2$. Isso nos levou a concluir que em nossas amostras ocorre a situação (2), isto é, os átomos de Si formam uma segunda esfera de coordenação e a primeira é composta apenas por átomos de O.

5.2 Co-deposição versus Implantação

Foram medidas duas amostras, uma preparada por co-sputtering (ver seção 3.4.1) e outra por implantação de Er em a-Si:H (ver seção 3.4.2). As duas amostras passaram por tratamentos térmicos cumulativos, entre os quais foram medidos os espectros de EXAFS (ver seção 3.3.2).

Na figura 5.4 temos as oscilações de EXAFS para as duas amostras e para os padrões [36, 37]. Somente as curvas das amostras sem tratamento térmico e recozidas a 1100°C são apresentadas. As duas curvas para a amostra co-depositada são semelhantes à curva para o padrão Er_2O_3 . Já para a amostra implantada há uma visível diferença entre as duas curvas apresentadas. O sinal EXAFS da amostra sem tratamento térmico é semelhante a do $ErSi_2$, enquanto que quando recozida a 1100°C a amostra apresenta uma curva similar à do Er_2O_3 .

Na figura 5.5 temos as transformadas de Fourier das curvas da figura 5.4 pesadas em k^2 . Dessa figura vemos que a posição do pico de primeiro vizinho para a amostra co-depositada muda pouco com o recozimento e está bem próxima ao pico referente a distância Er-O no Er_2O_3 . Para as temperaturas de recozimento intermediárias obtivemos curvas semelhantes. Isso é uma indicação de que o primeiro vizinho do Er nessas amostras é oxigênio para todas as temperaturas de recozimento.

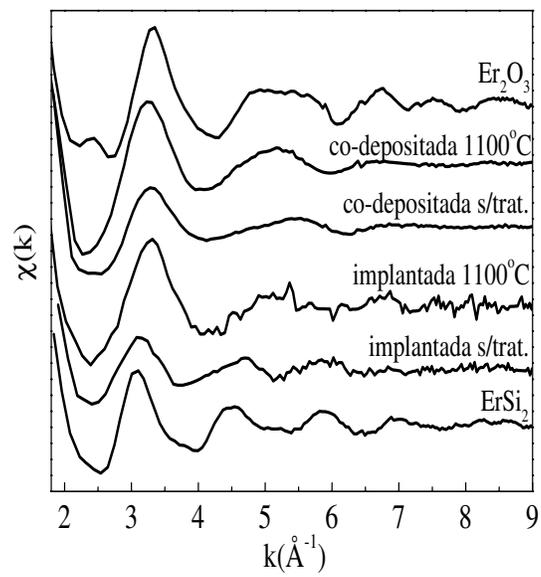


Figura 5.4: $\chi(k)$ para as duas amostras (co-depositada e implantada) sem tratamento térmico e recozidas a 1100°C e para os padrões.

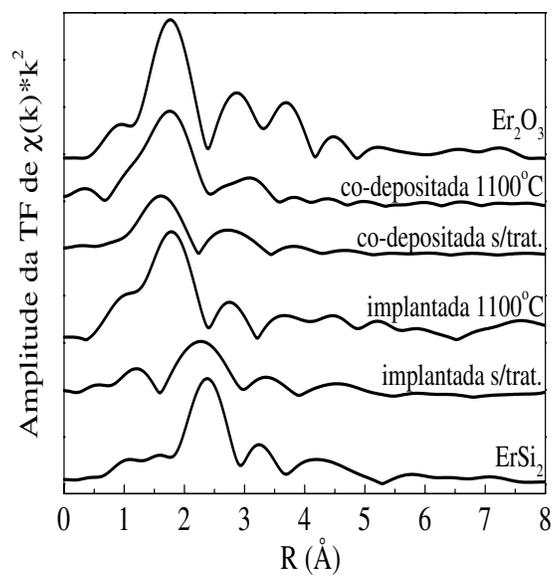


Figura 5.5: Pseudo RDF das amostras da figura 5.4. Essa curva é o resultado da transformação de Fourier do sinal EXAFS pesado em k^2 , $\chi(k) * k^2$, de 2,0 a $8,5 \text{ \AA}^{-1}$. A janela utilizada foi uma função de Bessel com parâmetro 4.

Para a amostra implantada há uma grande diferença na posição do primeiro pico da p-RDF entre a amostra sem tratamento e a recozida a 1100°C. Para a amostra sem tratamento térmico o primeiro pico está próximo do primeiro pico do ErSi₂, enquanto que para a amostra recozida a 1100°C a posição do primeiro pico coincide com o do Er₂O₃. Já era esperada uma diferença nessas duas p-RDF devido as oscilações de EXAFS bem diferentes que esses dois tratamentos apresentaram, (figura 5.4). As curvas da figura 5.5 indicam que os primeiros vizinhos do Er são átomos de Si na amostra sem tratamento térmico e átomos de O na amostra recozida a 1100°C. As curvas para todas as temperaturas intermediárias de recozimento assemelham-se à da amostra sem tratamento térmico. O Er está rodeado por átomos de Si desde a implantação até o recozimento a 850°C, que foi o último recozimento feito abaixo de 1100°C.

Nas figuras 5.6 e 5.7 estão apresentadas a distância ao primeiro vizinho e a coordenação obtidas da simulação para todas as temperaturas de recozimento das amostras co-depositada e implantada, respectivamente. As barras de erro nessas figuras compreendem um intervalo de confiança de 95%, isto é, os valores reais de N e R têm uma probabilidade de 0,95 de estarem compreendidos dentro do intervalo delimitado pelas barras de erro.

Da figura 5.6 vemos que com o recozimento a vizinhança química do Er na amostra co-depositada evolui para uma similar à encontrada no Er₂O₃, onde o Er está ligado a 6 átomos de O a uma distância média de 2,26Å [10]. Tanto a distância Er-O como a coordenação aumentam suavemente com a temperatura de recozimento, começando com uma coordenação média de $3,1 \pm 0,3$ átomos de oxigênio a uma distância de $2,17 \pm 0,02\text{Å}$, para a amostra sem tratamento térmico.

