

"PROPRIEDADES ÓPTICAS E VIBRACIONAIS DE LIGAS AMORFAS

$Si_{1-x}N_x:H$  PREPARADAS POR SPUTTERING R.F."

JOSÉ HUMBERTO DIAS DA SILVA

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida pelo aluno José Humberto Dias da Silva em 30/11/87 e aprovada pela comissão julgadora, Campinas 10 de dezembro de 1987.

orientador: JORGE IVAN CISNEROS



Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" para a obtenção do título de mestre em Física.

novembro/1987

BIBLIOTECA CENTRAL

Dedico este trabalho a  
Vera e Lígia.

## Agradecimentos:

Ao amigo e professor Jorge Ivan Cisneros pelo grande incentivo e pela sua dedicação não só a este trabalho, mas ao ensino e aos alunos desta universidade.

Ao professor Ivan Emílio Chamboulegron pela orientação de parte deste trabalho, e por ter tornado possível sua realização.

Aos colegas Maurício Pereira Cantão e Francisco das Chagas Marques do Laboratório de Conversão Fotovoltáica pelas inúmeras discussões a respeito do tema deste trabalho e pela ajuda nos trabalhos de laboratório.

Ao professor Fernando Alvarez pelas sugestões e pelo apoio.

Aos professores Marco Aurélio de Paoli (do I.Q. Unicamp) e Ana Regina Blak (do Lab. de Dosimetria da USP-SP) pela presteza com que cederam os espectrofotômetros que utilizamos.

Ao Luís Bresca Annes pela ajuda na elaboração dos programas de computador.

Ao Emílio, Vanderlei e aos demais funcionários da Oficina Mecânica Central pela atenção dispendida em várias ocasiões.

Ao técnico Carlos Piacenti pelos trabalhos de oficina mecânica.

Aos professores M. Wagner, W. Beyer, Lothar Ley, Cylon E.T. Gonçalves da Silva e Leo Falicov pelas sugestões e discussões a respeito do tema.

À Márcia Auxiliadora Eleutério pelos trabalhos de secretaria.

À FAPESP, CNPq, FINEP e CESP pelo suporte financeiro.

À minha família pela compreensão e apoio que ofereceram.

A todos enfim que ajudaram,

Muito Obrigado.

## Resumo:

Uma série de amostras das ligas amorfas silício-nitrogênio-hidrogênio foi preparada na forma de filmes finos pelo processo de "sputtering" RF reativo usando um alvo de silício intrínseco e uma mistura gasosa de  $N_2$ ,  $H_2$  e Argônio. A composição das amostras foi variada alterando-se a pressão parcial de nitrogênio, com os outros parâmetros mantidos constantes.

Os espectros de transmissão das amostras, medidos nas faixas do ultra-violeta visível e infravermelho incluem a borda de absorção e as bandas de absorção vibracionais das amostras e foram usados nas determinações dos coeficientes de absorção, índices de refração e espessura dos filmes.

O "gap óptico" variou com a pressão parcial de nitrogênio entre 1.90 e 5.30 eV e apresentou uma transição brusca numa estreita faixa de pressões. Por outro lado o decréscimo do índice de refração entre 2.8 e 1.8 foi suave. Isto indica a existência de uma variação bastante ampla da composição, a qual foi confirmada pelas densidades de ligações estimadas a partir das bandas do infravermelho. Estas bandas indicam também a presença de elevadas concentrações de hidrogênio (entre 22 e 40% atômicos) e a existência de defeitos estruturais do tipo micro-superfícies internas.

## abstract:

A series of thin film samples of amorphous silicon-nitrogen alloys was prepared by the RF reactive sputtering technique using an intrinsic silicon target and a gas mixture of  $N_2$ ,  $H_2$  and Argon. The nitrogen partial pressure was varied in order to get different compositions. The other deposition parameters were kept constant.

Optical transmission spectra in the UV, visible and IR regions were measured in order to determine the absorption coefficient, refractive index and thickness of the films.

The optical gap varied from 1.70 to 5.30 eV with the nitrogen partial pressure. An abrupt change in  $E_g$  was observed in a narrow pressure range. On the other hand, the static refractive index showed a smooth decrease from 2.8 to 1.8. These data, together with the density of chemical bonds estimated from the infrared bands, indicate that a large variation of composition was obtained.

The intensity and position of the Si-H and N-H stretching bands indicate that there is a high atomic concentration of hydrogen in the samples (between 22 and 40%). The existence of voids in the material is also analysed.

## ÍNDICE:

I.	INTRODUÇÃO.....	1
I.a)	Semicondutores Amorfos	
I.b)	Silício Amorfo Hidrogenado e Outras Ligas	
I.c)	Objetivos Gerais do Trabalho	
II.	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E MEDIDAS DE TRANSMISSÃO.....	9
II.a)	Processo de Preparação	
II.b)	Medidas de Transmissão	
III.	TEORIA UTILIZADA NA CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS.....	14
III.a)	Determinação dos Parâmetros ópticos	
III.b)	A Borda de Absorção	
III.c)	As Bandas do Infravermelho	
IV.	RESULTADOS OBTIDOS.....	28
V.	DISCUSSÃO.....	45
VI.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS COMPLEMENTARES....	54
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58

## I. INTRODUÇÃO

### I.a) Semicondutores Amorfos

A utilização de materiais semicondutores na construção de dispositivos eletrônicos provocou um aumento muito grande nas pesquisas relacionadas a este tipo de material, por causa da importância crescente que os dispositivos eletrônicos adquiriram nas últimas quatro décadas.

O fato de cristais semicondutores apresentarem uma estrutura periódica facilitou a formulação da teoria que permitiu suas aplicações ao desenvolvimento do transistor e posteriores dispositivos eletrônicos.

Até o começo desta década, quando se falava em dispositivos semicondutores, referia-se a semicondutores cristalinos. O conhecimento das principais características dos semicondutores amorfos teve seu primeiro impulso significativo em meados da década de 60, quando os dispositivos à base de semicondutores cristalinos já eram produzidos em larga escala e o interesse por materiais alternativos mais adequados e mais baratos era elevado. A partir da década de 70 quando as aplicações dos amorfos na microeletrônica e conversão fotovoltaica alcançaram seus primeiros resultados positivos, uma grande expectativa foi gerada em torno desses materiais o que provocou um volume crescente de pesquisas relacionadas especialmente ao silício amorfo hidrogenado ( $a\text{-Si:H}$ ) [1].

No que se refere ao arranjo espacial dos átomos os semicondutores amorfos diferem dos cristalinos por causa da perda da ordem de longo alcance o que dificulta a compreensão das suas propriedades já que a aplicação da Teoria Quântica deixa de contar com as "facilida-

des" ocasionadas pelo alto grau de simetria dos cristais. Entretanto a estrutura local permanece praticamente inalterada, ou seja, num amorfo os primeiros vizinhos estão em posições muito próximas das que ocupariam num cristal, notando-se diferenças qualitativas a partir dos segundos vizinhos [2]. A comprovação desta afirmativa é geralmente feita usando a função de distribuição radial (FDR). A fig.1 mostra, a título de ilustração, as FDRs do germânio amorfo e cristalino obtidas usando difração de raios-X. Observa-se desta figura que a densidade de átomos no cristal é centralizada em torno de determinados valores que correspondem às distâncias aos vizinhos de diferentes ordens, se anulando nas posições intermediárias. O contrário ocorre nos amorfos onde a distribuição é mais espalhada. Neste caso as ligações químicas estão sujeitas a se entortarem em relação ao tetraedro ou a ficarem desemparelhadas. Estas mudanças estruturais são responsáveis pela maioria das diferenças entre as propriedades físicas de amorfos e cristais, o que torna a caracterização estrutural de grande importância nos estudos dos sólidos amorfos [3].

A principal característica dos métodos de preparação de materiais amorfos é a não permissão aos átomos que estão formando o material de encontrar sua posição mais estável durante o processo de preparação [2]. Por exemplo, a obtenção de um sólido amorfo a partir de sua fase líquida requer um resfriamento súbito para que não haja a formação de cristais, nos quais conjuntos de átomos estejam arranjados em suas posições mais estáveis. Neste trabalho trataremos de materiais preparados na forma de filmes finos, onde a rapidez do processo de preparação não permite a movimentação dos átomos até pontos muito afastados daqueles em que chegaram ao substrato que serve de suporte ao filme, fazendo com que a estrutura do material produzido seja desordenada.



figura 1.

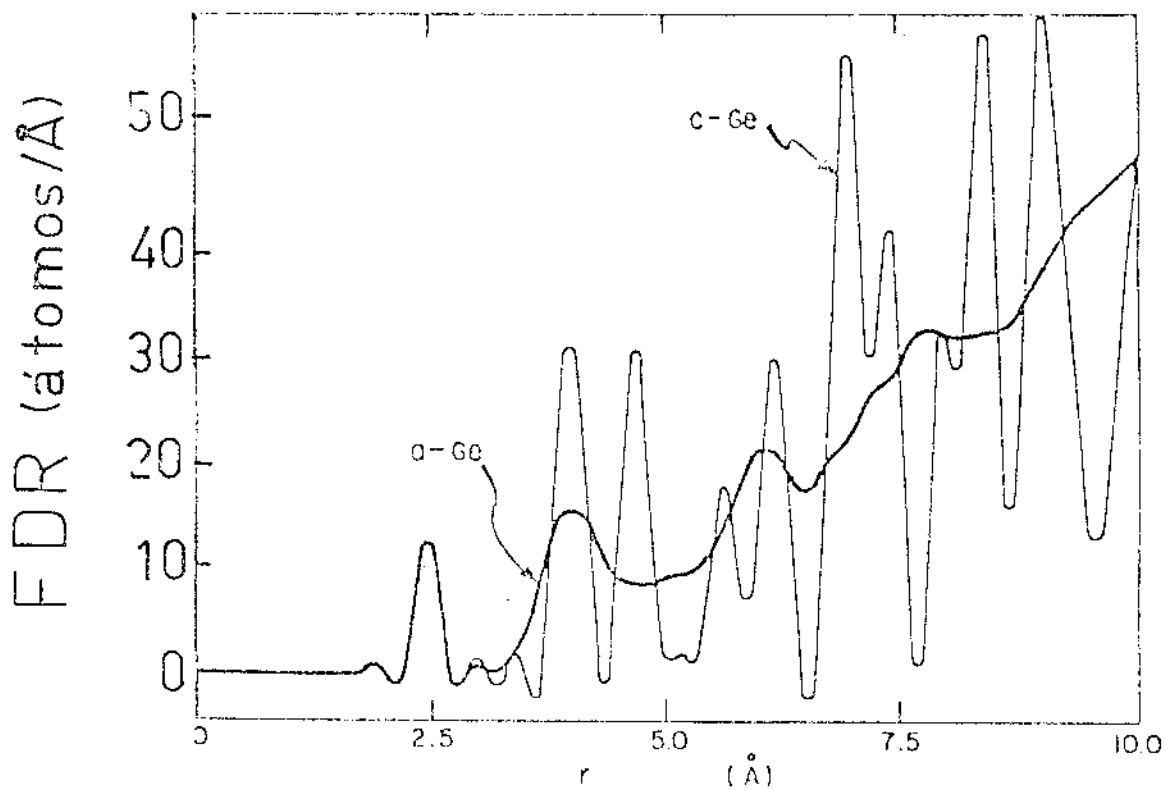


Fig.1 Comparação entre as Funções de Distribuição Radial (FDR) do Germânio Amorfo e Cristalino (extraída do livro de Zallen [2], pag.62)

Uma das principais consequências da perda da ordem de longo alcance nos amorfos é o aparecimento em alguns pontos do material de "ligações" pendentes (do mesmo tipo das que ocorrem na superfície de um cristal) ou entortadas, as quais introduzem uma densidade de estados relativamente elevada na banda de energias proibidas do semicondutor modificando suas propriedades eletrônicas em relação ao cristal.

A importância da hidrogenação reside no fato de que a densidade de estados dentro da "banda proibida" pode ser consideravelmente reduzida com a incorporação do hidrogênio em quantidades adequadas, permitindo sua dopagem efetiva. A descoberta deste fato em 1976 por W.E. Spear e P.G. LeComber [4], abriu aos semicondutores amorfos o campo dos dispositivos eletrônicos.

As amostras que estudaremos são constituídas de filmes finos depositados em diferentes tipos de substratos e apresentam em sua composição, além de silício e hidrogênio, também o nitrogênio. A introdução deste terceiro elemento permite a variação da largura da banda proibida dos filmes, favorecendo seu uso em células solares [5] e fotodetetores [6]. Há também várias aplicações em que estes filmes poderão vir a compartilhar o espaço ocupado no momento por seu similar sem hidrogênio, como na camada de passivação de transistores de filme fino [7] e em unidades de memória não volátil [8]. Outras ligas ternárias similares a estas, como é o caso do a-Si:C:H e a Si:Ge:H, também vêm sendo utilizadas no nosso laboratório e em vários outros [9,10,11] na obtenção de materiais com banda proibida variável embora o terceiro elemento provoque em geral um aumento da densidade de estados dentro da banda proibida.

Conforme concluíram outros pesquisadores [6,12,13] o nitrogênio ao entrar no silício amorfo hidrogenado se liga a três átomos de

silício equidistantes localizados no mesmo plano que o próprio nitrogênio, o que é compatível com a hibridização de seus orbitais na forma  $sp^2$ . Os outros dois elétrons da última camada do átomo de nitrogênio são acomodados no orbital p restante, localizado perpendicularmente ao plano dos orbitais hibridizados [13,14,15]. Por outro lado os orbitais do átomo de silício continuam mantendo a mesma disposição tetraédrica que assumem no c-Si, a-Si e a-Si:H.

Ao se passar ao outro extremo que é o nitreto de silício estequiométrico ( $Si_3N_4$ ), o átomo de silício praticamente só faz ligações Si-N mas mantém sua geometria tetraédrica [16,17]. Nas proximidades de um átomo de nitrogênio poucas modificações ocorrem em relação ao que acontecia no a-Si:H com pouco nitrogênio, de maneira que o material resultante é formado basicamente por sítios planares de nitrogênio ligados a três silícios e por sítios tetraédricos de silício que têm nos seus vértices quatro átomos de nitrogênio [16,17,6,18]. A nível atômico estas características da fase amorfa são praticamente mantidas nas duas formas cristalinas ( $\alpha$  e  $\beta$ ) em que o nitreto de silício pode ser encontrado [16,18,6,17,15].

Na Fig.2 [16] podemos comparar a função de distribuição radial do nitreto de silício em sua fase amorfa com os números de coordenação e com as distâncias entre vizinhos de diferentes ordens das duas fases cristalinas. As semelhanças observadas aí entre as distâncias interatômicas (e que ocorrem também entre os ângulos de ligação [17,15]) não encontram paralelo nas diferenças de densidade ( $\alpha, \beta$ - $Si_3N_4 \rightarrow \rho = 3.19 \text{ g.cm}^{-3}$  [18,19], a- $Si_3N_4 \rightarrow \rho \sim 2.6 \text{ g.cm}^{-3}$  [16,7]) e coordenação [17,16,6,15], indicando a existência de defeitos no interior do material [17,16]. Nas amostras preparadas por Misawa [17] usando o processo de CVD estes defeitos foram atribuídos à exis-

figura 2.

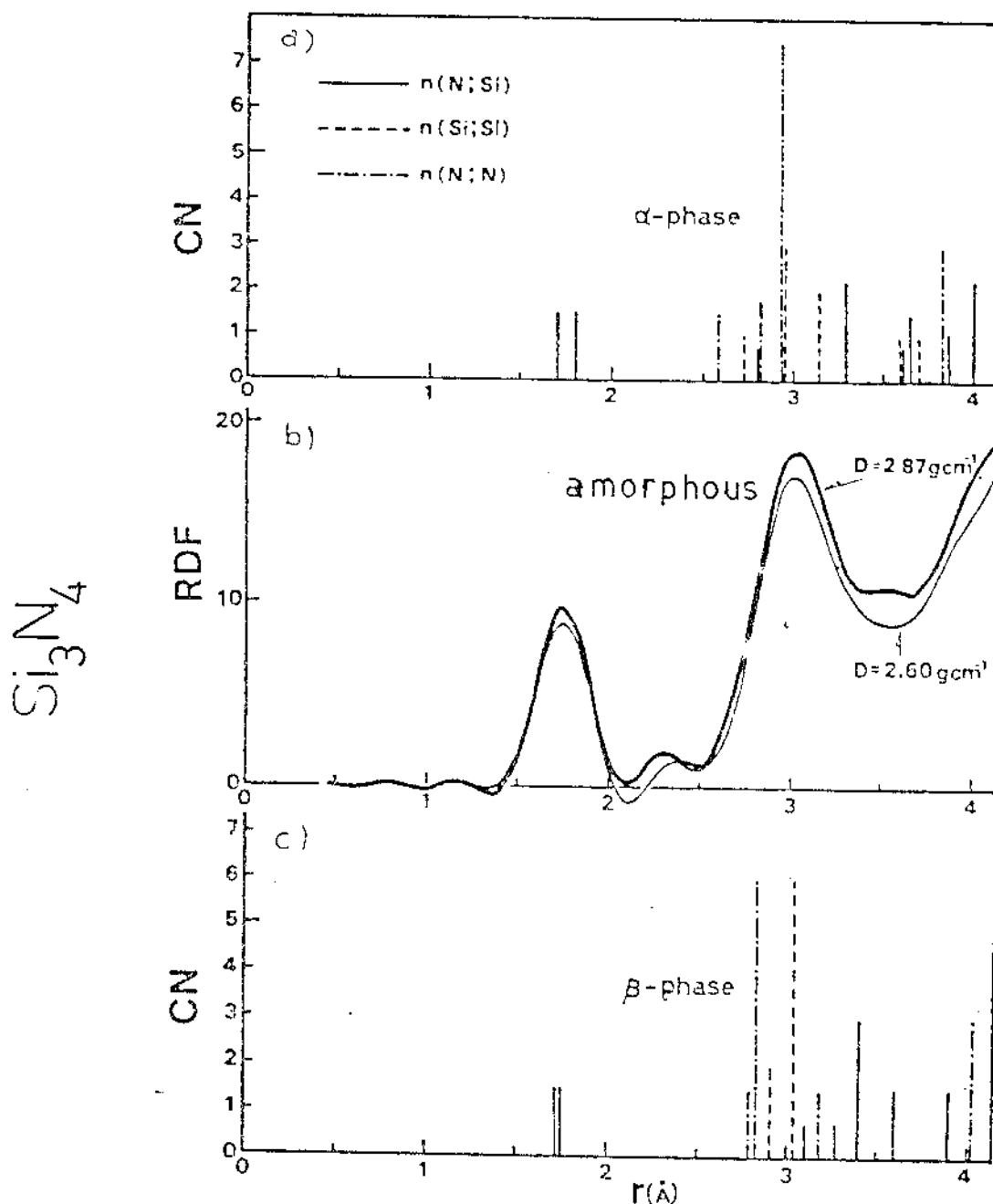


fig.2 Comparação entre os números de coordenação das duas fases cristalinas  $\alpha$  (fig.2a) e  $\beta$  (fig.2c) do nitreto de silício estequiométrico ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) com a função de distribuição radial da sua fase amorfa (fig.2b, extraída do trabalho de Aiyama [16]).