Observando a figura 5.7 vemos que o comportamento da amostra implantada com o tratamento térmico é bem diferente. A começar pelo fato de que os átomos de Er estão inicialmente coordenados com átomos de Si, ao invés de O como encontrado na amostra co-depositada. A distância Er-Si aumenta com a temperatura de recozimento começando em $2,98 \pm 0,02\text{Å}$, bem próxima a encontrada no ErSi₂, e termina em $3,10 \pm 0,04\text{Å}$ para o recozimento a 850°C. A coordenação tem um comportamento mais complexo. Começa em 11 ± 1 diminuindo com a temperatura até o recozimento a 450°C e depois começa a aumentar. Após o recozimento a 550°C a amostra mostrou-se opaca e ao olhar no microscópio óptico vimos que sua superfície estava cheia de bolhas, prova-

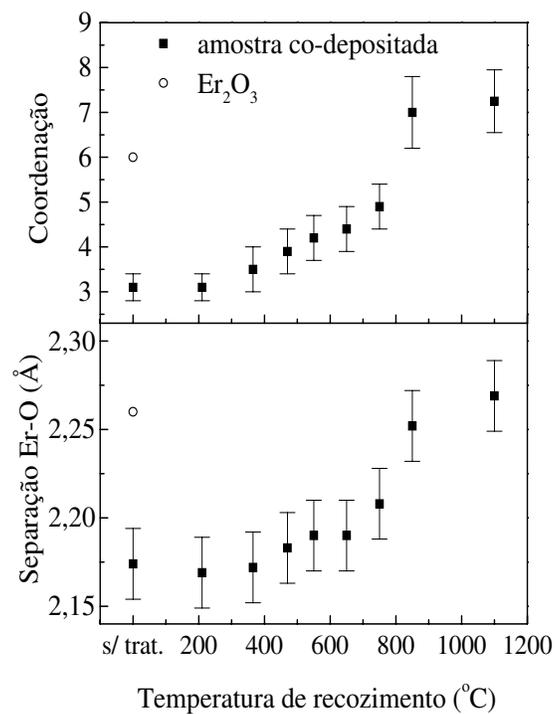


Figura 5.6: Número de coordenação (gráfico superior) e distância Er-O (inferior) em função da temperatura de recozimento para a amostra co-depositada. Os valores correspondentes para o padrão Er₂O₃ também estão indicados (círculo vazado). As barras de erro correspondem a um intervalo de confiança de 95%.

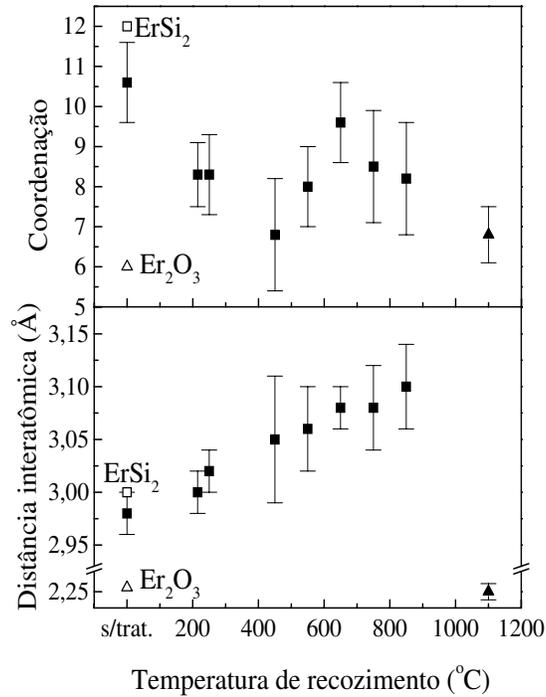


Figura 5.7: Número de coordenação (gráfico superior) e distância interatômica (inferior) em função da temperatura de recozimento para a amostra implantada. Os pontos representados por símbolos cheios correspondem aos valores obtidos para a amostras. Os símbolos vazados correspondem aos padrões. Para a amostra implantada recozida a todas as temperaturas até 850°C o Er está coordenado com Si (quadrados cheios) e para recozimento a 1100°C passa a se coordenar com oxigênio (triângulo cheio). As barras de erro correspondem a um intervalo de confiança de 95%.

velmente causadas pela efusão de hidrogênio [38]. Para $T_A = 750^\circ\text{C}$ e 850°C a coordenação mostra um pequeno decréscimo novamente, chegando a $8,2 \pm 1,4$ para 850°C . Para o recozimento a 1100°C da amostra implantada o Er passa a estar coordenado em média por $6,8 \pm 0,7$ átomos de O a $2,25 \pm 0,02 \text{ \AA}$, muito similar ao Er_2O_3 .

Capítulo 6

Discussão

6.1 Vizinhança química em função da concentração de oxigênio

Da tabela 5.1 vemos que a vizinhança química do Er em a-Si:H é formada por átomos de O na primeira esfera de vizinhos para todas as amostras medidas. Mesmo em amostras preparadas sem adição intencional de O, onde temos apenas uma concentração residual desse elemento da ordem de 0,2 at.%, os átomos de Er estão coordenados com oxigênio. Os valores para o fator de Debye-Waller são bem pequenos, chegando até mesmo a serem negativos em alguns casos. A técnica EXAFS não tem resolução angular. Portanto, σ_O^2 diz respeito apenas a desordem na direção radial. No a-Si:H a desordem é basicamente angular, tanto que sua função distribuição radial é quase idêntica a de c-Si para primeiro vizinho [39]. Talvez o fato do Er ser incorporado em tal matriz faça com que sua desordem local seja também majoritariamente angular. Além disso, os valores de σ_O^2 , obtidos por EXAFS, não são absolutos, mas relativos ao valor do fator de Debye-Waller do padrão. As distâncias Er-O ligeiramente diferentes para o padrão se traduz para EXAFS como desordem local. Isso faria com que, localmente, a desordem em nossas amostras seja menor do que no padrão. Levando aos valores negativos encontrados para σ_O^2 .

Para uma melhor visualização dos dados contidos na tabela 5.1, na figura 6.1 é apresentado um gráfico da distância Er-O em função do número de ordenação para todas as amostras e para o Er_2O_3 . As concentrações de O em

at.% estão indicadas próximas ao ponto da amostra correspondente.

Da figura 6.1 vemos que o número de coordenação aumenta com a concentração de O, apesar de não seguir uma relação linear. Para amostras apenas com oxigênio residual, onde as concentrações de Er e O são da mesma ordem, o número de coordenação é baixo ($2,0 \pm 0,3$ é o valor mínimo). Por outro lado, quando a concentração de oxigênio ultrapassa a de Er mais de 10 vezes, a coordenação chega ao valor máximo de $3,6 \pm 0,3$, muito abaixo da coordenação 6 do Er_2O_3 . Vale lembrar que para Er implantado em Si Cz é observada uma coordenação igual à do Er_2O_3 [10] e em amostras de Er e O co-implantados em Si Cz a coordenação encontrada é de $5,0 \pm 0,5$, ligeiramente menor que no Er_2O_3 [11] (em ambos trabalhos esses valores são encontrados para amostras recozidas a $\sim 900^\circ\text{C}$).

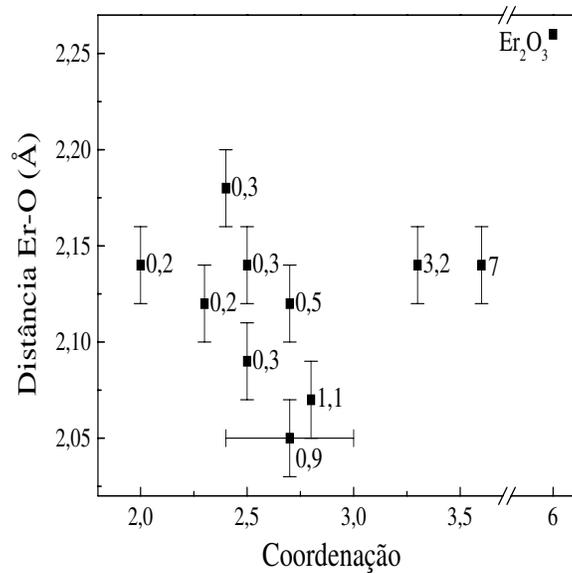


Figura 6.1: Número de coordenação versus distância Er-O. Os números próximos a cada ponto do gráfico indicam as concentrações de oxigênio em *at.%* da amostra correspondente. Para maior clareza a barra de erro em N_O está indicada em apenas um ponto, os demais apresentam barra de erro igual.

Como mencionado no capítulo 4, uma análise descuidada pode levar a valores errôneos. Ao encontrarmos valores tão baixos para N , comparado com o que

já havia sido medido em c-Si [10, 11], houve um auto-questionamento se nossos resultados eram confiáveis. Um efeito que poderia levar a falsos baixos valores de coordenação é a correlação entre N e σ^2 . Da equação 1.5, vemos que esses dois parâmetros estão relacionados com a amplitude do sinal EXAFS. Diminuindo N ou aumentando σ^2 , temos uma atenuação da amplitude de $\chi(k)$. Assim, pode ser que o programa encontrasse um ajuste bom usando valores para N e σ^2 menores que o real. A atenuação causada pela subestimação de N seria compensada pelo baixo valor de σ^2 . Para testarmos se isso estava ocorrendo, fizemos alguns ajustes com N fixo em 5 ou 6, que são os valores encontrados na literatura para c-Si. Dessa forma, se a correlação entre N e σ^2 estava nos levando a resultados errados, deveríamos obter um bom ajuste com alto valor de σ^2 . No entanto, isso não aconteceu. Os ajustes ficam ruins, mostrando que não há uma curva que descreva nossos resultados usando altos valores para N . Um exemplo de “ajuste teste” está mostrado na figura 6.2. Com esse teste tivemos a prova que queríamos de que nossos resultados são reais.

Voltando a figura 6.1 vemos que a separação Er-O também tem um comportamento interessante. Inicialmente ela diminui com N_O e começa a aumentar para valores de coordenação superiores a 3. Os valores encontrados para R_O em todas amostras variam de $2,07$ a $2,14 \pm 0,02\text{Å}$, até $0,2\text{Å}$ menor que a encontrada no padrão. Em contraposição, para Er implantado em Si Cz, foi notado que a distância interatômica é apenas $0,02\text{Å}$ menor que a do padrão [10].

Esse comportamento mostrou-se bem diferente do já encontrado para Er em c-Si [10, 11] tanto em coordenação como em separação interatômica. Nós o interpretamos da seguinte maneira. Devido a grande afinidade eletrônica entre Er e O, mesmo para baixas concentrações de oxigênio, o Er já coordena-se com todo O disponível. Por outro lado, quando a $[O]$ é muito superior a $[Er]$, sendo mais que suficiente para que a coordenação octaédrica do Er_2O_3 seja atingida, uma configuração onde o Er está ligado em média a 3 átomos de O é privilegiada. Isso ocorre porque, o sistema amorfo minimiza apenas sua energia livre local. Essa minimização é alcançada quando o Er satisfaz o número de ligações requeridas pelo seu estado de valência +3. Isso é reforçado pelo comportamento da separação interatômica, que é mínima para N_O próximo a 3, indicando que essa é a configuração mais estável. Dessa forma, a ligação Er-O tem um caráter altamente iônico. As separações interatômicas de um modo geral são bem menores do que no Er_2O_3 , porque enquanto no óxido a segunda

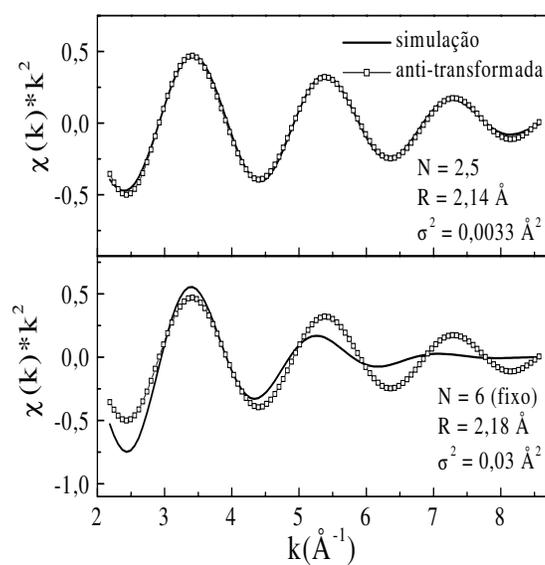


Figura 6.2: O gráfico superior mostra um ajuste normal para a amostra E, com os respectivos valores de N , R e σ^2 encontrados. O gráfico inferior mostra um ajuste para a mesma amostra, só que mantendo N fixo e igual a 6. Vemos que para altos valores de N não é encontrado um ajuste satisfatório.

esfera de coordenação é composta por átomos de Er, em nossas amostras temos átomos de Si. Assim, devido a maior transferência de carga entre Er e O do que entre O e Si, a separação Er-O em nossas amostras é menor do que no padrão. Por outro lado, no Er_2O_3 os átomos de O estão simetricamente rodeados por átomos de Er e a transferência de carga é equilibrada com uma separação Er-O naturalmente maior.