Observe que na fig.b existem duas distribuições que correspondem a amostras amorfas de densidades diferentes. O primeiro pico da distribuição centrado em aproximadamente 1,7 $\text{\AA}$  corresponde à distância entre um átomo de nitrogênio e seus átomos de silício mais próximos, enquanto o segundo centrado em torno de 3 $\text{\AA}$  é devido aos pares Silício-Silício e Nitrogênio-Nitrogênio, conforme indica a legenda em 2a).

tência de "voids"\* com diâmetro médio de 10<sup>3</sup> Å os quais ocupam aproximadamente 4% do volume do material.

### I.c) Ojetivos Gerais do Trabalho

Neste estudo visamos a preparação de uma série de amostras constituídas por filmes finos de ligas amorfas silício-nitrogênio-hidrogênio a diferentes composições (a-Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>:H), bem como sua caracterização óptica nas faixas do espectro eletromagnético correspondentes à borda de absorção e às bandas do infravermelho.

Conforme será descrito com mais detalhe no Cap.II, as amostras foram preparadas pelo processo de "sputtering" de rádio frequência (RF), sendo a pressão de nitrogênio dentro da câmara de deposições o único parâmetro de preparação variável. Este procedimento foi adotado com o intuito de variar apenas o teor de nitrogênio (x) das amostras.

A grande diferença composicional e estrutural que existe entre o a-Si:H e o a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:H (I.b), provocam também grandes diferenças entre suas propriedades ópticas [20,21] e vibracionais [22,12]. Através do estudo de amostras de diversas composições vamos analisar o comportamento dos parâmetros ópticos na faixa do espectro correspondente à borda de absorção, quando se varia a composição de um a outro desses extremos.

\*"void" espaço vazio determinado por uma micro superfície interna.

\*\*"sputtering"- este termo do inglês foi preferido no lugar de Pulverização Catódica por ser seu significado universalmente aceito na descrição do processo (veja o Cap.II).

A caracterização óptica na borda de absorção e nas bandas do infravermelho foi feita usando medidas experimentais da transmissão a incidência normal. O método empregado na caracterização (Cap.III) permite a determinação do índice de refração ( $n$ ), do coeficiente de extinção ( $k$ ) e da espessura ( $h$ ) do filme de maneira rápida e com pequenas imprecisões devidas ao cálculo por ser baseado em fórmulas livres de qualquer tipo de aproximação e que levam em conta as reflexões múltiplas coerentes no filme e as reflexões múltiplas incoerentes no substrato.

Os valores determinados do coeficiente de absorção e índice de refração foram usados na determinação do "gap óptico" (banda proibida para transições ópticas) e da densidade de ligações químicas entre os átomos constituintes do material, respectivamente nas faixas do espectro correspondentes à borda de absorção e bandas do infravermelho.

Os resultados obtidos foram comparados com os existentes na literatura e uma explicação sobre o comportamento geral dos parâmetros ópticos foi sugerida com base nas estimativas das densidades de ligações.

## II. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E MEDIDAS DE TRANSMISSÃO

### II.a) O Processo de Preparação

O processo de "sputtering" de radio frequência (RF) reativo foi o escolhido para a preparação das nossas amostras. é o método que permite maior diversificação composicional e estrutural dos filmes produzidos, e tem sido utilizado em muitos estudos [23,24,25] embora filmes preparados por CVD (do inglês Chemical Vapour Deposition) e descarga luminescente possuam atualmente maior interesse tecnológico.

O processo de "sputtering" consiste na ejeção de átomos de um alvo, através do bombardeamento de íons. Os átomos ejetados posteriormente atingem um substrato formando um filme sobre ele. Este processo ocorre dentro de uma câmara fechada (fig.3) e previamente evacuada, na qual se introduz um gás (inerte, e na maioria das vezes argônio) cujos átomos são ionizados e depois acelerados na direção do alvo através de um campo de radio frequência aplicado.

Filmes de silício amorfo (a-Si) podem ser crescidos dessa maneira usando um alvo de silício. Outras composições podem ser obtidas trocando-se o substrato ou colocando-se na câmara gases que reajam com o filme em formação. Este último processo é denominado sputtering RF reativo, através do qual pode-se obter, por ex., a-Si:H introduzindo-se  $H_2$  na câmara ao fazer sputtering de um alvo de silício.

Para preparar as amostras que estudamos no momento, fizemos "sputtering" de um alvo de silício intrínseco numa atmosfera contendo uma mistura de nitrogênio, hidrogênio e argônio. Os filmes obtidos tiveram espessuras entre 0.5 e 1  $\mu m$  e foram depositados simultaneamente sobre três tipos de substrato diferentes para possibilitar a realização de diferentes tipos de medição. Os filmes sobre silício policristalino destinaram-se ao estudo da absorção infravermelha enquanto

figura 3.

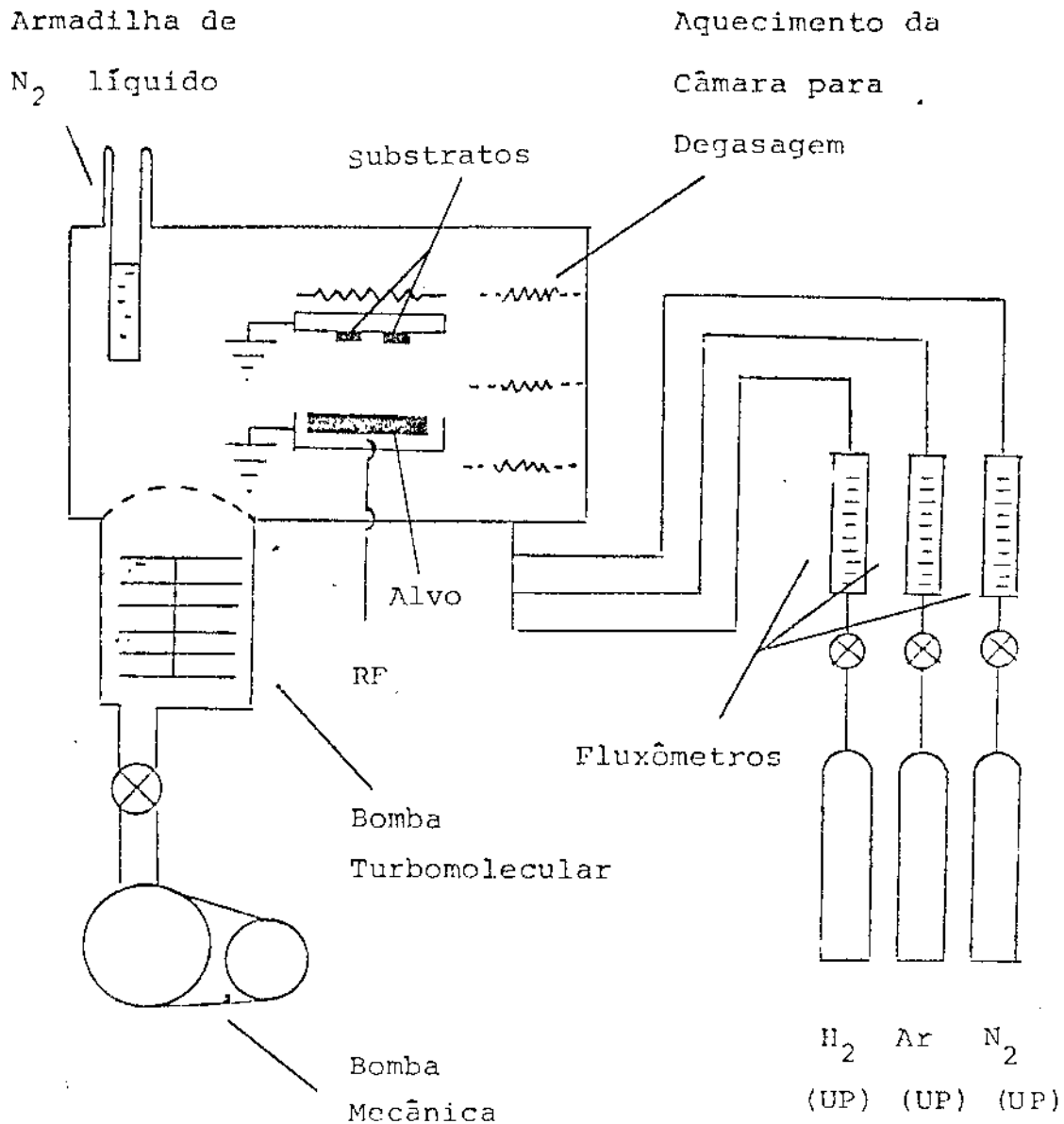


fig.3 Esquema do Reator de Sputtering RF (Leybold, Z400) do Laboratório de Conversão Fotovoltáica. Os gases ultra-puros (UP) tiveram suas entradas controladas com válvulas agulha e fluxômetros. Os eletrodos têm diâmetro de 7 cm e estão separados 5 cm.



aqueles sobre quartzo e vidro corning 7059 foram usados na determinação dos parâmetros óticos na região da borda de absorção.

O equipamento utilizado nas deposições foi um reator comercial Leybold-Heraeus, modelo Z400, existente no nosso laboratório. A fig.3 mostra um esquema deste aparelho.

Nosso interesse foi obter amostras com diferentes concentrações de nitrogênio incorporado. Para isso variamos a pressão de nitrogênio de amostra para amostra mantendo fixas a pressão de hidrogênio e os outros parâmetros de deposição: temperatura do substrato, pressão total na câmara e potência RF (tab.1). Os diferentes gases tiveram seus fluxos controlados durante a deposição de cada amostra. Suas pressões parciais foram medidas antes de misturá-los usando manômetros tipo Penning e Pirani.

## II.b) Medidas de Transmissão

A caracterização das nossas amostras foi baseada em seus espectros de transmissão. O uso de espectrofotômetros facilita enormemente esta tarefa. A automatização da regulagem da largura da fenda, das trocas de filtros, detetores e lâmpadas tornam o processo bastante rápido, fornecendo diretamente a curva de transmissão em função do comprimento de onda da radiação incidente.

Espectros de uma amostra obtidos nas regiões do UV-VIS IV-próx. (6.5 a 0.5 eV) e infravermelho (0.5 a 0.05 eV) são apresentados respectivamente nas figs.4 e 5. O primeiro é usado na análise da borda de absorção e o segundo das bandas do infravermelho. Os espectros das amostras estudadas possuem as mesmas características gerais, e suas particularidades refletem a diferença dos parâmetros óticos de amostra para amostra.

Nas figs.4 e 5 podemos observar juntamente com o espectro da amostra o zero e o 100% de transmissão, além do espectro do substrato "limpo" que é conhecido e serve como referência na obtenção da transmissão da amostra.

As características principais que são apresentadas nos espectros como a modulação devida à interferência no filme, a diminuição a zero da transmissão devida às transições eletrônicas interbandas e as bandas do infravermelho, serão tratadas nos capítulos que seguem.

tabela 1.

Parâmetros de Deposição das Amostras de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$

método de preparação	:	sputtering RF reativo
atmosfera	:	nitrogênio, hidrogênio, argônio
alvo	:	silício intrínseco, área 25cm <sup>2</sup>
substratos	:	vidro corning 7059, c-Si, quartzo
temperatura do substrato	:	180 <sup>o</sup> C
potência nominal RF	:	200W (13.6 MHz)
hidrogênio (H <sub>2</sub> ) - fluxo	:	11 sccm (cm <sup>3</sup> por min.)
- pressão	:	1.2x10 <sup>-4</sup> mbar
pressão total na câmara (N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> + Ar)	:	1.5x10 <sup>-2</sup> mbar
p. parcial de nitrogênio	:	

amostra	P <sub>N2</sub> /P <sub>tot</sub>	taxa dep. (Å/s)
I04	0	1.9
I03	6.6x10 <sup>-3</sup>	2.0
I08	1.7x10 <sup>-2</sup>	1.7
I05	3.3x10 <sup>-2</sup>	1.7
I02	6.6x10 <sup>-2</sup>	1.3
I01	1.7x10 <sup>-1</sup>	0.7

figura 4.

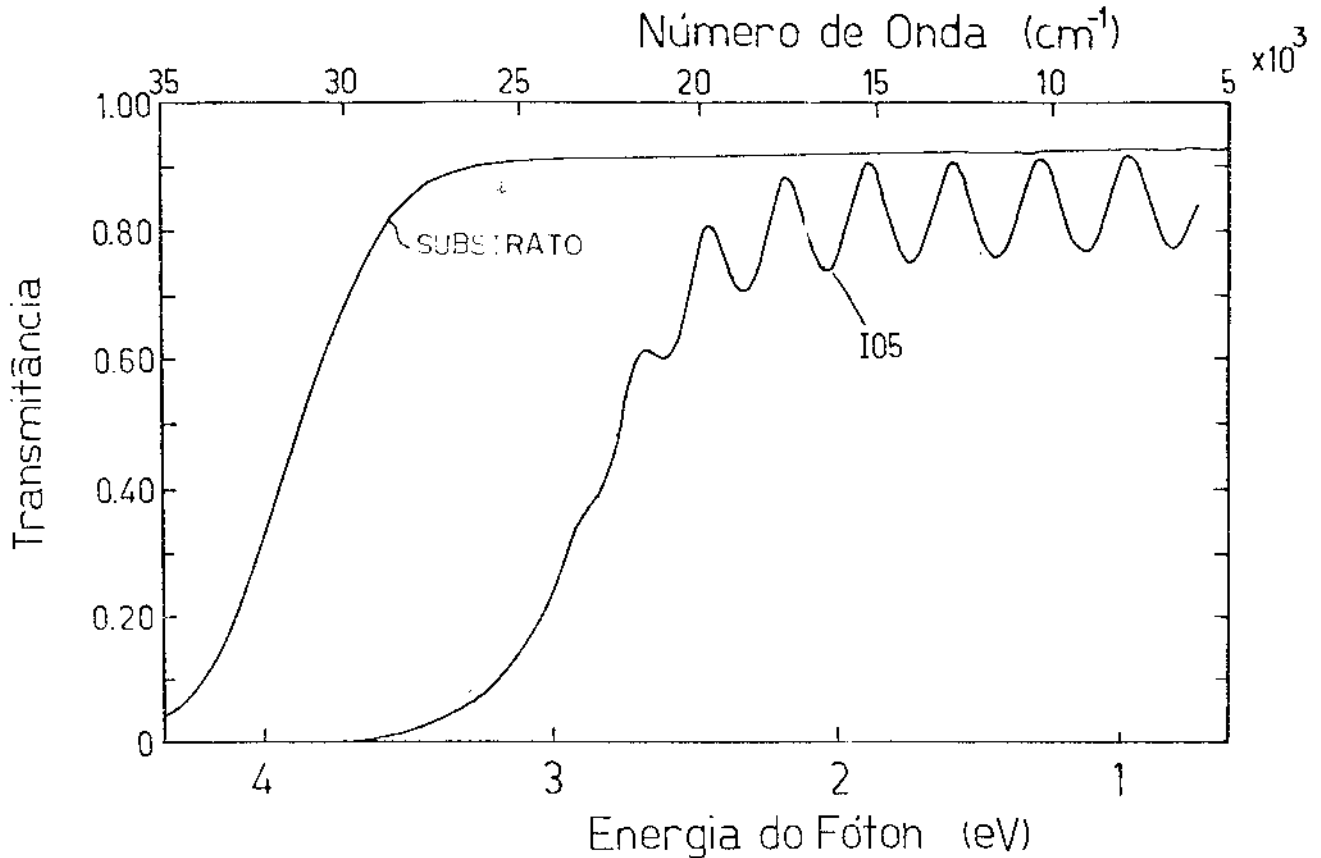


fig.4 Transmitância vs. Número de Onda (cm<sup>-1</sup>)

Espectro de transmissão na região da borda de absorção (UV-Vis-IVeróx) de uma amostra (I05) de nitreto de silício amorfo hidrogenado sobre substrato de vidro Corning 7059 ( $n_s = 1.5$ ), cujo espectro também é apresentado e serve como referência. O espectrofotômetro utilizado foi um Zeiss DMR-21 cuja varredura está entre 54000 e 4000 cm<sup>-1</sup> (6.7 a 0.5 eV). Observe que a modulação de interferência praticamente desaparece na faixa entre 22000 e 28000 cm<sup>-1</sup> por causa do alto valor do coeficiente de absorção.

figura 5.