Em vista do que foi apresentado, acreditamos que o sítio ocupado pelo Er em a-Si:H [35] tem uma simetria menor do que a encontrada em c-Si [10, 11]. Em a-Si:H o Er está coordenado com 2 a 3 átomos de O, dependendo da [O]. Como ilustração, na figura 6.3 apresentamos um esquema representando as estruturas Er-O que se formam em nossas amostras. Devemos enfatizar que essa configuração de possível menor simetria para a matriz amorfa é encontrada mesmo em amostras sem adição intencional de O e sem nenhum tratamento térmico. Assim, a probabilidade da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ é maior em a-Si:H do que em c-Si. Por essa razão a intensidade de luminescência é maior na matriz amorfa do que no cristal [3].

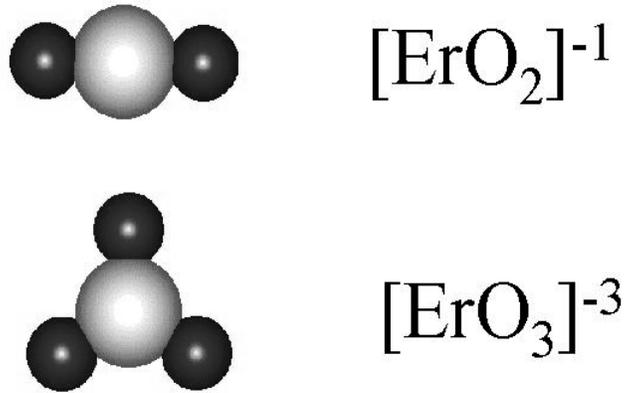


Figura 6.3: Esquema representativo dos tipos de complexos formados em nossas amostras de a-Si:H.

Outra consequência que relacionamos com o comportamento da vizinhança química do Er quando em a-Si:H é a forma como o Er dopa a matriz amorfa. Foi encontrado que o Er dopa o a-Si:H tipo p [40] enquanto que seria esperado uma

dopagem tipo n , já que seu estado de valência é $+3$. Esperamos que devido ao caráter altamente iônico da ligação Er-O, em contraposição à ligação covalente com o Si, há a formação de complexos do tipo $[\text{ErO}_\delta]^{+3-2\delta}$. Dessa forma, esse complexo age como dopante da rede e irá dopar tipo p para $\delta > 1,5$. Mesmo para amostras sem adição intencional de O esse δ já é pelo menos $2,0 \pm 0,3$. Por isso é encontrada uma dopagem tipo p ao incorporarmos Er a silício amorfo hidrogenado.

6.2 Co-deposição versus Implantação

Como vimos na seção 5.2, existe uma importante diferença na evolução da vizinhança química durante o recozimento entre as amostras co-depositada e implantada. Nessa seção discutiremos esses comportamentos. Por uma questão de clareza a discussão será feita para cada amostra separadamente.

6.2.1 Amostra co-depositada

Na amostra co-depositada sem tratamento térmico o Er está coordenado com $3,1 \pm 0,3$ átomos de O a uma distância de $2,17 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Com o recozimento tanto a distância como a coordenação aumentam, tendendo suavemente para um arranjo onde a coordenação do Er com átomos de O é de $7,2 \pm 0,7$ com uma separação de $2,27 \pm 0,02 \text{ \AA}$ (ver figura 5.6). Assim, a vizinhança química do Er antes do recozimento é obviamente a já encontrada no trabalho anterior [35]. Com o tratamento térmico a estrutura local do Er evolui para uma similar à encontrada no Er_2O_3 (figura 5.6). Esse comportamento era esperado já que o tratamento térmico dá condições para que o sistema minimize sua energia total, isto é, tenda para a configuração do cristal. Essa configuração média é atingida já com o recozimento a 850°C . Analisando com mais cuidado a figura 5.6 vemos que somente para recozimentos a partir de 750°C há uma diferença sensível tanto em coordenação como em distância interatômica. Isso porque somente para essa temperatura de recozimento o coeficiente de difusão do O começa a ter um valor apreciável [41].

O máximo de luminescência ocorre para $T_A \sim 500^\circ\text{C}$ [8]. Para temperatura de recozimento de 550°C o Er está coordenado com $4,2 \pm 0,5$ átomos de O a $2,19 \pm 0,02 \text{ \AA}$, uma configuração não muito diferente da encontrada na amostra sem tratamento térmico (figura 5.6).

6.2.2 Amostra implantada

Na amostra implantada a situação é bem diferente. Inicialmente o Er está coordenado com Si. A separação Er-Si aumenta suavemente com o recozimento. A coordenação tem um comportamento bem mais complexo que podemos dividir em três regiões. Redução do número de coordenação para T_A até 450°C e novamente para $T_A=750^\circ$ e 850°C . No intervalo intermediário de temperatura a coordenação Er-Si sofre um aumento. Para $T_A=1100^\circ\text{C}$ o Er passa a se coordenar com átomos de O em uma configuração similar a do Er_2O_3 com coordenação igual a $6,8 \pm 0,7$ e distância Er-O de $2,25 \pm 0,02\text{Å}$.

Propomos o seguinte modelo para explicar o comportamento da vizinhança química com o recozimento. Inicialmente o Er coordena-se com Si porque o processo de implantação não permite que o Er ou o O se difundam pela matriz. Unido a isso está a baixa concentração de O nessa amostra que torna a probabilidade de um átomo de Er ser implantado próximo a um átomo de O muito baixa.

A implantação do Er danifica a matriz quebrando várias ligações Si-Si. Assim, com o recozimento inicial até 450°C , a rede tende a restabelecer sua coordenação tetraédrica, diminuindo assim a coordenação do Er com átomos de Si. É próximo a essa temperatura de recozimento que é encontrado um máximo na luminescência para Er implantado em a-Si:H [7].

Para T_A acima de $\sim 400\text{-}500^\circ\text{C}$ começa a haver efusão de hidrogênio da amostra [38], aumentando a densidade de ligações pendentes do Si. Com isso cresce o número de átomos de Si disponíveis para se ligarem ao Er e a coordenação Er-Si aumenta, buscando a coordenação 12 encontrada no ErSi_2 . No entanto, antes que essa coordenação seja alcançada a coordenação de Er com Si passa a diminuir novamente para temperatura de recozimento a partir de 750°C . Justamente para T_A acima de 750°C a difusividade de O em Si aumenta abruptamente [41] e acreditamos que a partir desse recozimento inicia a coordenação do Er com átomos de O. Isso levaria então a diminuição de coordenação para T_A igual a 750 e 850°C como vemos na figura 5.7. Essa mudança no primeiro vizinho, no entanto, não é detectável pelas nossas medidas. Somente para alguma temperatura de recozimento entre 850 e 1100°C a primeira esfera de coordenação do Er passa a ser com átomos de oxigênio, assumindo uma configuração semelhante à do Er_2O_3 . Para Er implantado em silício Cz, essa coordenação do Er com átomos de O já é detectável no recozimento a 620°C

[11]. Os próprios autores chamam a atenção para esse resultado inesperado tendo em vista o comportamento da difusividade de O em Si com a temperatura [41].

Capítulo 7

Conclusões

Nessa tese foi estudada a vizinhança química do íon Er^{3+} em a-Si:H. Dado que a adição de oxigênio aumenta a intensidade de luminescência, estudamos a vizinhança química do Er em amostras com diferentes concentrações de O ([O]). As amostras foram preparadas por *co-sputtering* partindo-se de um alvo de Si parcialmente coberto por cacos de Er metálico, adicionando O controladamente na câmara de deposição [31]. As [O] nas amostras variam desde 0,2 a 7 *at.%*, sendo que a menor concentração foi obtida para amostras não intencionalmente contaminadas. Essa concentração residual de O é característica de a-Si:H preparado em sistemas de deposição assistidos por plasma [3].

Nossos resultados mostram que, para todas amostras, o Er está coordenado com O na primeira esfera de coordenação e Si na segunda [35]. A coordenação Er-O aumenta com a [O], começando em $2,0 \pm 0,3$ e estabilizando em ~ 3 . A separação Er-O está entre $2,05 \pm 0,02 \text{ \AA}$ e $2,18 \pm 0,02 \text{ \AA}$, sendo mínima para coordenação próxima a 3 (ver figura 6.1). Nossos resultados mostraram-se bem diferentes dos publicados para Er em c-Si [10, 11], onde a vizinhança do Er é similar à do Er_2O_3 . No Er_2O_3 o número de coordenação é 6 e a separação Er-O média é de $2,26 \text{ \AA}$ [10]. O único trabalho anterior sobre vizinhança química de Er em a-Si:H usou espectroscopia Mössbauer. Os autores concluíram que os centros opticamente ativos do Er têm simetria similar à do Er_2O_3 . Porém, não é possível obter resultados quantitativos a partir desse tipo de espectroscopia [12, 13]. Tendo em vista nossos resultados propomos um modelo para incorporação do Er em a-Si:H. O íon Er^{3+} vai minimizar sua energia local ligando-se a ~ 3 átomos

de O, satisfazendo assim o número de ligações requeridas pelo seu estado de valência +3. Dessa forma, a coordenação Er-O fica próxima a 3 mesmo para altas [O] e a separação é mínima para esse valor de coordenação, indicando que essa é a configuração de menor energia. Em Er_2O_3 , vínculos estruturais fazem com que o sistema minimize sua energia quando o Er está coordenado com 6 átomos de oxigênio com uma separação de 2,26Å. A vizinhança química do Er em a-Si:H encontrada deve ter menor simetria do que em c-Si e nós propomos que essa é a razão pela qual a intensidade de luminescência é maior na matriz amorfa do que no cristal. Além disso, os complexos ErO_δ formados agem como dopantes tipo *p* para $\delta > 1,5$. Como mostramos, em a-Si:H o δ mínimo é de $2,0 \pm 0,3$, explicando assim a inesperada dopagem tipo *p* encontrada para Er incorporado a a-Si:H [40].

Entre as amostras medidas foi encontrada uma máxima intensidade de luminescência para $[\text{O}] \sim 1 \text{ at.}\%$ [31], que coincide com a amostra com menor separação Er-O e coordenação próxima a 3.

Sabendo que tratamentos térmicos também alteram a intensidade de luminescência [7, 8], decidimos estudar a evolução da vizinhança química do Er em função da temperatura de recozimento [36, 37]. Foram medidas 2 amostras, uma preparada por *co-sputtering* e outra por implantação iônica de Er em a-Si:H. Para a amostra co-depositada foi encontrada uma evolução gradual da vizinhança química encontrada anteriormente [35] para uma estrutura local do Er similar à do Er_2O_3 . Esta situação é obtida já para o recozimento a 850°C . A máxima intensidade de luminescência para essa amostra é encontrada para $T_A \sim 500^\circ\text{C}$ [8]. Para $T_A=550^\circ\text{C}$ encontramos que o Er está coordenado com $4,2 \pm 0,5$ átomos de oxigênio, uma vizinhança química não muito diferente da encontrada para a amostra como depositada.

Na amostra implantada o comportamento da vizinhança química com o recozimento é bem mais complexo. Como o processo de implantação ocorre longe do equilíbrio, inicialmente o Er coordena-se com Si, o elemento mais abundante. Para T_A até 450°C a rede tende a restabelecer sua coordenação tetraédrica, recuperando-se dos danos causados pela implantação. Assim, a coordenação do Er com Si diminui. A máxima intensidade de luminescência de Er implantado em a-Si:H é obtida para $T_A \sim 450^\circ\text{C}$ [7]. Para recozimentos acima de 450°C , inicia-se a efusão de hidrogênio da amostra [38] e um maior número de átomos de Si passa a se coordenar com o Er, buscando a configuração do ErSi_2 onde a

coordenação é 12. Porém, essa configuração não é alcançada. Para $T_A > 750^\circ\text{C}$ a difusão de O em Si aumenta abruptamente e os átomos de Er começam a se coordenar com O. Isso causa a diminuição da coordenação Er-Si observada na figura 5.7. Para alguma temperatura de recozimento entre 850°C e 1100°C , essa oxidação é total. A 1100°C detectamos uma vizinhança química do Er formada por átomos de O em uma estrutura similar à do Er_2O_3 .

Em resumo, mostramos que a vizinhança química do Er em a-Si:H é diferente do que em c-Si. Propomos um modelo para a incorporação do Er na matriz amorfa que explica essa diferença. Nosso modelo também explica qualitativamente as diferentes intensidades de luminescência encontrada nas duas matrizes. Ele também explica a dopagem tipo p obtida para Er^{3+} em a-Si:H. A maior intensidade de luminescência é encontrada quando a separação Er-O é mínima (estrutura de menor energia). Para a temperatura de recozimento onde a intensidade de luminescência é máxima a vizinhança química do Er não é muito diferente da amostra sem tratamento térmico. Por isso, acreditamos que a estrutura local do Er não é o fator determinante para a dependência da intensidade de luminescência com T_A . Dos resultados obtidos vemos que o sistema de preparação desempenha um papel fundamental no comportamento de cada amostra sob tratamento térmico.