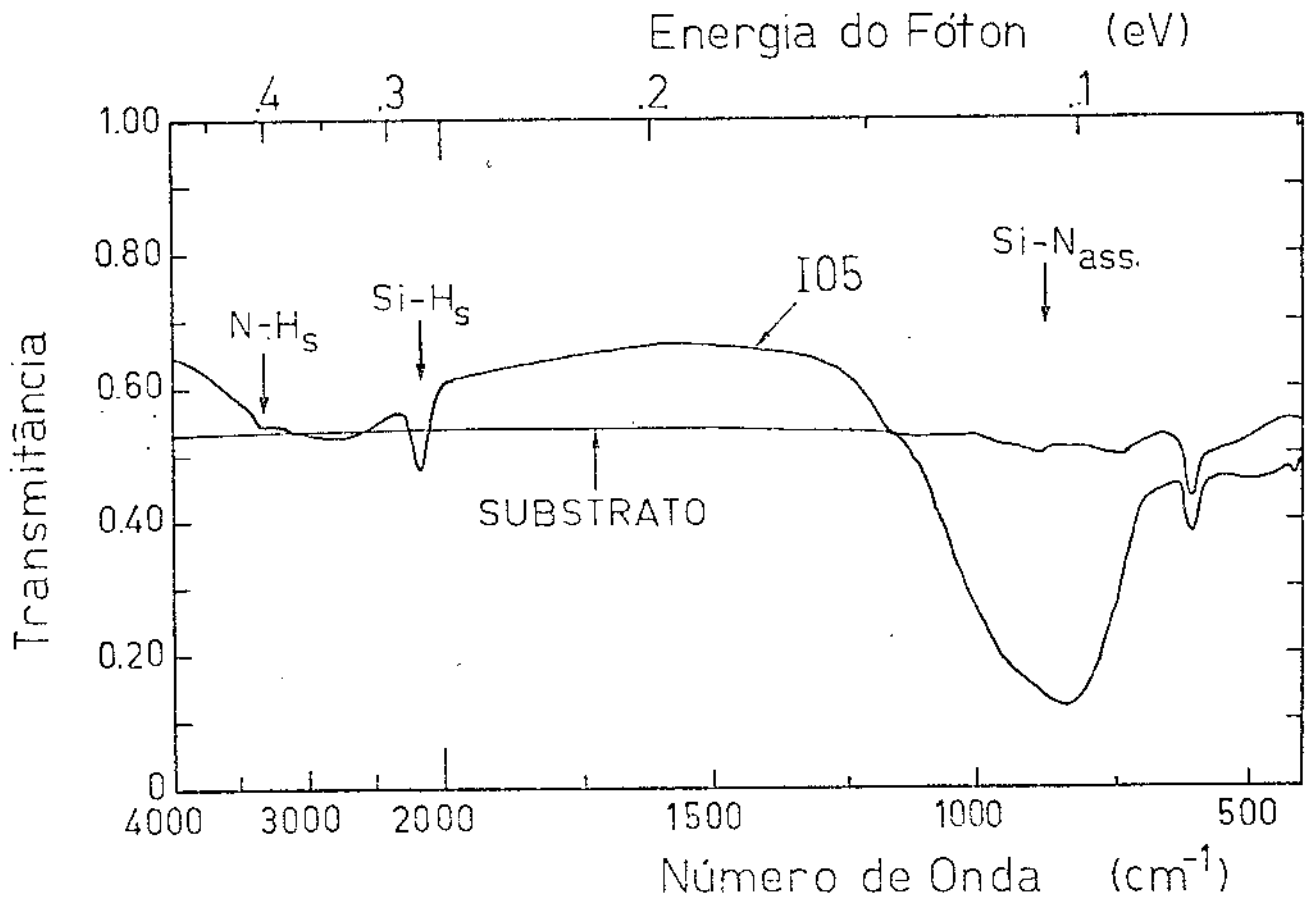


fig.5 Transmittância vs. Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

Espectro de transmissão (IV) de uma amostra (I05) de nitreto de silício amorfo hidrogenado sobre substrato de silício policristalino ( $n_s = 3.34$ ). As bandas provocadas pelos diversos tipos de ligação aparecem sobrepostas à modulação de interferência e foram identificadas com base em dados da literatura [12,33,11]. A representação esquemática dos modos de oscilação correspondentes a cada banda são apresentados na fig.13 Observe que neste caso ( $n < n_s$ ) a modulação de interferência aparece acima do espectro do substrato "limpo", exibindo um mínimo em  $2900 \text{ cm}^{-1}$  e um máximo em  $1450 \text{ cm}^{-1}$ .

III.a) Determinação dos Parâmetros ópticos

A determinação da espessura (h), índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) das nossas amostras foi feita usando unicamente medidas da transmissão a incidência normal segundo método desenvolvido no nosso laboratório [26], que leva em conta as reflexões múltiplas coerentes no filme e as reflexões múltiplas incoerentes no substrato e usa fórmulas livres de qualquer tipo de aproximação.

Na fig.6 são apresentados os parâmetros ópticos envolvidos na caracterização das amostras.

Para determinar n e h usamos a faixa do espectro de transmissão do filme semiconductor em que a absorção é fraca e a modulação derivada a interferência é clara. Nesta faixa do espectro geralmente pode-se usar com boa aproximação as expressões simples que se aplicam aos filmes transparentes.

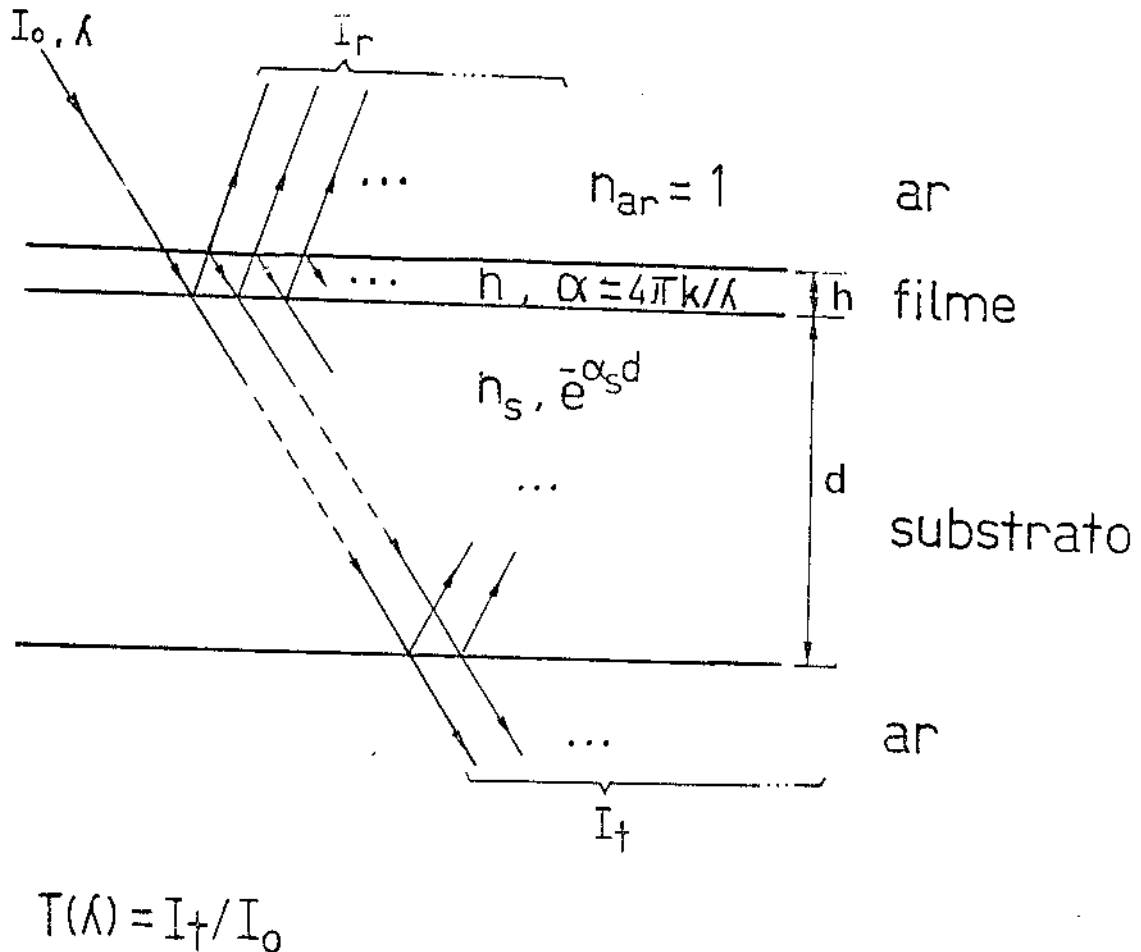
A transmissão de uma amostra (filme + substrato) transparente num extremo de interferência é dada por:

$$T_{\text{ext}}^0 = \frac{4n_s n^2}{(n_s^2 + n^2)(1 + n^2)} \quad (1)$$

n - índice de refração do filme

$n_s$  - índice de refração do substrato

onde o extremo (ext) será máximo quando  $n_s > n$  e mínimo quando  $n_s < n$  (a exemplo do que ocorre nas figs.4 e 5 respectivamente). Esta equação pode ser resolvida, fornecendo o valor do índice de refração n, a par-



$$T(\lambda) = I_t / I_0$$

Fig.6 Representação dos Parâmetros ópticos envolvidos na caracterização das amostras.  $I_0$  - intensidade de radiação incidente,  $\lambda$  - comprimento de onda da radiação,  $I_t$  - intensidade transmitida,  $I_r$  - intensidade refletida,  $T(\lambda)$  - transmitância,  $n$  - índice de refração,  $\alpha$  - coeficiente de absorção,  $k$  - coeficiente de extinção,  $h$  - espessura do filme,  $d$  - espessura do substrato. O sub-índice "s" refere-se ao substrato.

Observe que estamos considerando incidência normal, e a representação oblíqua dos raios são apenas para a visualização das reflexões internas. A linha tracejada no interior do substrato indica que a coerência foi perdida dentro dele por inhomogeneidade do índice de refração ou da espessura.

tir da transmissão experimental e do índice de refração do substrato, como:

$$n = [ B + [ B^2 - 4(T_{\text{ext}}^0)^2 n_s^2 ]^{1/2} ]^{1/2} \quad (2)$$

onde

$$B = [ 4n_s - T_{\text{ext}}^0 (n_s^2 - 1) ]$$

A condição de interferência no filme, que determina as posições dos extremos é:

$$4\pi(nh)_m \bar{\nu}_m = m\pi \quad (3)$$

$m$  - (inteiro) ordem de interferência

$h$  - espessura do filme

$(nh)_m$  - espessura óptica no extremo de ordem  $m$

$\bar{\nu}_m$  - número de onda no extremo

$\lambda_m = 1/\bar{\nu}_m$  - comprimento de onda do extremo cuja ordem é  $m$

A partir desta condição e dos números de onda correspondentes  $\bar{\nu}_m$  extraídos da curva experimental, podemos calcular o produto  $nh$  nos extremos, usando valores da ordem de interferência determinados através de:

$$m = \frac{\bar{\nu}_m}{\bar{\nu}_{m+1} - \bar{\nu}_m} \quad (4)$$

Quando a absorção começa a aumentar, causando uma queda do valor médio da transmissão, usamos um conjunto de curvas universais



pré-computadas [26] para determinar os valores do coeficiente de extinção  $k$  e do índice de refração  $n$  (corrigindo o calculado segundo a eq.(2)).

Caminhando para menores comprimentos de onda, ocorrem absorções ainda maiores que provocam o desaparecimento das modulações de interferência onde a abordagem exposta acima não mais se aplica. Podemos entretanto determinar o coeficiente de absorção a partir deste ponto até onde o valor da transmissão se torne desprezível ( $T \leq 1\%$ ), usando um método iterativo que explora o caráter exponencial do processo de absorção e que passaremos a descrever a seguir. A determinação do coeficiente de absorção nesta faixa do espectro necessita da espessura  $h$  e do índice de refração  $n(\lambda)$  do filme. Como não se pode retirar informações a respeito destes parâmetros unicamente das medidas de transmissão nesta região onde não há modulação de interferência, usamos a espessura e o índice de refração extrapolado, a partir da região de baixa absorção, segundo a relação de dispersão de Wemple e DiDomênico [27]. Esta relação (eq.(12)) interpola muito bem os valores do índice de refração calculados na região de baixa absorção (pontos na fig.7) e sua extrapolação (linha tracejada) tem fornecido resultados bastante consistentes do coeficiente de absorção na região de transição entre os dois processos de absorção (veja por ex. a fig.9).

Embora a dependência da transmitância  $T$  de um filme com as características indicadas seja apresentada em textos clássicos de óptica [28,29], o coeficiente de absorção não pode ser calculado exatamente a partir dessas complicadas expressões, mesmo que todos os outros parâmetros estejam determinados, pois as equações resultantes são transcendentais em  $\alpha$  e sua dependência neste parâmetro não é simples. A transmitância pode ser representada em termos de seus parâmetros da forma:

$$T = T(\bar{\nu}, \alpha(\bar{\nu}), n, h, n_s) \quad (5)$$

onde

$\bar{\nu}$  - número de onda da radiação incidente

$\alpha(\bar{\nu})$  - coeficiente de absorção do filme

$n$  - índice de refração do filme

$h$  - espessura do filme

$n_s$  - índice de refração do substrato

O índice de refração complexo ( $\tilde{n}$ ) e a função dielétrica ( $\epsilon$ ) são relacionados a  $n(\bar{\nu})$  e  $\alpha(\bar{\nu})$  através das seguintes expressões:

$$\tilde{n} = n + i\alpha/(4\pi\bar{\nu}) = n + ik \quad (6)$$

$n$  - parte real (índice de refração)

$k$  - parte imaginária (coeficiente de extinção)

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (7)$$

$$\epsilon_1 = n^2 + k^2 \quad (8)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (9)$$

Nosso método baseia-se no fato de que a dependência da transmissão em  $\alpha$  pode ser separada em uma parcela de dependência forte (exponencial) e outra fraca (polinomial de grau quatro), de modo que a equação transcendente resultante pode ser resolvida numericamente. O resultado da separação consiste numa expressão da forma:

$$T_e = \frac{AX}{BX^2 + CX + D} \quad (10)$$

onde

$$X = \exp(\kappa h)$$

$T_e$  - transmissão experimental

$A, B, C, D$  - funções determinadas de  $\kappa$  (polinomiais de grau menor ou igual a quatro),  $\bar{\nu}, n, h, n_s$

Resolvendo a equação para  $X$ , obtemos:

$$X = \exp(\kappa h) = (1/2B) \cdot \{ (C - A/T_e) + [(C - A/T_e)^2 - 4BD]^{1/2} \} \quad (11)$$

Observe que esta expressão não pode fornecer  $\kappa(\bar{\nu})$  diretamente pois ele está contido também do lado direito da igualdade. Entretanto como a dependência à direita (polinomial) é muito mais fraca que à esquerda, podemos encontrar  $\kappa$  através de um processo iterativo: colocamos um valor arbitrário de  $\kappa$  a direita da eq.(11) ( $\kappa^{(0)}$ ), e fazemos os cálculos obtendo um novo valor a esquerda ( $\kappa^{(1)}$ ). Este por sua vez é inserido novamente a direita obtendo-se um valor mais refinado ( $\kappa^{(2)}$ ) e assim por diante. Na prática vemos que este processo não precisa mais que quatro passos para convergir.

Este cálculo do coeficiente de absorção é empregado em regiões diferentes do espectro (borda de absorção e bandas IV) estando ligado em cada uma delas a processos físicos diferentes: na borda de absorção  $\kappa$  representa a absorção da luz no material devido a transições eletrônicas enquanto que no IV está ligado a excitações vibracionais.

Este processo de caracterização limita nosso conhecimento da borda de absorção à faixa do espectro onde a transmissão pode ser medida com precisão. Isto geralmente significa (nossos filmes têm es-

pesuras da ordem de  $1 \mu\text{m}$ ) que apenas o início da borda pode ser conhecido, sendo o valor máximo do coeficiente de absorção que podemos obter até duas ordens de grandeza menor que o máximo verificado no material a energias maiores. No infravermelho, onde os valores da transmissão em geral estão disponíveis em toda banda, a limitação é muito menor, sendo possível o cálculo completo das bandas.

Podemos obter algumas informações adicionais para energias acima do limite imposto pela transmissão, através da análise dos parâmetros de Wemple e DiDomênico. Este modelo [27] pode fornecer informações sobre as características gerais da função dielétrica de um dado material, a partir apenas dos dados da faixa do espectro onde a absorção é pequena. Baseia-se em utilizar para a dispersão do índice de refração uma aproximação do tipo oscilador harmônico com

$$n^2 - 1 = E_m E_d / (E_m^2 - E^2) \quad (12)$$

onde  $E_m$  é a energia do oscilador e  $E_d$  a energia de dispersão. Conhecendo-se  $n$  num sub-intervalo onde esta aproximação é válida ( $k$  pequeno) podemos encontrar  $E_m$  e  $E_d$  colocando num gráfico pontos de  $(n^2 - 1)^{-1}$  vs.  $E^2$  e determinando os coeficientes linear e angular da reta interpolada através destes:

$$(n^2 - 1)^{-1} = E_m / E_d - (1 / E_m E_d) E^2 \quad (13)$$

Por outro lado  $E_m$  e  $E_d$  também estão relacionados com os momentos  $M_r$  do espectro de  $\epsilon_2$ :

$$M_r = (2/\pi) \int_0^{\infty} E^r \epsilon_2(E) dE \quad (14)$$

$$E_m^2 = M_{-1}/M_{-3} \quad , \quad E_d^2 = M_{-1}^3/M_{-3} \quad (15)$$

e dão informações a respeito do comportamento global da função dielétrica.  $E_d$  dá idéia da área do espectro e portanto da intensidade das transições interbandas.  $E_m$  fornece a energia em torno da qual ocorrem as absorções mais significativas dando uma idéia da "separação média" entre as bandas.

### III.b) A Borda de Absorção

O início da borda de absorção é determinado pelo aumento rápido do coeficiente de extinção, devido ao início das transições eletrônicas entre bandas, em oposição às transições envolvendo estados localizados de dentro da banda proibida que ocorrem para energias menores.

Os valores do coeficiente de absorção e índice de refração no início da borda foram determinados segundo o método descrito em III.a e posteriormente empregados na teoria de Tauc [30] para a determinação do "gap óptico" (largura da banda proibida para transições ópticas).

O modelo de Tauc consiste em considerar o amorfo como uma perturbação do cristal, de modo que as funções de onda dos elétrons no amorfo podem ser escritas como uma combinação linear das funções de onda do cristal correspondente.

As transições eletrônicas nos amorfos obedecem a uma regra de seleção para energia idêntica à observada nos cristais. Entretanto o momento cristalino não mais se conserva, pois esta conservação é consequência da simetria translacional do cristal que não está presente

nos amorfos.

A partir destas suposições a função dielétrica pode ser escrita como:

$$\epsilon_2(\hbar\omega) = [(2\pi e/m\omega)^2/2] \cdot (2\pi)^3/B_0 |P_{VC}|^2 \int dE g_V(E) g_C(E+\hbar\omega) \quad (16)$$

$e/m$  - carga/massa do elétron

$\hbar\omega$  - energia do fóton incidente

ou seja, é proporcional ao produto de convolução entre as densidades de estados na banda de valência  $g_V$  e condução  $g_C$ , ao quadrado da probabilidade de transição  $|P_{VC}|^2$  de um estado da BV para um estado da BC, e ao volume sobre o qual se estendem as funções de onda do elétron no espaço real  $[(2\pi)^3/B_0]$ .

Considerando ainda apenas as transições que ocorrem entre estados nas proximidades dos extremos das bandas, podemos supor que as densidades de estados são proporcionais à raiz quadrada da energia ( $g_V(E) = a_V \sqrt{-E}$ ,  $g_C(E) = a_C \sqrt{E - E_g}$ ), e obtemos a seguinte relação:

$$\hbar\omega \sqrt{\epsilon_2} = C \cdot (\hbar\omega - E_g) \quad (17)$$

onde  $E_g$  é a largura da banda proibida e  $C$  proporcional a  $|P_{VC}|/B_0$ . Assumindo valor constante para  $C$ , obtemos uma relação de linearidade entre  $\hbar\omega \sqrt{\epsilon_2}$  e  $\hbar\omega - E_g$ , que é observada em um grande número de resultados experimentais, e que extrapolada ao eixo das abscissas permite a determinação de  $E_g$ .

A análise do coeficiente  $C$ , pode em alguns casos fornecer informações a respeito da desordem estrutural do material. Sendo o produto  $a_V \cdot a_C$  constante, nas situações em que o  $|P_{VC}|$  pode ser aproximado

pelo valor que assume no cristal correspondente  $B_0$  pode fornecer através do princípio de incerteza o volume ocupado pela função de onda do elétron, determinando sua maior ou menor localização. A relação entre a localização da função de onda e a desordem estrutural provém do fato de que esta última provoca em geral a diminuição da densidade e o aparecimento de ligações pendentes que confinam o elétron no interior de um orbital atômico provocando um aumento na localização média dos elétrons no material. Por outro lado, quando  $|P_{vc}|/B_0$  não varia muito com a composição C pode dar uma idéia do comportamento das densidades de estados na borda de absorção.

### III.c) As Bandas do Infravermelho

Estendendo os espectros de transmissão de ligas semicondutoras até o infravermelho médio, na faixa entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , em geral podemos observar bandas de absorção devidas a excitações vibracionais dos átomos do material (fig.5).

Num gás rarefeito onde as moléculas não interagem entre si, a absorção numa banda é linearmente proporcional à concentração do gás. Esta relação de linearidade pode ser usada na determinação da concentração, usando uma amostra de concentração conhecida para determinar a constante de proporcionalidade.

Este mesmo princípio pode ser usado na determinação das concentrações dos principais grupos de átomos que formam as ligas amorfas, em cujos espectros surgem as bandas devidas a oscilações localizadas que envolvem apenas dois ou três átomos. Neste caso entretanto a distribuição de átomos ao redor do "oscilador" exerce influência sobre o processo de absorção, causando uma dependência da "constante" de proporcionalidade na composição e estrutura do material. Estas considerações estão presentes na relação que usamos para determinar as den-

sidades de ligações;

$$(i-2) = A_{i-2}(x, \tau) \cdot \int_{\text{banda}} [\alpha(\bar{\nu})/\bar{\nu}] d\bar{\nu} \quad (18)$$

(i-2) - número de ligações químicas /  $\text{cm}^3$  entre um par de elementos (i,2) que fazem parte da composição da liga.

$A_{i-2}(x, \tau)$  - 'constante' de proporcionalidade dependente do tipo de ligação i-2, composição x, e estrutura  $\tau$ , do material.

$$\int [\alpha(\bar{\nu})/\bar{\nu}] d\bar{\nu} = I - \text{absorção integrada sobre uma banda}$$

Desta maneira as densidades de ligações podem ser obtidas a partir dos valores do coeficiente de absorção  $\alpha(\bar{\nu})$ , determinados nas bandas correspondentes (o que foi feito neste estudo segundo o método descrito em III.a) e da constante de proporcionalidade  $A_{i-2}$ , que deve ser determinada de maneira independente. Há casos em que os valores de  $A_{i-2}$  fornecidos na literatura podem ser usados com sucesso. Para isso é preciso que haja semelhanças de estrutura e composição entre o material analisado e o descrito na referência. Nos casos em que há uma diferença quantitativa que afeta a função dielétrica uma tentativa de adequar o valor de  $A_{i-2}$  pode ser feita utilizando a correção de campo local proposta por Brodsky [31], na qual a constante de proporcionalidade assume a forma:

$$A_{i-2} = A_0 \cdot [(1+2\epsilon_4)^2 \epsilon_4 / (3\epsilon_4)^2] \quad (19)$$

em que  $A_0$  é independente da composição e  $\epsilon_4 = n_0^2$  é determinada na faixa transparente do espectro infravermelho. No caso do a-Si:H esta correção foi usada com sucesso por Fang [32] em amostras com diferen-



tes teores de hidrogênio, que tiveram suas bandas calibradas através de medidas de reações nucleares e evolução de hidrogênio.

As amostras que estudamos no momento apresentam várias bandas no infravermelho, sobrepostas ao padrão de interferência existente (fig.5). Os diferentes modos normais de vibração dos grupos de átomos ligados quimicamente aparecem geralmente em frequências distintas e estão relacionados à densidade de ligações por valores de  $A_{1-2}$  diferentes. A análise destas bandas, incluindo a determinação das densidades de ligações será feita nos dois capítulos que seguem.

#### IV. RESULTADOS OBTIDOS

Passaremos a apresentar neste momento os resultados obtidos a partir da análise dos espectros de transmissão das amostras segundo a teoria desenvolvida no Cap.III. Primeiro analisaremos a borda de absorção e em seguida as bandas do infravermelho. No capítulo seguinte estes resultados são interpretados e a relação entre eles é discutida.

Os valores do índice de refração obtidos são apresentados na fig.7 abaixo. Foram determinados nos máximos e mínimos da transmitância na região de baixa absorção (pontos) e interpolados supondo dispersão normal segundo a relação de Wemple e DiDomênico (eq.(12)). Esta mesma relação foi usada depois na região de absorção moderada para a extrapolação do índice (linha tracejada). A dispersão do índice de refração nesta faixa do espectro pode ainda fornecer, segundo o modelo de Wemple e DiDomênico, informações sobre o comportamento global da parte imaginária da função dielétrica, através dos parâmetros  $E_m$  e  $E_d$  graficados juntamente com  $n_0$  na fig.8 em função da pressão parcial de nitrogênio usada durante as deposições.

Os valores do coeficiente de absorção das diversas amostras nas proximidades da borda de absorção são mostrados na fig.9. Os valores menores que  $1 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$  foram calculados usando as curvas universais referidas em III.a, enquanto os valores acima destes foram calculados segundo processo iterativo usando valores extrapolados do índice de refração.

O "gap óptico" pode ser determinado, segundo o método de Tauc (III.b), usando os valores do índice de refração e coeficiente de absorção já determinados. Os gráficos usados para isso são apresentados na fig.10. A extrapolação a zero da região de linearidade fornece o

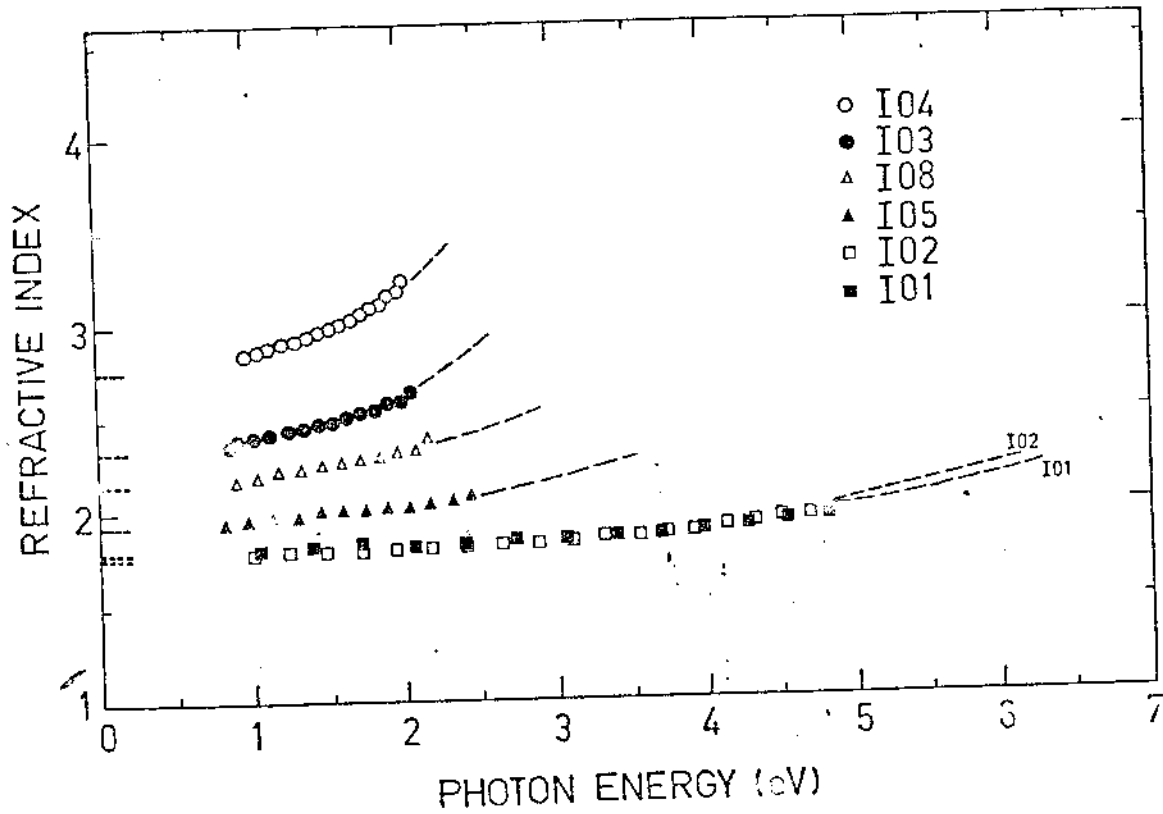


fig.7 índice de Refração vs. Energia do Fóton Incidente (eV) dos filmes estudados. Os pontos representam os valores calculados do índice nos extremos de interferência, e a linha tracejada que segue representa sua extrapolação segundo a relação de Wemple e DiDomenico (eq.12). Esta mesma relação extrapolada na outra direção fornece o índice de refração estático  $n_0 = n(0)$ , o qual é representado pela linha pontilhada.

figura 8.

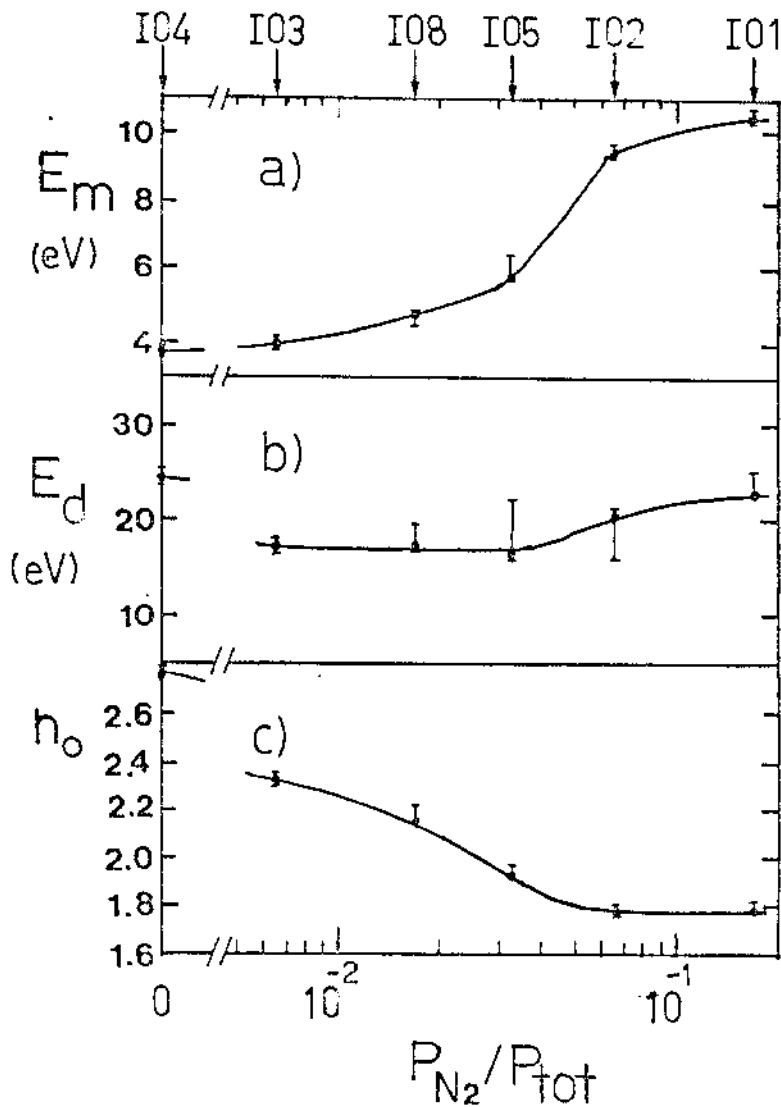


fig.8 Parâmetros de Wemple e DiDomenico vs.  $P_{N_2}/P_{tot}$

a) Energia do Oscilador  $E_m$  (eV).

b) Energia de Dispersão  $E_d$  (eV).

c) Índice de Refração Estático  $n_0$ .

As barras de erro levam em conta os possíveis desvios de interpolação (eq.13) acrescidos da incerteza no valor da transmissão.

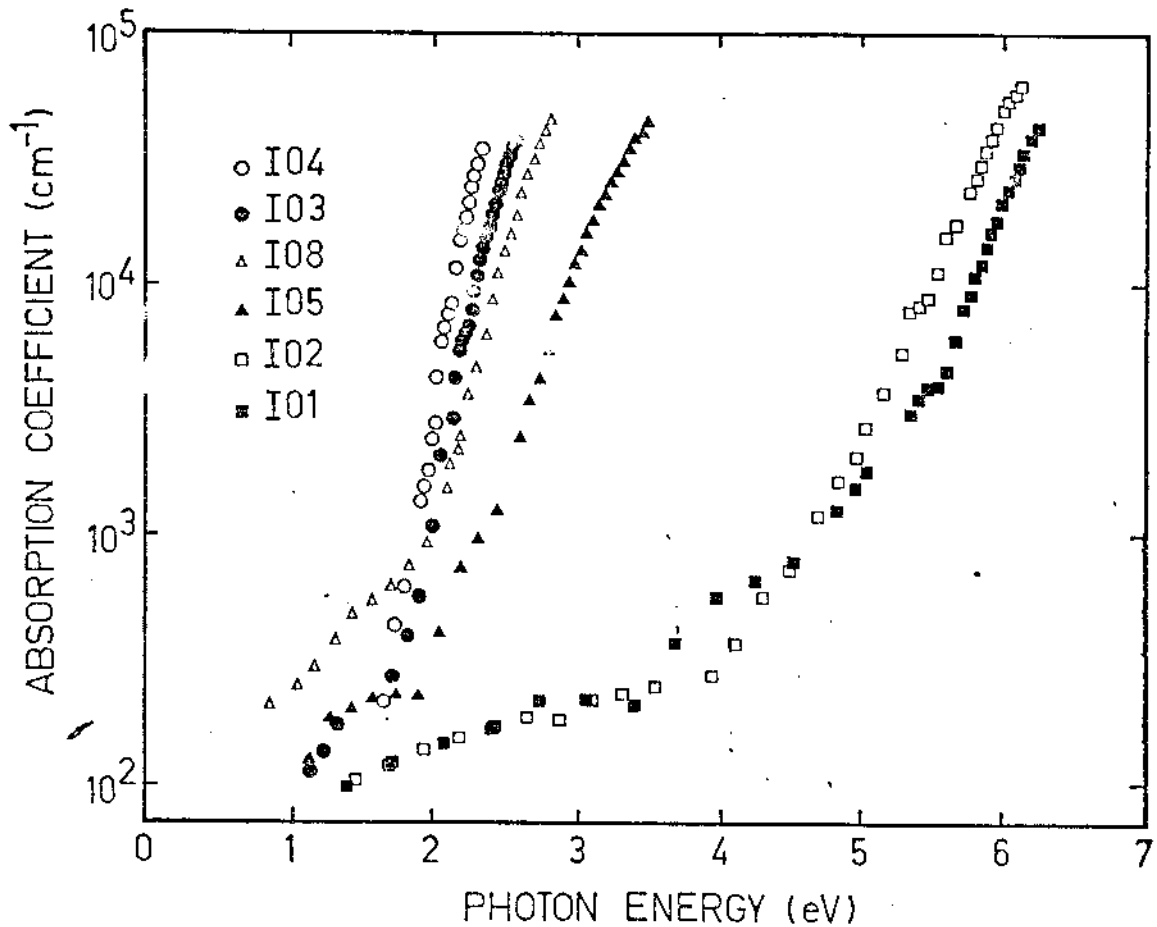


fig.9 Coeficiente de Absorção  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) vs. Energia do Fóton Incidente (eV).