Apêndice A

Átomos multieletrônicos

Quando estudamos átomos com camadas semi-preenchidas contendo apenas um elétron o tratamento teórico é relativamente simples. As camadas preenchidas são tratadas como um caroço com distribuição de carga esférica com a qual o elétron da última camada interage. Se a camada semi-preenchida está ocupada por mais de um elétron, além da interação com o caroço, cada elétron externo interage com os demais elétrons na mesma camada, que não têm uma distribuição esférica de carga. A parte não esférica da interação elétron-elétron, chamada interação Coulombiana residual, precisa ser levada em conta na descrição completa do átomo. Outro fator de correção é o acoplamento spin-órbita. A interação do momento angular de spin total com o momento angular orbital total é responsável por uma alteração nos níveis de energia e exige uma modificação em sua nomenclatura, abandonando a representação de um elétron, l, s, m_l e m_s , e utilizando L, S e J (momento angular orbital total, momento angular de spin total e momento angular total, respectivamente).

Nesse apêndice, primeiramente faremos um resumo de como são somados os vários momentos angulares citados acima. A seguir, passaremos à definição dos termos espectroscópicos que definem os níveis de energia do átomo multieletrônico. Apresentaremos as regras de Hund, que determinam o estado fundamental. Finalmente, estenderemos os conceitos apresentados para o caso do íon Er^{3+} e determinaremos seu estado fundamental e o primeiro estado excitado. As seções A.2 e A.3 foram baseados nas referências [42] e [1].

A.1 O acoplamento dos momentos angulares

Cada elétron possui um momento angular orbital \mathbf{L}_i e momento angular de spin \mathbf{S}_i . O módulo desses vetores é dado por:

$$S_i = \sqrt{s_i(s_i + 1)}\hbar \quad (\text{A.1})$$

$$L_i = \sqrt{l_i(l_i + 1)}\hbar \quad (\text{A.2})$$

A interação entre elétrons dá origem aos momentos angulares orbital e de spin totais \mathbf{L} e \mathbf{S} :

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \dots + \mathbf{S}_i + \dots \quad (\text{A.3})$$

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 + \dots + \mathbf{L}_i + \dots \quad (\text{A.4})$$

Os módulos novamente são dados por:

$$S = \sqrt{s(s + 1)}\hbar \quad (\text{A.5})$$

$$L = \sqrt{l(l + 1)}\hbar \quad (\text{A.6})$$

O número quântico que define a projeção do momento angular em z , m_l pode assumir valores inteiros entre $-l$ e l . Analogamente m_s pode assumir valores entre $-s$ e s .

Para dois elétrons com números quânticos orbitais dados por l_1 e l_2 , l pode assumir qualquer valor inteiro no intervalo de $|l_1 - l_2|$ a $(l_1 + l_2)$. Se estivermos tratando do acoplamento entre três momentos angulares l_1 , l_2 e l_3 , primeiro acoplamos dois momentos quaisquer e separadamente acoplamos o terceiro. Isto é, $\mathbf{L}_{12} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$, e o momento total $\mathbf{L} = \mathbf{L}_{12} + \mathbf{L}_3$, onde l assume valores entre $|l_{12} - l_3|$ e $(l_{12} + l_3)$, para cada l_{12} .

O momento angular total é obtido do acoplamento entre \mathbf{L} e \mathbf{S} . Assim, $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. O módulo de \mathbf{J} é dado por:

$$J = \sqrt{j(j + 1)}\hbar \quad (\text{A.7})$$

Os valores possíveis para j variam de $|l - s|$ a $(l + s)$, com m_j entre $-j$ e j .

A.2 Termos espectroscópicos

Em acoplamento LS, os estados de muitos elétrons são representados pelo símbolo $^{2s+1}l_j$. O número quântico orbital, l , é representado por letras maiúsculas ao invés de números. Dessa forma, os estados com $l = 1, 2, 3, \dots$ são representados por S, P, D, etc.

Como exemplo, vejamos quais são os estados possíveis para a configuração $1s2s$. Nesse caso $l_1 = l_2 = 0$ e $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$. Adotando a notação $m_s = \frac{1}{2}$ como \uparrow e $m_s = -\frac{1}{2}$ como \downarrow , temos os possíveis estados: $0^\uparrow 0^\uparrow, 0^\uparrow 0^\downarrow, 0^\downarrow 0^\uparrow$ e $0^\downarrow 0^\downarrow$. Esses quatro estados são representados pelos termos 1S_0 (singleto) e 3S_1 (triplete) como mostra a tabela A.1.

| L | S | J | termo | estado |
|---|---|---|---------|-----------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 1S_0 | $0^\downarrow 0^\uparrow$ |
| 0 | 1 | 1 | 3S_1 | $0^\uparrow 0^\uparrow$ |
| | | | | $0^\uparrow 0^\downarrow$ |
| | | | | $0^\downarrow 0^\downarrow$ |

Tabela A.1: Possíveis estados da configuração $1s2s$ com os respectivos termos espectroscópicos.

Note que para a configuração $1s^2$ somente o termo 1S_0 é possível pelo princípio de exclusão de Pauli. Os estados $0^\uparrow 0^\uparrow$ e $0^\downarrow 0^\downarrow$, que fazem parte do termo 3S_1 têm $m_{l_1} = m_{l_2} = 0$, pois $l_1 = l_2 = 0$, e $m_{s_1} = m_{s_2} = \pm \frac{1}{2}$. No caso anterior ($1s2s$) não era necessário nos preocuparmos com isso, pois os dois elétrons tinham diferentes valores para o número quântico principal, n .