Os valores de  $\alpha$  ( $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) foram calculados para os máximos e mínimos de interferência usando curvas pré-computadas, enquanto que nas superiores o cálculo foi feito mediante processo iterativo (III.a). Observe o grande espaçamento que existe entre as curvas correspondentes às amostras I05 e I02.

figura 10.

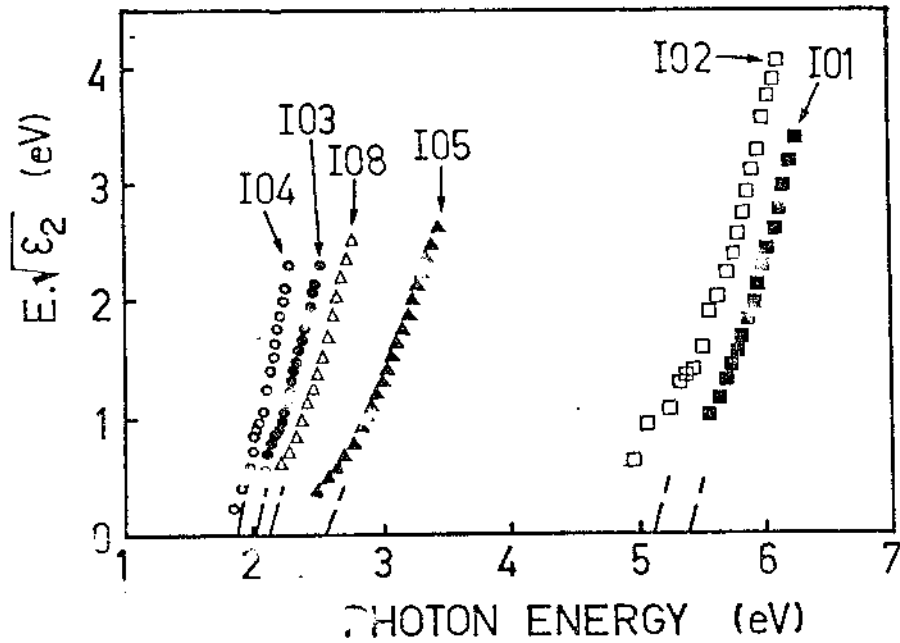


fig.10  $E \cdot \epsilon_2^{1/2}$  (eV) vs.  $E$  (eV),  
 gráfico de Tauc para as amostras estudadas. A parte imaginária da função dielétrica ( $\epsilon_2$ ) foi determinada a partir do índice de refração e coeficiente de absorção já calculados (figs.7 e 9 respectivamente). O "gap óptico" é dado pela extrapolação a zero <sup>da</sup> faixa de linearidade.

valor da largura da banda proibida.

Finalizando os resultados da caracterização óptica na borda de absorção, resumimos na tab.2 os resultados obtidos do "gap óptico"  $E_g$ , e a inclinação da reta de Tauc C, dos parâmetros de Wemple e DiDomenico  $n_0$ ,  $E_m$ ,  $E_d$ , e da espessura h.

A dependência do "gap óptico" com a pressão parcial de nitrogênio é indicada na fig.11, juntamente com a inclinação da reta de Tauc C. Nesta figura pode-se observar uma variação rápida do "gap óptico", na estreita faixa de pressões compreendida entre as amostras I05 e I02, que está associada ao grande espaçamento observado entre as bordas de absorção (figs. 9 e 10) dessas duas amostras.

Há dois fatores que podemos indicar como possíveis responsáveis pela variação rápida observada. Um deles seria a mudança de dinâmica de incorporação de nitrogênio durante o processo de "sputtering", causando uma diferença grande na quantidade de nitrogênio incorporada, embora a variação na pressão não seja grande. O outro fator seria um deslocamento rápido da borda de absorção do material para uma variação pequena de composição, a qual poderia estar associada a uma transição estrutural do material. A escolha entre essas duas possibilidades foi feita através da análise do comportamento da densidade de ligações químicas presentes, determinada a partir das bandas do infravermelho que passaremos a estudar a seguir.

A fig.12 mostra o coeficiente de absorção deste conjunto de amostras nas bandas do infravermelho o qual foi calculado a partir dos espectros de transmissão usando o processo iterativo descrito em IIIa.

As bandas principais, centradas em torno de 3300, 2100, e 850  $\text{cm}^{-1}$  correspondem respectivamente às oscilações no modo "stretching" das ligações N-H [33,12,34] e Si-H [31,12,35,36], e ao modo assimétrico de oscilação do nitrogênio ligado a silícios [12,19,36].

tabela 2.

amostra	$n_0$	$E_m$ (eV)	$E_d$ (eV)	$h$ (nm)	$E_g$ (eV)	$C$
	$\pm 0.05$	$\pm 0.4$		$\pm 20$	$\pm 0.03$	
I04	2.76	3.8	24.8	1230	1.89	5.21
I03	2.33	4.0	17.9	1150	2.03	4.44
I08	2.15	4.9	17.8	950	2.14	3.71
I05	1.93	6.0	16.3	980	2.56	2.84
I02	1.77	9.5	20.2	710	5.16	4.22
I01	1.79	10.4	22.8	490	5.33	3.50

tab.2  $n_0$  - índice de refração,  $E_m$  - energia do oscilador,  $E_d$  - energia de dispersão (do modelo de Wemple e DiDomenico),  $h$  - espessura,  $E_g$  - largura da banda proibida,  $C$  - inclinação da reta de Tauc.  
 Parâmetros ópticos das amostras de silício nitrogênio determinadas na região transparente e proximidades da borda de absorção.



figura 11.

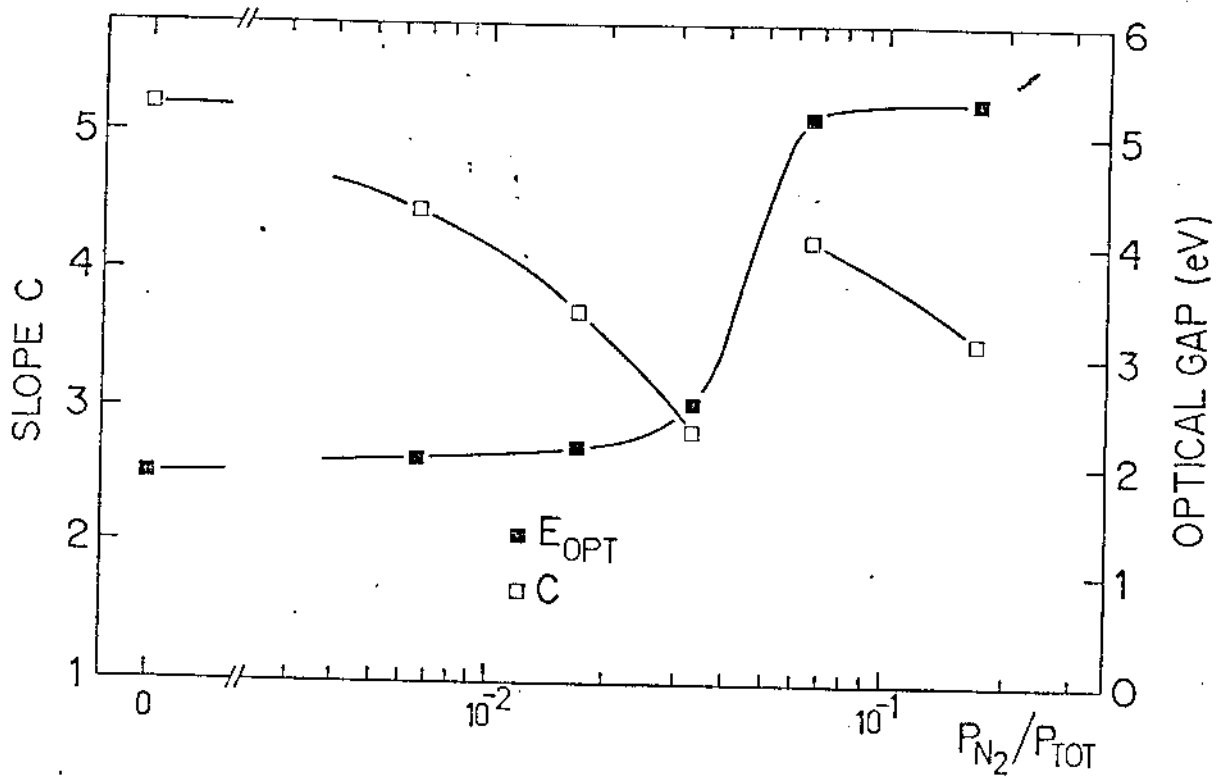


fig.11 "Gap óptico"  $E_g$  (eV) e Declividade da Reta de Tauc C vs. Pressão Parcial de Nitrogênio  $P_{N_2}/P_{tot}$  durante as deposições.

O aumento rápido de  $E_g$  entre as amostras 105 e 102 pode ser facilmente comprovado pela análise da fig.10. A variação de C é discutida no Cap. V.

figura 12.

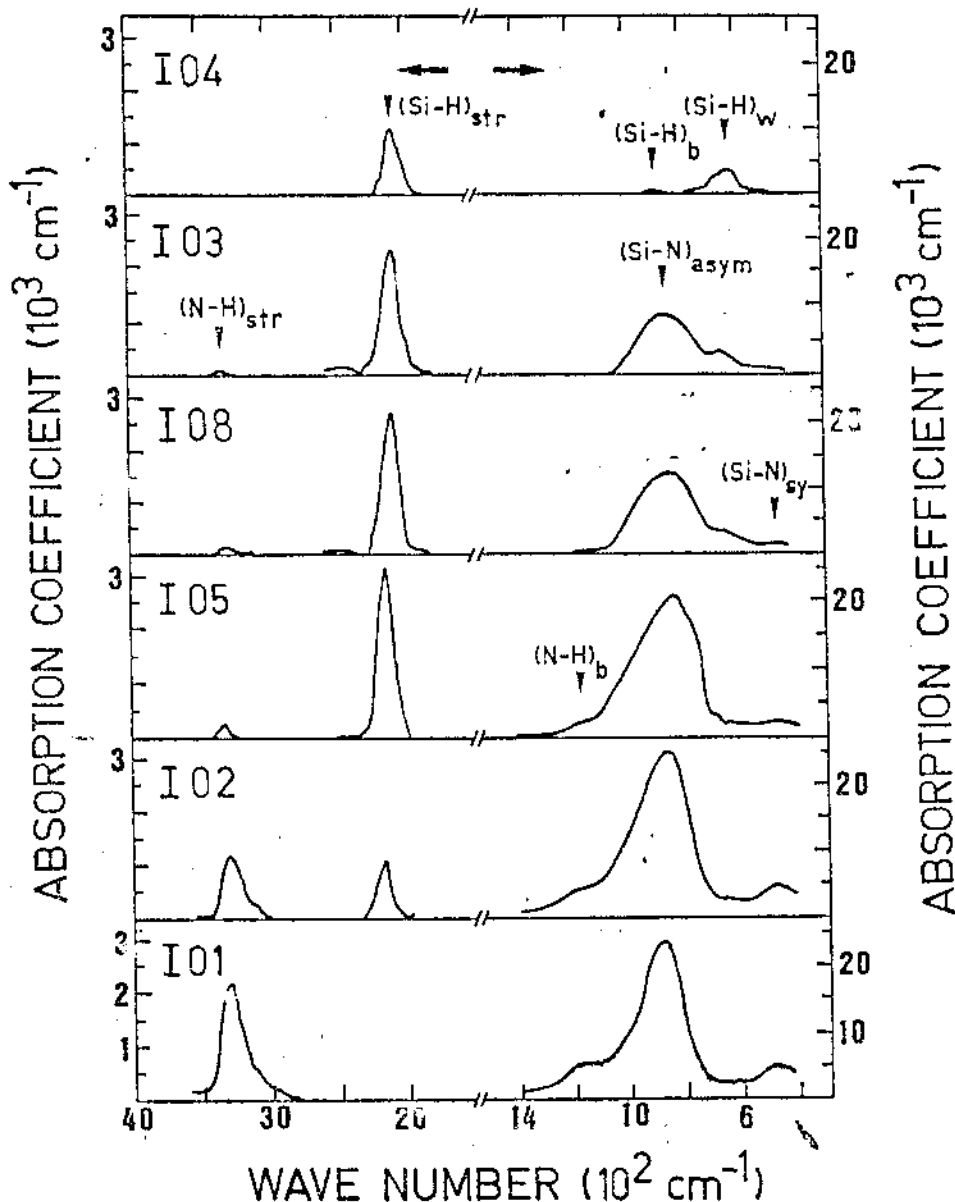


fig.12 Coeficiente de Absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) vs. Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

nas bandas do infravermelho. As bandas centradas em  $\sim 3300$ ,  $\sim 2100$  e  $\sim 870 \text{ cm}^{-1}$  são devidas respectivamente ao "stretching" da ligação N-H, "stretching" da ligação Si-H, e ao modo assimétrico de oscilação dos grupos Si-N. A concentração de hidrogênio cresce no sentido I04  $\rightarrow$  I01. Uma representação esquemática dos modos responsáveis pelas bandas é apresentada na fig.13. Observe que duas escalas diferentes foram usadas à esquerda e à direita. Na tab.3 encontram-se os valores do número de onda onde ocorrem os máximos, o valor de  $\alpha$  máximo e a absorção integrada sobre as bandas utilizada na estimativa do número de ligações.

A absorção integrada sobre essas bandas, o coeficiente de absorção máximo e o número de onda correspondente são apresentados na tab.3. A representação esquemática dos modos de oscilação associados a essas bandas são incluídos na fig.13, juntamente com os outros modos que ocorrem nesta faixa do espectro. Nenhuma banda extra foi detectada o que indica a ausência de contaminantes que fornecem modos ativos nesta faixa do espectro como por exemplo o oxigênio.

Conforme foi salientado em III.c, as bandas do infravermelho podem fornecer uma estimativa da densidade de ligações desde que a constante de proporcionalidade  $A_{1-2}$  (eq.(18)) seja conhecida.

Usamos as bandas "stretching"• para determinar as densidades de ligações Si-H e N-H das nossas amostras baseados nos resultados de Lanford [37] e Chaussat [38], que observaram a existência de uma relação de linearidade entre as concentrações de hidrogênio determinadas desse modo e as determinadas por reações nucleares, em amostras de ligas silício nitrogênio a várias composições, preparadas por descarga luminescente e CVD respectivamente.

Extraímos o valor  $A_{Si-H}(stret) = 1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  dos trabalhos de Fang [32] e Freeman [22] que determinaram esta constante de maneira independente usando os métodos de reações nucleares e evolução de hidrogênio respectivamente. Para determinar (N-H), usamos o valor  $A_{N-H}(stret) = 2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ , conforme proposto no trabalho de Morimoto [36]. Estes valores de  $A_{Si-H}(stret)$  e  $A_{N-H}(stret)$  aplicam-se res-

• "stretching", "bending" e "wagging" são termos em inglês universalmente usados na descrição dos modos de oscilação vibracionais (fig.13, ref.[31]).



figura 13.

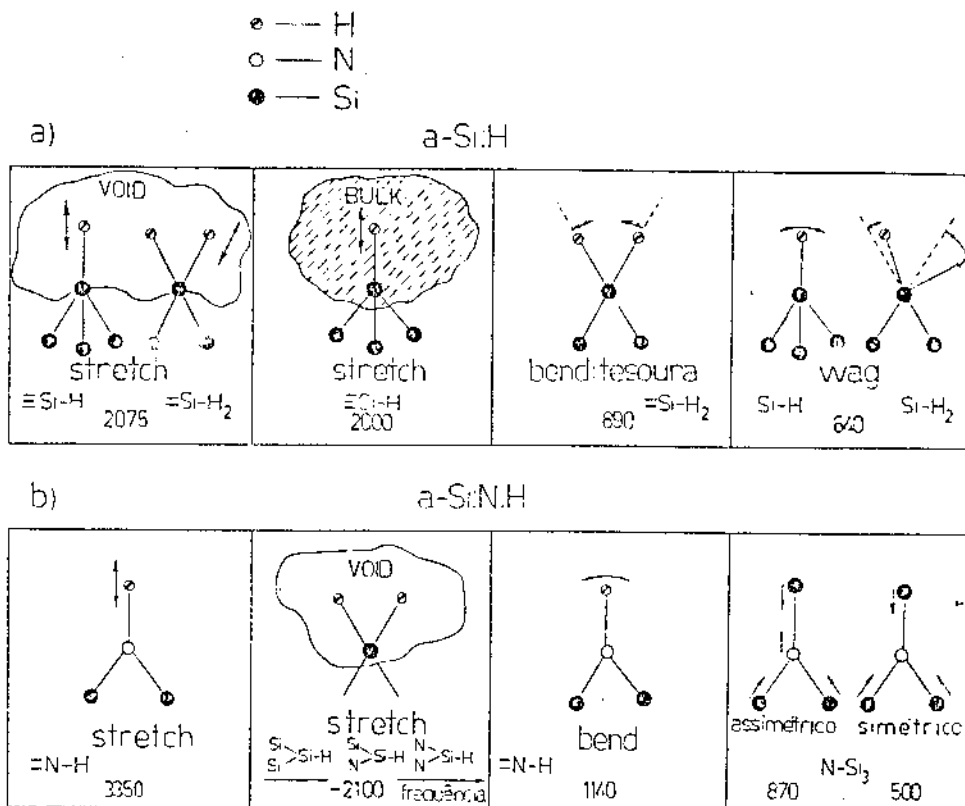


fig.13 Oscilações características que determinam as principais bandas de absorção (fig.12) nas amostras de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{H}$  que estamos estudando, de acordo com as interpretações sugeridas por Cardona [46] ( $a\text{-Si:H}$ ), Lucovsky [12] ( $a\text{-SiN:H}$ ), Beyer [11] (ambos).

a) bandas presentes no ( $a\text{-Si:H}$ ) (amostra I04). A assimetria da banda  $\text{Si-H}_{\text{stret}}$  é associada à diferença de oscilações que ocorrem dentro de micro-superfícies internas (voids), ou dentro do material compacto (bulk) as quais provocam duas sub-bandas centradas respectivamente em 2075 e 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Para "frequências" mais baixas são observados os modos mais complexos de oscilação. O modo "wagging" em 640  $\text{cm}^{-1}$  é muitas vezes preferido na determinação do conteúdo de hidrogênio [32]. Na nossa amostra (I04) existe concordância entre a concentração de hidrogênio calculada usando esta banda de 640  $\text{cm}^{-1}$  ou o "stretching" de  $\sim 2075 \text{ cm}^{-1}$ , o que segundo Shanks [34] ocorre para concentrações elevadas de hidrogênio.

b) Bandas do  $a\text{-SiN:H}$ . Além das bandas do  $\text{Si-H}$ , surgem as bandas relacionadas ao nitrogênio, a partir da amostra I03. As bandas em  $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$  neste caso são simétricas, o que deve estar associado a um aumento das micro-superfícies internas provocado pela presença do nitrogênio. O deslocamento da posição do máximo da banda com o conteúdo de nitrogênio é provocado pelo aumento da eletronegatividade segundo os resultados de Lucovsky [35].

pectivamente ao silício amorfo hidrogenado e ao nitreto de silício amorfo hidrogenado em composições próximas da "estequiométrica" ( $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ ). Para as amostras de composições intermediárias, adotamos a correção de campo local proposta por Brodsky (eq.(19)) na tentativa de adequar os valores  $A_{1-2}$  às condições das nossas amostras.