Para um dado l_1 , existem $2l_1 + 1$ valores diferentes para m_{l_1} . Como s_i é sempre $\frac{1}{2}$ para elétrons, a degenerescência em spin é igual a 2. Assim, cada nível de um elétron de número quântico orbital l_1 tem $2(2l_1 + 1)$ estados possíveis. A configuração $2p3p$ ($l_1 = l_2 = 1$), por exemplo, tem $6 \times 6 = 36$ estados possíveis. Para quaisquer dois elétrons, o acoplamento em spin resulta em um estado singleto ($s = 0$) e um tripleto ($s = 1$). O número quântico orbital total, l , pode assumir os valores 0, 1 e 2. Combinando l e s chegamos aos termos $^1S_0, ^1P_1, ^1D_2, ^3S_1, ^3P_{0,1,2}, ^3D_{1,2,3}$, como mostra a tabela A.2

| S | L | J | termo | |
|---|---|---|---------|---------|
| 0 | 0 | 0 | 1S_0 | |
| | 1 | 1 | 1P_1 | |
| | 2 | 2 | 1D_2 | |
| 1 | 0 | 1 | 3S_1 | |
| | | 0 | 3P_0 | |
| | | 1 | 3P_1 | |
| | 1 | 2 | 3P_2 | |
| | | 2 | 1 | 3D_1 |
| | | | 2 | 3D_2 |
| | 3 | | 3D_3 | |

 Tabela A.2: Termos espectroscópicos para a configuração $2p3p$.

A.3 Regra de Hund - estado fundamental

Como vimos, para uma mesma configuração (por exemplo $2p3p$) existem vários níveis possíveis. A pergunta usual agora seria qual desses níveis representa o estado fundamental. Com base em informações experimentais, Hund formulou 3 regras para determinar o estado fundamental de configurações com camadas semi-preenchidas. Segundo Hund, o nível de menor energia é aquele com:

1. máximo s
2. máximo l
3. máximo j , se a camada está ocupada acima da metade, ou com mínimo j , se a camada está ocupada abaixo da metade.

Para camadas ocupadas por um número de elétrons superior à metade de sua ocupação máxima, as excitações ópticas são calculadas em termos de buracos ao invés de elétrons. Isso é feito simplesmente para tratar o menor número possível de corpos. Um buraco é a ausência de uma carga negativa, portanto, é equivalente a presença de uma carga positiva. Essa inversão de sinal leva a diferenciação entre camadas ocupadas mais ou menos do que a metade na terceira regra de Hund.

A configuração de menor energia é aquela para a qual os elétrons têm a maior separação possível, pois isso leva a uma menor energia de repulsão. A

primeira regra de Hund (máximo s) implica que tem menor energia o estado onde os spins de cada elétron estão paralelos entre si (veja estado 3S_1 da tabela A.1). Isso pode ser entendido do princípio de exclusão de Pauli: elétrons com spins paralelos necessariamente ocupam orbitais diferentes, o que, em média, leva a maiores separações, portanto, menor energia.

A.4 Estado fundamental e primeiro estado excitado para o Er^{3+}

O íon Er^{3+} tem 11 elétrons na camada $4f$. O número máximo de ocupação de qualquer nível f é 14. Como esse é um caso de uma camada ocupada acima da metade, é mais simples considerarmos os 3 buracos ao invés dos 11 elétrons. Portanto, o nível $4f^{11}$ equivale ao $4f^3$ (lembrando que são 3 buracos). Como $l_1 = l_2 = l_3 = 3$, l pode assumir qualquer valor inteiro entre 0 e 9. s pode ser $\frac{1}{2}$ (duplete) ou $\frac{3}{2}$ (quadruplete).

Da primeira regra de Hund, temos que o estado fundamental do íon é um quadruplete. Tomando o valor máximo para l teríamos um estado 4L ($l = 9$ é representado pela letra L). No entanto, como todos os elétrons pertencem a mesma camada (têm mesmo n), devido ao princípio de exclusão não pode haver mais de um elétron com o mesmo conjunto de números quânticos m_{l_i} e m_{s_i} . É fácil ver que o nível 4L viola esse princípio. Os estados possíveis de um quadruplete têm 2 ou 3 elétrons com spins paralelos (mesmo m_{s_i}). Para obtermos um estado com $l = 9$, necessariamente temos uma configuração com $m_l = 9$. Para essa configuração todos os elétrons têm $m_{l_i} = 3$. Assim, ao menos 2 elétrons têm todos os números quânticos iguais. Da tabela A.3 vemos que para $m_l = 8$ já temos um estado permitido. No entanto, esse estado corresponde a um duplete ($s = \frac{1}{2}$), pois somente os estados com $m_s = \pm\frac{1}{2}$ não violam o princípio de exclusão. Assim, apesar de ser permitido, esse não é o estado de menor energia. O primeiro quadruplete ($s = \frac{3}{2}$) permitido é aquele com $l = 6$.

O estado fundamental então é do tipo 4I_j ($l = 6$ é representado pela letra I). Dos valores encontrados para l e s , temos que j pode ser: $\frac{9}{2}$, $\frac{11}{2}$, $\frac{13}{2}$ e $\frac{15}{2}$. Aplicando finalmente a 3ª regra de Hund para camadas preenchidas acima da metade, temos que o estado fundamental para o íon Er^{3+} é ${}^4I_{15/2}$. Seguindo a hierarquia das regras de Hund, o primeiro estado excitado é aquele com máximo s , máximo l e maior valor de j depois de $15/2$. Portanto, o primeiro estado

| | $m_s = \frac{3}{2}$ ↑↑↑ | $m_s = \frac{1}{2}$ ↑↑↓ | $m_s = -\frac{1}{2}$ ↓↓↑ | $m_s = -\frac{3}{2}$ ↓↓↓ |
|-----------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $m_l = 9$ | 333 | 333 | 333 | 333 |
| $m_l = 8$ | 233 | 233 | 233 | 233 |
| $m_l = 7$ | 133 322 | 133 322 | 133 322 | 133 322 |
| $m_l = 6$ | 312 033 | 312 033 | 312 033 | 312 033 |

Tabela A.3: Em ordem decrescente de m_l máximo, todos as combinações de possíveis estados para o Er^{3+} . As setas são os valores de m_{s_i} ($\uparrow = \frac{1}{2}$ e $\downarrow = -\frac{1}{2}$) e os números indicam os valores para m_{l_i} . Os estados que não violam o princípio de exclusão estão em negrito. O estado fundamental é aquele com $l = 6$, pois é o primeiro estado permitido pelo princípio de exclusão de Pauli que atende aos requerimentos das duas primeiras regras de Hund (máximo s , máximo l). Para manter a clareza, as permutações não estão listadas. Os demais estados com menores valores para l não estão indicados porque estamos procurando o estado fundamental, isto é, o estado quadrupeto permitido com máximo l .

Estado fundamental e primeiro estado

excitado para o Er^{3+}

80

excitado para o Er^{3+} é ${}^4I_{13/2}$.