No caso da ligação silício-nitrogênio  $A_{\text{Si-N}}$  (assim.) foi determinada usando os resultados da absorção integrada em função da composição fornecidos por Morimoto [36] para várias composições.

Na tab.4 apresentamos os valores obtidos das densidades de ligações N-H, Si-H e Si-N, juntamente com os valores das constantes de proporcionalidade  $A_{1-2}$  utilizado em sua determinação. Também inclui os valores das concentrações atômicas de nitrogênio e hidrogênio determinadas diretamente das densidades de ligações, segundo as seguintes equações:

$$[\text{H}] = (\text{Si-H}) + (\text{N-H}) \quad (20)$$

$$3.[\text{N}] = (\text{Si-N}) + (\text{N-H}) \quad (21)$$

onde se pressupõe valência três para o nitrogênio e que a densidade de "ligações pendentes" pode ser desprezada, frente ao número de ligações.

Para completar a determinação das densidades de ligações no material acrescentamos o estudo das ligações Si-Si. O emprego da banda do infravermelho correspondente não é adequado neste caso, pois a banda é fraca devido à ligação ser apolar [39], ao contrário do que ocorre nas demais. No espectro do substrato espesso ( $\sim 0.3$  mm) a banda Si-Si pode ser notada em  $610 \text{ cm}^{-1}$  onde o coeficiente de absorção máximo é próximo de  $10 \text{ cm}^{-1}$  o que causa uma queda de aproximadamente 20% no

tab.4

amostra	$A_{N-H}$ $cm^{-2}$	(N-H) $cm^{-3}$	$A_{Si-H}$ $cm^{-2}$	(Si-H) $cm^{-3}$	$A_{Si-N}$ $cm^{-2}$	(Si-N) $cm^{-3}$	[H] $cm^{-3}$	[N] $cm^{-3}$
	$\times 10^{20}$	$\times 10^{22}$	$\times 10^{20}$	$\times 10^{22}$	$\times 10^{19}$	$\times 10^{22}$	$\times 10^{22}$	$\times 10^{22}$
I04	-	0	1.40	1.2	-	0	1.2	0
I03	3.2	0.06	1.23	2.3	0.84	1.9	2.4	0.7
I08	3.1	0.2	1.17	2.4	0.95	3.6	2.5	1.3
I05	2.9	0.3	1.10	2.2	1.23	7.8	2.5	2.7
I02	2.8	1.9	1.06	0.7	1.44	10.6	2.6	4.2
I01	2.8	4.5	1.06	0	1.44	8.9	4.5	4.5

tab.4 Constantes de proporcionalidade  $A_{1-2}$  para as diversas bandas do infravermelho, seguidas das densidades de ligações (i-2) calculadas multiplicando-se  $I_{1-2}$  da tab.3 por  $A_{1-2}$ .

$A_{Si-H} = 1.4 \times 10^{20} cm^{-2}$  [35,22] para o  $\alpha$ -Si:H e  $A_{N-H} = 2.9 \times 10^{20} cm^{-2}$  [36] para o  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:H foram usados juntamente com a correção de campo local (eq.19) para determinar os valores de  $A_{1-2}$  nas composições intermediárias (ams. I03, I05 e I05).  $A_{Si-N}$  foi determinada para todas as composições usando os dados fornecidos no trabalho de Norimoto [36].

valor da transmissão, conforme pode ser observado no espectro da fig.5. Entretanto, a espessura reduzida do filme ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) faz com que a queda nele seja muito menor ( $\sim 0.1\%$ ) não permitindo sua observação. Por isso utilizamos outra maneira de estimar a densidade de ligações Si-Si, a qual consiste em determinar o número de átomos de Si no material através do uso das concentrações atômicas de nitrogênio e hidrogênio já determinadas e das densidades de massa ( $\rho$ ) segundo as seguintes equações:

$$28.[\text{Si}] = N_A \rho - 14.[\text{N}] - [\text{H}] \quad (22)$$

$$2.(\text{Si-Si}) = 4.[\text{Si}] - (\text{Si-H}) - (\text{Si-N}) \quad (23)$$

que assumem coordenação quatro para os átomos de silício, os quais podem fazer ligações com nitrogênios, hidrogênios ou outros silícios. Este procedimento foi prejudicado entretanto porque não realizamos medições da densidade de massa nas nossas amostras e tivemos que recorrer a valores tomados da literatura [7] a fim de obter as estimativas do número de ligações Si-Si e da concentração atômica de silício. Os resultados obtidos dessa maneira, juntamente com a estimativa da composição que possibilitam e a densidade de massa utilizada são apresentados na tab.5.

Na fig.14 graficamos os valores da densidade de ligações em função da pressão parcial de nitrogênio usada durante as deposições.



tabela 5.

amostra	$\rho$ $\text{g.cm}^{-3}$	[Si] $\text{cm}^{-3}$ $\times 10^{22}$	(Si-Si) $\text{cm}^{-3}$ $\times 10^{22}$	x	y	[H]%
I04	1.95	4.2	7.7	0	0	22
I03	2.07	4.0	5.9	0.15	0.17	34
I08	2.14	3.9	4.8	0.25	0.34	33
I05	2.35	3.6	2.2	0.43	0.75	28
I02	2.60	3.4	1.2	0.55	1.24	25
I01	2.60	3.2	1.9	0.59	1.42	37
I01*	2.16	2.2	0	0.67	2.02	40

$$x = [N]/([Si] + [N])$$

$$y = [N]/[Si]$$

$$[H]\% = 100.[H]/([H] + [Si] + [N])$$

tab.5  $\rho$  - densidade, [Si] - concentração atômica de silício, (Si-Si) - densidade de ligações silício-silício, x - proporção de nitrogênio, y - razão do número de nitrogênio para o número de silícios, [H]% porcentagem atômica de hidrogênio.

Os valores da densidade foram estimados a partir de dados da literatura: primeiramente entramos com os valores do "gap" óptico das nossas amostras nas curvas de  $E_g$  vs. composição fornecidas por Della Sala [53], Kurata [44] e Beyer [11], obtendo tres valores cuja média foi usada como estimativa inicial da composição ( $x_{I04} = 0$ ,  $x_{I03} = 0.20$ ,  $x_{I08} = 0.28$ ,  $x_{I05} = 0.45$ ,  $x_{I02} = x_{I01} = 0.57$ ). Entrando com estes valores na curva de densidade vs. composição do trabalho de Sinha [7], foi possível obter o valor estimado da densidade, o qual foi comparado com os fornecidos por Freeman [20] e Makino [54] para o a-Si:H e o a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:H respectivamente.

\* A elevada concentração de hidrogênio na última amostra [H] (I04) ~40%, a torna muito diferente das descritas nos trabalhos que usamos [7,54], tornando pouco precisa a medida da densidade. Por este motivo esta amostra foi calculada usando dois valores da densidade: o primeiro de acordo com o valor de x estimado e o segundo supondo que seja nula a densidade de ligações Si-Si (eqs.23 e 22). Na tabela podem ser comparadas as diferenças obtidas.

figura 14.

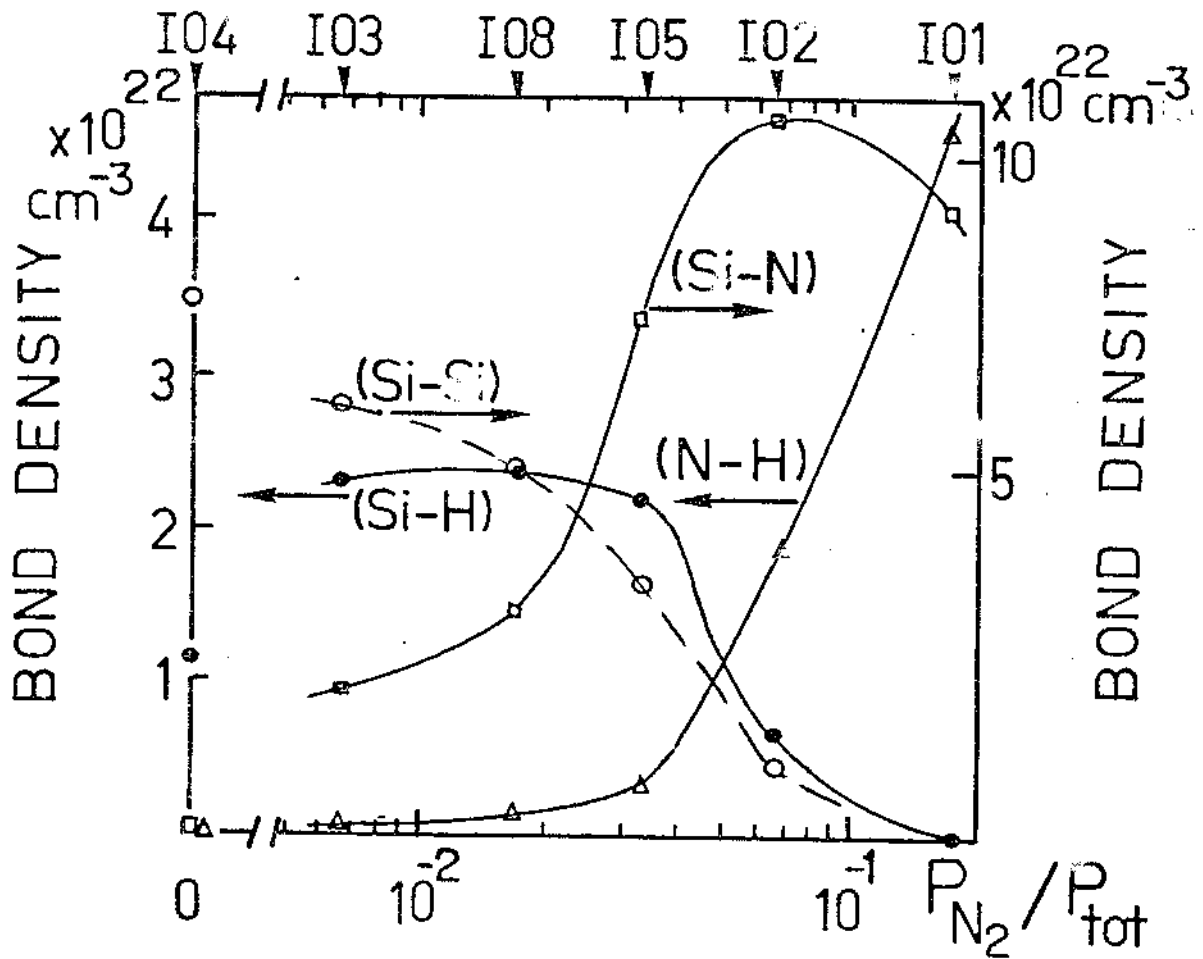


fig.14 Densidade de Ligações ( $\text{cm}^{-3}$ ) vs. Pressão Parcial de Nitrogênio ( $P_{N_2}/P_{tot}$ ) usada durante a preparação. As densidades de ligações nitrogênio-hidrogênio, (N-H), silício hidrogênio, (Si-H), e silício-nitrogênio, (Si-N), foram determinadas a partir das bandas do infravermelho multiplicando-se a absorção integrada (tab.3) pela constante de proporcionalidade  $A_{1-2}$  (tab.4). A densidade de ligações silício-silício (linha tracejada), foi estimada usando valores das densidades de massa extraídas da literatura (veja a tab.5).

## V. DISCUSSÃO

Com a finalidade de estabelecer uma referência para os resultados que obtivemos para as nossas amostras da variação dos parâmetros ópticos em função da composição, iniciamos este capítulo estudando as propriedades ópticas do silício amorfo (a-Si) e do nitreto de silício amorfo não hidrogenado (a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Estes dois materiais apresentam muitos dados disponíveis na literatura e podem ser considerados os extremos (em termos de composição) da série de amostras que estamos analisando.

Podemos observar na fig.15 que os espectros de  $\epsilon_2$  do a-Si e a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> são bastante simples, consistindo basicamente de um único pico que é mais largo à direita (energias maiores). No caso do a-Si o máximo está centrado em aproximadamente 3.5 eV e é determinado pela absorção de radiação devido às transições eletrônicas entre os estados ligante e anti-ligante Si-Si, enquanto no a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o pico (em ~9.5 eV) é atribuído às transições entre estados Si-N, já que neste material não há ligações Si-Si.

Sendo a parte imaginária da função dielétrica,  $\epsilon_2$ , proporcional à densidade conjunta de estados entre as bandas de valência e condução (eq.16), seu "centro" determina uma espécie de separação média entre as bandas [27]. Desta maneira conclui-se que a separação média entre as bandas do a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é significativamente maior que no a-Si. Além disso, observa-se também que o início da borda de absorção é bastante diferente: ocorre em ~1 eV no a-Si enquanto no a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tem seu início em ~5.5 eV.

As propriedades ópticas das nossas amostras são comparadas a seguir com as do a-Si e a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, já apresentadas. Esta comparação se

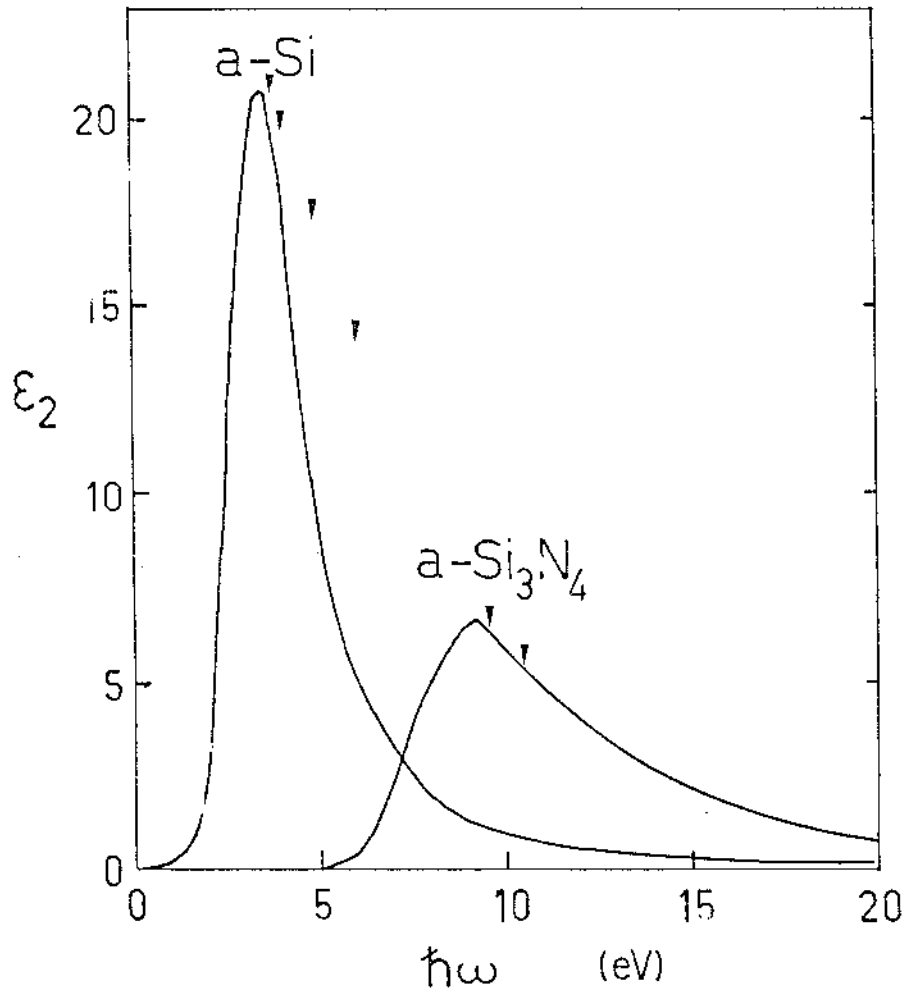


fig.15 Parte Imaginária da Função Dielétrica  $\epsilon_2$  vs. Energia do Fóton (eV), para o silício amorfo (a-Si:H) e o nitreto de silício amorfo estequiométrico (a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) extraídas dos trabalhos de Pierce e Spicer [40] e Philipp [41] respectivamente. As setas marcam as energias correspondentes aos valores de  $E_m$  das nossas amostras.

limita porém a aspectos qualitativos, pois são significativas as diferenças de composição (conteúdo de H) e as determinadas pelo processo de preparação (a-Si [40] - evaporação por feixe de elétrons, a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [41] - pirólise de mistura gasosa de SiH<sub>4</sub> e NH<sub>4</sub>). Uma idéia da extensão das diferenças que ocorrem na borda de absorção pode ser obtida da análise dos trabalhos de Freeman [20] e Cody [42] para o a-Si:H, enquanto os trabalhos de Bauer [21] e Taft [19] podem ser usados para analisar os mesmos aspectos no a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. No silício amorfo a-Si preparado por "sputtering" RF o "gap óptico" está em torno de 1.3 eV [20,43] e seu índice de refração atinge ~3.5. Na nossa amostra não nitrogenada (I04, a-Si:H) o valor baixo do índice de refração (n<sub>0</sub> = 2.8) combinado com o "gap óptico" aberto (E<sub>g</sub> = 1.90 eV) são compatíveis [20,43,42] com a concentração elevada de hidrogênio ([H] ~ 22%, 1.2x10<sup>22</sup> átomos/cm<sup>3</sup>) calculada a partir das bandas do infravermelho. Comparando-se também as amostras mais nitrogenadas I02 (E<sub>g</sub> = 5.16 eV, n<sub>0</sub> = 1.77) e I01 (E<sub>g</sub> = 5.3 eV, n<sub>0</sub> = 1.79) com seu similar sem hidrogênio a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (E<sub>g</sub> ~4.5 eV, n<sub>0</sub> = 2.1 [21,19]) notamos que aparentemente o mesmo tipo de efeito é provocado pelo nitrogênio.

A variação do parâmetro Em nas nossas amostras entre 3.8 eV no a-Si:H (am.I04) até 9.5 eV no a-SiN:H (am.I02) indica que o deslocamento do centro do espectro de  $\epsilon_2$  (ou a separação média entre as bandas) é semelhante ao que ocorre para o a-Si e o a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Considerando ainda a variação de Em nas amostras intermediárias (I03, I08 e I05), fig.8a), e também os resultados do infravermelho que acusam um aumento de (Si-N) combinado com a diminuição de (Si-Si), somos induzidos a pensar que o comportamento da função dielétrica é determinado por uma redistribuição da densidade de estados, que diminui na faixa de 3.8 eV e aumenta em ~9.5 eV.

Podemos explicar as principais características dos parâmetros

ópticos das nossas amostras usando a argumentação exposta acima a respeito do comportamento da densidade de estados. Começamos analisando o comportamento do coeficiente C da reta de Tauc, combinado com o "gap óptico".

Notamos (fig.11) nas quatro primeiras amostras (I04 a I05) que há uma queda contínua da inclinação C em função da pressão de nitrogênio. Essa queda combinada com o aumento gradativo do "gap óptico" podem ser explicados com base na redução gradativa da densidade de estados Si-Si, causando uma diminuição uniforme da absorção no pico centrado em  $\sim 3.8$  eV. Ao se aumentar um pouco a pressão de nitrogênio (até a am.I02) notamos um aumento brusco,  $\Delta E_g = 2.6$  eV, do "gap óptico" e associado a isto ocorre um aumento significativo no valor da inclinação C, provocando uma espécie de descontinuidade. De acordo com o nosso modelo, neste ponto a densidade de estados Si-Si não é suficiente para determinar a borda de absorção que passa a ser determinada pelas transições envolvendo estados Si-N, que ocorre a energias maiores e determina uma inclinação diferente para  $\epsilon_2(E)$ .

A absorção observada na faixa de 1.5 a 4.0 eV das amostras I01 e I02 (fig.9) não é suficiente para determinar o "gap óptico", segundo o critério de Tauc. Esta absorção provavelmente é devida principalmente a estados Si-Si que ainda permanecem no material.

Façamos agora uma análise do que ocorre com o índice de refração estático  $n_0$ . Para isso vamos acrescentar um outro dado: o parâmetro  $E_d$ , que é uma medida da absorção integrada sobre o espectro, não sofre variações significativas ao longo desta série de amostras, fig.8b). De acordo com a eq.12,  $n_0$  torna-se proporcional a  $(1 + E_m^{-4})^{1/2}$ , de modo que sua variação é determinada pelo deslocamento do "centro" do espectro para energias maiores, o que explica sua variação suave (fig.8c)).

Para finalizar esta abordagem das propriedades ópticas acrescentamos ainda um dado que vem reforçar a hipótese que utilizamos a respeito do comportamento das densidades de estados: vários pesquisadores observaram a mesma variação forte da borda de absorção em função da composição (N]/[Si]) [13,11,44,45,41,19], que em linhas gerais não depende do método de preparação ou do conteúdo de hidrogênio. Isto é um forte argumento a favor da idéia de que a variação rápida do "gap óptico" está relacionada a um desaparecimento dos estados Si-Si, separados em média cerca de 3.8 eV, que determinam o "gap óptico" no a-Si:H.

Vamos passar a considerar neste momento os principais aspectos relacionados à presença do hidrogênio nas nossas amostras. De acordo com a fig.13, todas as bandas que pudemos medir no infravermelho exceto as centradas em 850 e 500  $\text{cm}^{-1}$  (fig.12) são associadas a oscilações que envolvem o hidrogênio. As bandas do a-Si:H foram objetivo de interesse de vários pesquisadores [46,34,22,47,31,35] que estabeleceram suas principais características as quais usaremos agora para estudar as nossas amostras. Observando em maior detalhe as bandas "stretching" e "bending" da nossa amostra não nitrogenada (I04), figs.16a) e 16b) podemos extrair algumas informações baseadas nas referências acima. A banda "stretching" do Si-H, fig.16a) pode ser separada em duas componentes centradas respectivamente em 2000 e 2075  $\text{cm}^{-1}$ . A primeira delas é associada à oscilação de um átomo de hidrogênio ligado a um silício que tem suas outras ligações feitas somente com silícios (( $\text{Si}_3$ )SiH) e que está ainda afastado de micro-superfícies internas [46,47,34]. A outra componente ( $\sim 2075 \text{ cm}^{-1}$ ) está associada à presença do hidrogênio em micro-superfícies internas participando dos grupos ( $\text{Si}_3$ )SiH, ( $\text{Si}_2$ )SiH<sub>2</sub>, ou (Si)SiH<sub>3</sub>. O valor 0.2 obtido no cálculo da relação  $I_S(2000)/[I_S(2075) + I_S(2000)]$ , indica que na amostra I04

figura 16.

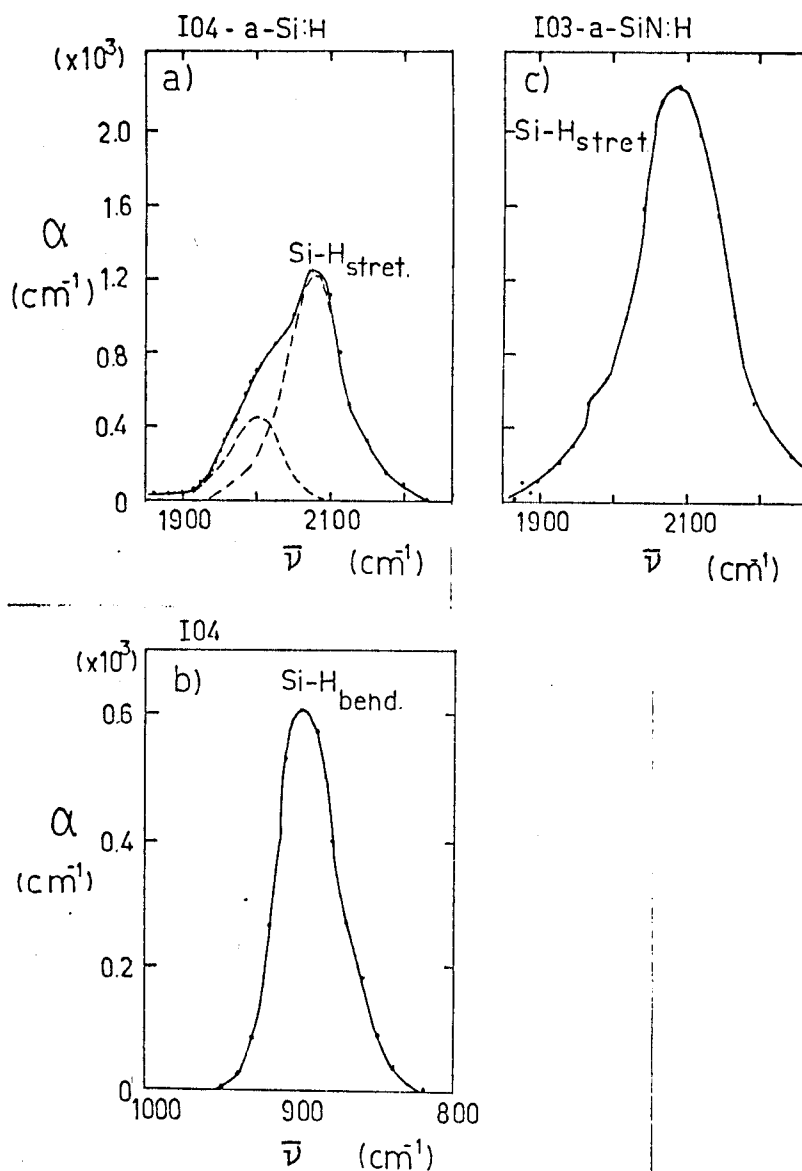


fig.16 Coeficiente de Absorção nas Bandas do Infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ ) vs. número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).

a) banda "stretching" Si-H da amostra I04 (não nitrogenada). As linhas tracejadas representam a deconvolução da banda em duas componentes centradas em 2000 e 2075  $\text{cm}^{-1}$ , que estão associadas respectivamente as oscilações SiH em partes compactas do material ou em micro superfícies internas [46,11].

b) banda "bending" provocada pela oscilação em tesoura de dois hidrogênios pertencentes aos grupos  $\text{SiH}_2$  e  $\text{SiH}_3$  [46,31,35].

c) banda "stretching" da ligação Si-H na amostra I03 (menor teor de nitrogênio). É observado um deslocamento do máximo para frequências mais altas devido à mudança de eletronegatividade dos átomos com os quais o silício se liga [35,11].



apenas 20% do hidrogênio encontra-se em partes compactas do material, na forma de  $(Si_3)SiH$ . A banda "bending" centrada em  $900\text{ cm}^{-1}$  é devida à oscilação em tesoura de dois hidrogênios nos grupos  $SiH_2$  e  $SiH_3$  [46,34]. Usando a constante  $A_{Si-H}(\text{bend}) = 1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  extraída do trabalho de Cardona [46], obtemos o número de átomos de hidrogênio que fazem parte dos grupos  $SiH_2$  e  $SiH_3$ :  $(Si-H)_{\text{bend}} = 0.6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , que corresponde a aproximadamente metade do número total de átomos de hidrogênio.

Como a densidade de ligações pendentes raramente ultrapassa  $10^{20}/\text{cm}^3$  [48,49,50,51] em geral apenas uma pequena parte dos átomos de hidrogênio é usada com a finalidade de passivá-las. Uma outra parcela serve para relaxar as tensões da rede, entrando em locais onde se formariam ligações entortadas, as quais são responsáveis por uma parte dos estados na banda proibida do material. Entretanto a quantidade de hidrogênio considerada "benéfica" às propriedades eletrônicas do silício amorfo parece estar limitada a valores menores que 15% [20,47]. Acima deste limite começam a aparecer efeitos indesejáveis no material, como a diminuição da eficiência de dopagem, que estão associados à formação de "voids" e outras imperfeições estruturais, relacionados diretamente com a absorção nas bandas de  $2100$  e  $900\text{ cm}^{-1}$  [46,34].

A partir destas considerações, a amostra I04 que possui um teor de hidrogênio de ~22%, a banda "stretching" centrada em  $2075\text{ cm}^{-1}$  e uma banda "bending" relativamente forte em  $900\text{ cm}^{-1}$ , deve possuir propriedades elétricas pobres, apresentando uma elevada densidade de estados na banda proibida como consequência de suas imperfeições estruturais.

O nitrogênio introduzido a partir da amostra I03 provoca o aparecimento de novas bandas, (fig.13b), e o deslocamento da banda "stretching" das ligações Si-H para frequências mais altas. Lucovsky

[35] e Beyer [11] propoem que este deslocamento seja devido à mudança de eletronegatividade nas vizinhanças dos grupos  $\text{SiH}_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ). Segundo o modelo de Lucovsky [35] ao se substituir um silício ligado a um grupo  $\text{SiH}_2$  por um nitrogênio ( $(\text{Si}_2)\text{SiH}_2 \rightarrow (\text{Si}, \text{N})\text{SiH}_2$ ) ocorre um deslocamento do máximo da banda correspondente de  $\Delta\bar{\nu} = 45 \text{ cm}^{-1}$ . No caso de se acrescentar mais um nitrogênio ( $(\text{N}_2)\text{SiH}_2$ ) o aumento é o mesmo que o anterior totalizando  $\sim 90 \text{ cm}^{-1}$  em relação ao  $(\text{Si}_2)\text{SiH}_2$ . O deslocamento do máximo da banda "stretching" das nossas amostras de  $\bar{\nu}^+(\text{I04}) = 2075 \text{ cm}^{-1}$  para  $\bar{\nu}^+(\text{I02}) = 2175 \text{ cm}^{-1}$  (tab.3), apresenta uma concordância bastante boa com a previsão acima. Entretanto essa concordância deve ser limitada a aspectos qualitativos pois a banda não é formada só pelas oscilações do  $\text{SiH}_2$  e a imprecisão do número de onda é da ordem de  $10 \text{ cm}^{-1}$ .

A presença do nitrogênio também provoca um aumento da absorção integrada de  $\text{Si-H}_{\text{stret}}$  nas amostras I03, I08 e I05 (fig.12, tab.3). Este aumento está relacionado não só ao aumento do conteúdo de hidrogênio, mas provavelmente é influenciado também por uma diminuição da constante de proporcionalidade  $A_{1-2}$  (tab.4, eq.(18)), que segundo Brodsky [31] e Fang [32] está sujeita à correção de campo local da eq.(19) (Cap III.c). O aumento da densidade de ligações  $\text{Si-H}$  provavelmente está relacionado à distorção provocada na rede [24] com a entrada de átomos de nitrogênio com orbitais dispostos em geometria plana ( $\text{sp}^2$ ), que é bem diferente da organização tetraédrica do  $\alpha\text{-Si}$ . A forte afinidade entre Si e N ( $E_{\text{lig}} = 6.2 \text{ eV}$ ) pode favorecer as ligações  $\text{Si-N}$  em prejuízo das  $\text{Si-Si}$  ( $E_{\text{lig}} = 2.4 \text{ eV}$ ), que ficariam quebradas permitindo a formação de  $\text{Si-H}$ . A absorção integrada na banda  $\text{SiH}_{\text{stret}}$  apresenta uma diminuição rápida nas amostras I02 e I01, o que ocorre também com a densidade de ligações  $\text{Si-H}$  provavelmente devido ao fato de serem as energias de ligação do  $\text{N-H}$  ( $3.9 \text{ eV}$ ) e  $\text{Si-N}$  maiores que as

do Si-H (3.4 eV) e à formação de  $\text{NH}_3$  na câmara.

A banda de absorção centrada em  $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$  (fig.12), característica das amostras nitrogenadas, é devida à oscilação no modo "stretching" da ligação N-H [19,12,33]. Os valores extremamente elevados da absorção integrada nessa banda, observados nas amostras I02 e I01 (tab.3) coincidem com a diminuição de  $\text{Si-H}_{\text{stret}}$ , e conferem ao material uma elevada concentração de hidrogênio ( $\sim 40\%$ ) que é comparável à obtida por Morimoto [36], que também usa o "sputtering" rf na preparação das amostras. Nenhum deslocamento sistemático da posição do máximo foi observado nesta banda, provavelmente por causa da reduzida probabilidade de ocorrência das ligações N-N [16], o que torna menor a diferença de eletronegatividade [9] que pode ocorrer ao se completar as ligações do nitrogênio só com Si ou H, ao contrário do que ocorre com a banda Si-H, na qual o Si pode completar suas ligações com N, Si ou H.

As fortes bandas que ocorrem por volta de  $850 \text{ cm}^{-1}$  (fig.12) são atribuídas à oscilação assimétrica do nitrogênio (fig.13b) no plano determinado pelos átomos de silício aos quais está ligado [12]. A evolução da forma dessas bandas juntamente com o comportamento das densidades de ligações N-H (fig.14) e da concentração estimada de átomos de nitrogênio (tab.4) nos permite supor que essas bandas sejam determinadas por duas componentes: a primeira delas devida à oscilação de um nitrogênio ligado a três silícios e a segunda de um nitrogênio ligado a um hidrogênio e dois silícios. Na amostra I03 por causa do número pequeno de ligações N-H (fig.14) a banda seria determinada basicamente pela primeira componente, enquanto na amostra I01, que tem os números estimados de (N-H) e [N] muito próximos a segunda componente deve predominar. Em amostras intermediárias a assimetria da banda seria provocada pela existência das duas componentes.

## VI. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS COMPLEMENTARES

Conforme descrito nos capítulos anteriores, a série de amostras que estudamos é constituída de filmes finos de ligas amorfas de silício-nitrogênio hidrogenado e foi preparada através do processo de "sputtering" de rádio frequência reativo, onde diferentes proporções de nitrogênio foram incorporadas de amostra para amostra variando-se a pressão deste gás durante a preparação.

Os resultados da caracterização óptica mostraram uma variação monotônica do índice de refração entre 2.8 e 1.8 com a pressão parcial de nitrogênio utilizada durante a preparação do filme. Entretanto a borda de absorção apresentou uma abertura gradual do "gap óptico" entre 1.90 e 2.56 eV, seguido depois de um aumento brusco ( $\Delta E_g = 2.60$  eV) para um aumento relativamente pequeno da pressão de nitrogênio.