Bibliografia

- [1] Robert Eisberg and Robert Resnick. *Física Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Editora Campus, 1994.
- [2] Eugen Merzbacher. *Quantum Mechanics*. John Wiley & Sons, 3rd edition, 1998.
- [3] M. S. Bresler, O. B. Gusev, V. Kh. Kudoyarova, A. N. Kuznetsov, P. E. Pak, E. I. Terukov, I. N. Yassievich, B. P. Zakharchenya, W. Fuhs, and A. Sturm. *Appl. Phys. Lett.*, 67:3599–3601, 1995.
- [4] Wai Lek Ng, M. P. Temple, P. A. Childs, F. Wellhofer, and K. P. Homewood. *Appl. Phys. Lett.*, 75:97–99, 1999.
- [5] J. Michel, J. L. Benton, R. F. Ferrante, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, E. A. Fitzgerald, Y.-H. Xie, J. M. Poate, and L. C. Kimerling. *J. Appl. Phys.*, 70:2672–2678, 1991.
- [6] S. Lombardo, S. U. Campisano, G. N. van den Hoven, A. Cacciato, and A. Polman. *Appl. Phys. Lett.*, 63:1942–1944, 1993.
- [7] Jung H. Shin, R. Serna, G. N. van den Hoven, A. Polman, W. G. J. H. M. van Sark, and A. M. Vredenberg. *Appl. Phys. Lett.*, 68:997–999, 1996.
- [8] Leandro R. Tessler and A. R. Zanatta. *J. Non-Cryst. Solids*, 227–230:399–402, 1998.
- [9] G. N. van den Hoven, Jung H. Shin, A. Polman, S. Lombardo, and S. U. Campisano. *J. Appl. Phys.*, 78:2642–2650, 1995.
- [10] D. L. Adler, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, M. A. Marcus, J. L. Benton, J. M. Poate, and P. H. Citrin. *Appl. Phys. Lett.*, 61:2181–2183, 1992.

- [11] A. Terrasi, G. Franzò, S. Coffa, F. Priolo, F.D'Acapito, and S. Mobilio. *Appl. Phys. Lett.*, 70:1712–1714, 1997.
- [12] V. F. Masterov, F. S. Nasredinov, P. P. Seregin, V. Kh. Kudoyarova, A. N. Kuznetsov, and E. I. Terukov. *Appl. Phys. Lett.*, 72:728–730, 1998.
- [13] V. F. Masterov, F. S. Nasredinov, P. P. Seregin, E. I. Terukov, and M. M. Mezdrogina. *Semiconductors*, 32:636–639, 1998.
- [14] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, and B. M. Kincaid. *Rev. Mod. Phys.*, 53:769–806, 1981.
- [15] D. C. Koningsberger and R. Prins. *X-Ray Absorption - Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. John Wiley & Sons, 1988.
- [16] B. K. Teo. *EXAFS Principles and data analysis*. Springer Verlag, 1986. capítulo 5, pág. 92.
- [17] G. A. Samorjai. *Chemistry in two dimensions: Surfaces*. Cornell University, 1981. pág. 41.
- [18] Boon-Keng Teo and P. A. Lee. *J. Am. Chem. Soc.*, 101:2815–2831, 1979.
- [19] R. A. Street. *Hydrogenated amorphous silicon*. Cambridge University Press, 1991.
- [20] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [21] John David Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, second edition, 1975.
- [22] Helmut J. Wiedemann. Introduction to Storage Ring Physics. Apostila do curso *School on Synchrotron Radiation* realizado de 19 de abril a 21 de maio no ICTP, Trieste, Itália.
- [23] Giorgio Margaritondo. *Introduction to Synchrotron Radiation*. Oxford University Press, 1988.
- [24] Aldo F. Craievich and A. Ricardo Rodrigues. *Braz. J. Phys.*, 27:417–424, 1997.

- [25] *Activity Report LNLS 97-98*.
- [26] T. M. Hayes and J. B. Boyce. Extended x-ray absorption fine structure spectroscopy. In *Solid State Physics*, volume 37. Academic Press, 1982.
- [27] D. Siegbahn et al. ESCA applied to free molecules. North Holland, Amsterdam, 1969.
- [28] Robert S. Freund. In *Swarm Studies and Inelastic Electron-Molecule Collisions*, pages 329–346. Springer-Verlag, 1985.
- [29] X-Ray data booklet. Lawrence Berkeley Laboratory - Berkeley, California, 1986.
- [30] H. Tolentino, J. C. Cezar, D. Z. Cruz, V. Compagnon-Cailhol, E. Tamura, and M. C. Martins Alves. *J. Synchrotron Rad.*, 5:521–523, 1998.
- [31] L. R. Tessler and A. C. Iñiguez. In *Amorphous and Microcrystalline Silicon Technology - 1998*, volume 507. Mat. Res. Soc. Proc., 1998.
- [32] A. Polman. *J. Appl. Phys.*, 82:1, 1997.
- [33] F. W. Lytle, D. E. Sayers, and E. A. Stern. *Physica B*, 158:701–722, 1989.
- [34] T. Ressler. *J. Physique*, 7:C2–269, 1997.
- [35] C. Piamonteze, A. C. Iñiguez, L. R. Tessler, M. C. Martins Alves, and H. Tolentino. *Phys. Rev. Lett.*, 81:4652–4655, 1998.
- [36] Cíntia Piamonteze, Leandro R. Tessler, M. C. Martins Alves, and H. Tolentino. *Braz. J. Phys.*, 29:756–759, 1999.
- [37] Leandro R. Tessler, Cíntia Piamonteze, M. C. Martins Alves, and H. Tolentino. *J. Non-Cryst. Solids*. aceito para publicação.
- [38] J. I. Pankove and D. E. Carlson. *Appl. Phys. Lett.*, 31:450–451, 1977.
- [39] N. F. Mott and E. A. Davis. *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*. Oxford University Press, 1971.
- [40] J. H. Castilho, I. Chambouleyron, F. C. Marques, C. Rettori, and F. Alvarez. *Phys. Rev. B*, 43:8946–8950, 1991.

- [41] Hiroshi Takeno, Yoshinori Hayamizu, and Katsuhiko Miki. *J. Appl. Phys.*, 84:3113–3117, 1998.
- [42] Frank de Groot. Core Level Spectroscopies and Multiplet Theory. Apostila do curso *School on Synchrotron Radiation* realizado de 19 de abril a 21 de maio no ICTP, Trieste, Itália.