A dispersão do índice de refração, na região do espectro onde a absorção é considerada pequena ( $\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ), fornece de acordo com o modelo de Wemple e DiDomenico, dados sobre o comportamento global de  $\epsilon_2$ : o "centro" do espectro que é equivalente à separação média entre as bandas de valência e condução, se desloca para energias mais altas enquanto sua área não sofre variações significativas com o conteúdo de nitrogênio. Acreditamos que este comportamento do espectro de  $\epsilon_2$  é provocado pela diminuição do número de ligações Si-Si combinada com o aumento das Si-N, provocando respectivamente uma redução da absorção na faixa de 4 eV e um aumento da banda em torno de 10 eV.

Como o índice de refração estático é definido através de integrais sobre o espectro da função dielétrica, conforme descrevem as equações 12, 14 e 15, concluímos que sua variação suave pode ser entendida a partir do comportamento da função dielétrica exposto no parágrafo anterior. Em outras palavras podemos dizer que como o espectro

de  $\epsilon_2$  como um todo não sofre mudanças drásticas de uma composição para outra adjacente, o mesmo acontece com o índice de refração estático. Em contrapartida o "gap óptico" é determinado pelo início da borda de absorção que é um detalhe localizado do espectro, tornando-se mais susceptível a variações rápidas. Nas amostras que estudamos no momento o aumento da separação média ( $E_m$ ) entre as bandas de valência e condução é acompanhado aproximadamente pela variação do "gap óptico" que entretanto é mais brusca: a partir do momento que o número de ligações Si-Si não é mais suficiente para determinar a borda de absorção, a mesma passa a ser determinada pelas transições envolvendo os estados ligante e anti-ligante da ligação Si-N, que ocorrem a energias significativamente maiores que as transições envolvendo os estados Si-Si, o que explica a movimentação mais rápida da borda de absorção em relação ao centro do espectro.

Os espectros de transmissão das amostras na faixa do infravermelho apresentam bandas de absorção vibracionais as quais foram associadas às oscilações dos grupos atômicos envolvidos nas ligações Si-H, N-H e Si-N. Nenhuma banda que pudesse ser relacionada a contaminantes foi detectada. Os resultados obtidos a partir das absorções integradas sobre as bandas apresentam duas características principais: a) uma elevada concentração de átomos de hidrogênio, correspondendo a valores entre 23 e 37% atômicos, foi incorporada pelas amostras; b) o comportamento das densidades de ligações Si-N e Si-Si apresentam boa concordância em relação ao que ficou estabelecido na análise dos parâmetros de Wemple e DiDomênico, quando os mesmos foram usados na explicação das variações do índice de refração e "gap óptico".

O posicionamento do máximo da banda "stretching" da ligação Si-H próximo a  $2100 \text{ cm}^{-1}$ , a pronunciada banda "bending" centrada em  $900 \text{ cm}^{-1}$  devida à oscilação em tesoura dos hidrogênios nos grupos

Si:H<sub>2</sub> e a grande abertura da banda proibida na amostra na amostra não nitrogenada ( $E_g(I04) = 1.90$  eV) também são comprovações de que é grande a quantidade de hidrogênio incorporada pelos filmes, conforme foi determinado a partir das bandas "stretching" das ligações Si-H e N-H as quais acusam que existe um aumento da concentração de hidrogênio à medida que aumenta a pressão de nitrogênio. Vários trabalhos descritos na literatura [46,47,22] relacionam altos teores de hidrogênio a elevadas densidades de micro-superfícies internas no material e consequentemente a defeitos e propriedades elétricas pobres o que nos leva a pensar que estas características também estejam presentes no nosso material.

A relação entre as densidades de ligações Si-N e Si-Si determinam basicamente as propriedades ópticas do material nas proximidades da borda de absorção podendo a influência do hidrogênio ser considerada secundária. O aumento contínuo da absorção integrada com a pressão de nitrogênio, na banda centrada em  $870\text{ cm}^{-1}$  indica o aumento das densidades de ligações Si-N o qual está relacionado à diminuição do valor estimado de (Si-Si). Os valores obtidos dessas densidades de ligações juntamente com os valores do "gap óptico" e índice de refração indicam que uma variação sistemática da composição foi obtida, partindo do silício amorfo hidrogenado até concentrações próximas da "estequiométrica" onde praticamente não existem ligações Si-Si.

A complementação da caracterização óptica realizada neste trabalho na faixa do espectro entre 0.5 e 6.5 eV e que conta ainda com informações a respeito das bandas do infravermelho, requer a extensão do estudo a energias maiores mediante a realização de espectros de reflexão na região de interesse. Entretanto não é do nosso conhecimento a existência no país de equipamento destinado a este fim.

Finalmente o estudo de outras propriedades físicas do material pode propiciar um melhor entendimento das propriedades ópticas analisadas aqui. Por exemplo, a realização de medidas de condutividade no escuro e foto-condutividade é importante na determinação da aplicabilidade do material em dispositivos e pode fornecer também informações a respeito da distribuição dos estados dentro da banda proibida [52]. O uso da espectroscopia Auger e do método de reações nucleares ressonantes [37] respectivamente na determinação mais precisa da relação [N]/[Si] e da concentração atômica de hidrogênio combinada possivelmente com a preparação de um maior número de amostras possibilitaria um estudo mais detalhado da "rapidez" da abertura do "gap óptico" que ocorre entre as amostras I05 e I02. Por outro lado a caracterização estrutural a partir da difração de neutrons ou raios-X nos permitiria conhecer o volume vazio determinado pelas micro-superfícies internas e também saber se as ligações Si-N estão espalhadas de maneira aleatória pelo material (random network model [13,18]) ou se o mesmo é formado pela mistura de duas fases separadas constituídas respectivamente por a-Si:H e a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:H [6,38].

## VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A.L. Robinson  
Amorphous Semiconductors: A New Direction for Semiconductors  
- Science, Aug.26, 851-853(1977)
- [2] R. Zallen  
"The Physics of Amorphous Solids" 1ª ed.  
John Willey & Sons Pub., New York NY, E.U.A. (1983)
- [3] Veja os artigos de : A. Bienestock, E.A. Stern e P. Boolchand  
In; "Physical Properties of Amorphous Materials" ed. por  
D. Adler, Plenum Press, Nova Iorque E.U.A 1985
- [4] W. E. Spear e P. G. LeComber  
Electronic Properties of Substitutionally Doped Amorphous  
Si and Ge  
- Philos.Mag.,Vol.33,nº6,935-949(1976)
- [5] F. Alvarez, I. Chambouleyron, C. Constantino and J.I. Cisneros  
Doping Effects in Off-Stoichiometric Glow Discharge Amorphous  
Silicon Nitride.  
- Appl.Phys.Lett.,Vol.44,116-118(1984)
- [6] M.V. Coleman and P.J.D. Thomas.  
The Structure of Amorphous Silicon Nitride Films.  
- phys. stat. sol.,Vol.25, 241-248(1968).
- [7] A.K. Sinha, H.J. Levinstein, T.E. Smith, G. Quintana e S.E. Hazco  
Reactive Plasma Deposited Si-N Films for MOS-LSI Passivation  
- J. Electrochem. Soc.,Vol.125,601-608 (1978)
- [8] P.C. Arnett and B.H. Yun.  
Silicon Nitride Trap Properties as Revealed by Charge Centroid  
Measurements on MNOS Devices  
- Appl.Phys.Lett.,Vol.26,94 (1985)
- [9] F. Alvarez, H. Fragnito, P. Prieto e I. Chambouleyron  
Visible Light Emission From Reverse Biased Amorphous Silicon  
Carbide P-I-N Structures  
- a ser publicado no J. Non-Cryst. Sol. (1987).
- [10] F.C. Marques, I.E. Chambouleyron, J.H. Dias da Silva and W. Losch  
Optical and Electronic Properties of Hydrogenated Silicon Germa-  
nium Alloy ( $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ).  
- 3ª Escola Bras. de Fís. de Semicondutores, Campinas, fev.87  
(caderno de resumos pág.31)
- [11] W. Beyer and H. Mell  
Composition and Thermal Stability of Glow Discharge  
 $a\text{-Si:C:H}$  and  $a\text{-Si:N:H}$  Alloys.  
- a ser publicado (Plenum Press 1987).
- [12] G. Lucovsky, J. Yang, S.S. Chao, J.E. Tyler e W. Czubytyj  
Nitrogen Bonding Environments in Glow Discharge Deposited  $a\text{-Si:H}$   
Films.  
- Phys. Rev. B, Vol.28, nº6, 3234-3240 (1983)



- [13] R. Karcher, L. Ley e R.L. Johnson  
Electronic Structure of Hydrogenated and Unhydrogenate Amorphous  $\text{SiN}_x$  ( $0 \leq x \leq 1.6$ ): A Photoemission Study  
- Phys. Rev. B., Vol.30, 1896-1910 (1984)
- [14] J. Robertson  
The Electronic Properties of Silicon Nitride.  
- Philos. Mag.B, Vol.44, 215-237(1981).
- [15] E.C. Ferreira and C.E.T. Gonçalves da Silva  
The Electronic Structure of Amorphous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in the Cluster Bethe-Lattice Approximation.  
- Phys.Rev.B, Vol.32, 8332-8337(1985).
- [16] T. Aiyama, T. Fukunaga, K. Niihara, T. Hirai and K. Suzuki  
An X-Ray Diffraction Study of the Amorphous Structure of Chemically Vapor-Deposited Silicon Nitride.  
- J.Non. Cryst.Sol., Vol.33, 131-139(1979).
- [17] M. Misawa, T. Fukunaga, K. Niihara, T. Hirai and K. Suzuki  
Structure Characterization of CVD Amorphous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  by Pulsed Neutron Total Scattering.  
- J.Non-Cryst.Sol., Vol.34, 313-321(1979).
- [18] N. Wada, S.A. Solin, J. Wong and S. Prochazka  
Raman and IR Absorption Spectroscopic Studies on  $\alpha$ ,  $\beta$  and Amorphous  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .  
- J.Non-Cryst.Sol., Vol.43, 7-15(1981).
- [19] E.A. Taft  
Characterization of Silicon Nitride Films.  
- J. Electrochem. Soc., Vol.118, 1341-1346(1971).
- [20] E. C. Freeman and W. Paul  
Optical Constants of R. F. Sputtered Hydrogenated Amorphous Si.  
- Phys. Rev. B, Vol.20, n°2, 716-728 (1979)
- [21] J. Bauer  
Optical Properties, Band Gap, and Surface Roughness of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .  
- Phys. Stat. Sol.(a), Vol.39, 411(1977)
- [22] E. C. Freeman and W. Paul  
Infrared Vibrational Spectra of R.F. Sputtered Hydrogenated Amorphous Silicon  
- Phys. Rev. B, Vol.18, n°8, 4288-4300(1978)
- [23] A. Morimoto, S. Oozora, M. Kumeda and T. Shimizu  
Annealing Behaviour of Hydrogenated Amorphous Silicon-Nitrogen Alloy Films Prepared by Sputtering  
- Phys.Stat.Sol.(b), Vol.119, 715-720 (1983)
- [24] T. Shimizu  
Defects in Si-Based Films - ESR and NMR Studies.  
"Japan Annual Reviews in Electronics Computers and Telecommunications" (JARECT), vol.16 (Amorphous Semiconductors Tech. and Devices, editor: Y.Hamakawa) §2.2, p.21-32 (1984).  
OHM and North-Holland Pub. Co., Tôquio (1984).

- [25] W. Paul and D. A. Anderson  
Properties of Amorphous Hydrogenated Silicon, With Special  
Emphasis on Preparation by Sputtering  
- Sol. Energy Mat., 5, 229-316 (1981)
- [26] J. I. Cisneros, J. H. Dias da Silva, F. Alvarez and  
I. Chamboleyron  
Optical Characterization and Thickness Determination of  
Semiconductor Thin Films Using Transmission Measurements  
at Normal Incidence.  
- a ser submetido para publicação
- [27] S.H. Wemple and M. DiDomenico Jr.  
Behaviour of the Electronic Dielectric Constant in  
Covalent and Ionic Materials.  
- Phys. Rev. B, Vol. 3, 1338-1351 (1971)
- [28] O. S. Heavens  
Optical Properties of Thin Solid Films  
New York, Dover Pub. (1965), ch. 4, p. 77
- [29] Z. Knittel  
Optics of Thin Films  
London, Wiley Pub. (1976), ch. 4, p. 195
- [30] J. Tauc  
Optical Properties of Non-Crystalline Solids  
In: F. Abeles, Optical Properties of Solids  
Amsterdam, North-Holland Pub. (1972), ch. 5, p. 277-313
- [31] M. H. Brodsky, Manuel Cardona and J. J. Cuomo  
Infrared and Raman Spectra of the Silicon Hydrogen Bonds  
in a-Si Prepared by Glow Discharge and Sputtering  
- Phys. Rev. B, Vol. 16, 3556-3571 (1977) 9
- [32] C.J. Fang, K.J. Gruntz, L. Ley e M. Cardona  
F.J. Demond, G. Muller e S. Kalbitzer  
The Hydrogen Content of a-Ge:H and a-Si:H as Determined by  
IR Spectroscopy, Gas Evolution and Nuclear Reaction Techniques  
- J. Non-Cryst. Sol., Vols. 35/36, 255-260 (1980)
- [33] S. Narikawa  
Investigations of N-H and Si-H Bonding Configurations in  
Hydrogenated Amorphous Silicon Nitride Films by Infrared  
Absorption Spectroscopy.  
- Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 24, L861-L863 (1985).
- [34] H. Shanks, C.J. Fang, L. Ley, M. Cardona, F.J. Demond and  
S. Kalbitzer  
Infrared Spectrum and Structure of Hydrogenated Amorphous  
Silicon.  
- Phys. Stat. Sol. (b), Vol. 100, 43-56 (1980).
- [35] G. Lucovsky  
Chemical Effects on the Frequencies of Si-H Vibrations in  
Amorphous Solids  
- Sol. State Comm., Vol. 29, 571-576 (1979)

- [36] A. Morimoto, Y. Tsujimura, M. Kumeda and T. Shimizu  
Properties of Amorphous Si-N Prepared by Various Methods.  
- Jpn.J.Appl. Phys.,Vol.24,1394-1398 (1985)
- [37] W.A. Lanford e M.J. Rand  
The Hydrogen Content of Plasma Deposited Silicon Nitride.  
- J.Appl.Phys.,Vol.49,2473-2477(1978)
- [38] C. Chaussat, E. Bustarret, J.C. Bruyere and R. Groleau  
Influence of Stoichiometry and Hydrogen Bonding on the  
Insulating Properties of PECVD Silicon Nitride.  
- Physica,129B,215-219(1985).
- [39] J.I. Pankove  
Optical Properties of Semiconductors (cap. 3)  
Pren\_tice Hall Inc., Englewood Cliffs NJ, E.U.A. (1971)
- [40] D.T. Pierce and W.E. Spicer  
Electronic Structure of Amorphous Si From Photoemission and  
Optical Studies.  
- Phys. Rev.B,Vol.5,3017(1972)
- [41] H.R. Philipp  
Optical Properties of Silicon Nitride.  
- J. Electrochem. Soc.,Vol.120,295(1973)
- [42] G.D. Cody, C.R. Wronski, B. Abeles, R.B. Stephens, and B. Brooks  
Optical Characterization of Amorphous Silicon Hydride Films.  
- Solar Cells,Vol.2,227-243(1980)
- [43] F. R. Jeffrey, H.R. Shanks and G.C. Danielson  
The Effect of Hydrogen Content on the Properties of Reactively  
Sputtered Amorphous Si-H  
- J. of Non-Cryst. Sol.,Vols.35&36,261-266(1980)
- [44] H. Kurata, M. Hirose and Y. Osaka  
Wide Optical Gap, Photoconductive a-Si<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>:H  
- Jpn.J.Appl.Phys.,Vol.20,L811-L813(1981).
- [45] M. Hirose  
Preparation and Properties of a-Si N :H  
"Japan Annual Reviews in Electronics Computers and  
Telecommunications" (JARECT), vol.6 (Amorphous Semiconductors  
Tech. and Devices, editor: Y.Hamakawa) §4.4,p.173-180 (1983).  
OHM and North-Holland Pub. Co., Tôquio (1983).
- [46] M. Cardona  
Vibrational Spectra of Hydrogen in Si and Ge  
- Phys. Stat. Sol.(b),Vol.118,463 (1983)
- [47] W. Beyer and H. Wagner  
The Role of Hydrogen in a-Si:H - Results of Evolution and  
Annealing Studies.  
- J. Non-Cryst.Sol.,Vols.59/60,161-168(1983)
- [48] D.K. Biegelsen, R.A. Street, C.C. Tsai and J.C. Knights  
Hydrogen Evolution and Defect Creation in Amorphous Si:H Alloys.  
- Phys.Rev.B,Vol.20,4839-4846(1979).

- [49] W.B. Jackson e N.M. Amer  
Direct Measurement of Gap-State Absorption in Hydrogenated Amorphous Silicon by Photothermal Deflection Spectroscopy  
- Phys.Rev.B.,Vol.25,5559-5562 (1982)
- [50] D. Jousse, E. Bustarret, F. Boulitrop  
Disorder and Defects in Sputtered a-Si:H from Subgap Absorption Measurements  
- Sol. State Comm.,Vol.55,435-438 (1985)
- [51] S. Hasegawa, M. Matsuura e Y. Kurata  
Amorphous SiN:H Dielectrics with Low Density of Defects.  
- Appl.Phys.Lett.,Vol.49,1272-1274 (1986)
- [52] L.R. Tessler and F. Alvarez  
Temperature and Light Intensity Dependence of Photoconductivity in Off-Stoichiometric Hydrogenated Amorphous Silicon Nitride  
- J. Non-Cryst. Sol.,Vol.83,1-11 (1986)
- [53] D. Della Sala, C. Coluzza, G. Fortunato e F. Evangelisti  
Infrared and Optical Study of a-SiN Alloys.  
- J. Non-Cryst. Sol.,Vols.77/78,933-936 (1985)
- [54] T. Makino  
Composition and Structure Control by Source Gas Ratio in LPCVD SiN<sub>x</sub>.  
- J. Electrochem. Soc.,Vol.130,450-455(1983)