

Influência do Oxigênio na Fotoluminescência do Er^{3+} em a-Si:H

Ana Carola Iñiguez Calero

Orientador: Prof. Leandro R. Tessler

Tese Apresentada no Instituto
de Física "Gleb Wataghin",
Universidade Estadual de
Campinas, como parte dos
requisitos para a obtenção do título
de Mestre em Física.

Campinas, Janeiro de 2000

*Este exemplar corresponde à redação final da tese de
mestrado defendida pela aluna Ana Carola Iñiguez Calero
e aprovada pela Comissão Julgadora*

11/12/2000

Leandro R. Tessler



UNIDADE IFGW	
N.º CHAMADA:	
T	
V.	Ex.
TOMBO BC/ 43848	
PROC. 16-392101	
C	D
☐	☒
PREC. R\$ 11,00	
DATA 20/02/01	
N.º CPD	

IF/1254

M

CM-00153652-2

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

In5i

Iñiguez Calero, Ana Carola

**Influência do oxigênio na fotoluminescência do
 Er³⁺ em a-Si : H / Ana Carola Iñiguez Calero. --
 Campinas, SP : [s.n.], 2000.**

Orientador: Leandro R. Tessler.

**Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual
 de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".**

**1. Érbio. 2. Silício. 3. Semicondutores amorfos.
 I. Tessler, Leandro Russovski. II. Universidade
 Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb
 Wataghin". III. Título.**

Instituto de Física “Gleb Wataghin”

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Secretaria de Pós-Graduação

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

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE ANA CAROLA IÑIGUEZ CALERO APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 10/01/2000.

COMISSÃO JULGADORA:

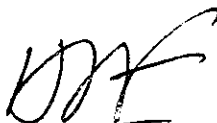


Prof. Dr. Leandro Russovski Tessler (Orientador da Candidata) –

IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta – IFSC/USP



Prof. Dr. Hugo Luis Fragnito – IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

Ao meu orientador de tese Leandro R. Tessler pela amizade, paciência e auxílio no trabalho.

A Cinthia Piamonteze pelas medidas de EXAFS.

Ao professor Manfredo Tabacniks pelas medidas de RBS.

A todos os alunos do grupo – Nelson Victoria, Fábio Dondeo, Françoise T. Reis, Maurício de Lima, Rodrigo Gribel, Ana Champi, Daniel Biggemann – pela amizade demonstrada durante todos estes anos.

Aos ex-alunos do grupo – Ricardo Campomanes, Johnny Vilcarromero, Marcelo Mulato – pela boa acolhida nos primeiros meses após a minha chegada ao Grupo.

Ao Peter Hammer pela amizade e bom trato.

Ao professor David Comedi pelas valiosas discussões.

Aos demais professores do Grupo – Ivan Chambouleyron, Francisco Marques, Fernando Álvarez – pelo incentivo.

A minha amada família, meu pai - Rubén Armando Iñiguez - e meus irmãos Ramiro, Erik e Sergio.

Ao CNPq, Capes e PRONEX pelo auxílio financeiro.

Grata

*“Se um homem já começa com certezas, acabará com duvidas;
mas se tem a humildade de começar com dúvidas, acabará com
certezas”*

Francis Bacon

Resumo

Neste trabalho apresentamos os resultados da influência do oxigênio na intensidade da fotoluminescência do Er^{3+} em $\text{a-SiO}_x\text{:H}$. Amostras foram depositadas na forma de filmes finos pela técnica de *rf-sputtering*. Foi usado um alvo de Silício parcialmente coberto por pequenos pedaços de Er metálico. O gás de *sputtering* consistiu numa mistura de $\text{Ar}+\text{H}_2+\text{O}_2$. A pressão parcial de O_2 foi variada entre 0 e 5×10^{-5} mbar para uma pressão total de 15.0×10^{-3} mbar. A fotoluminescência do Er^{3+} foi medida entre 14 e 300 K usando como excitação a linha de 514.5 nm de um laser de Ar^+ . A intensidade de PL do Er^{3+} varia aproximadamente uma ordem de grandeza com a concentração de oxigênio [O] entre ~ 0.22 e ~ 1.1 at. % (que corresponde as razões [O]/[Er] no intervalo entre 1 e 10). A intensidade é máxima para $1.1 \leq [\text{O}] \leq 3.0$ at. %. Os resultados foram interpretados usando um modelo modificado simples para a excitação do Er^{3+} em a-Si:H . O modelo original foi proposto recentemente por Kühne *et al.* onde o Er^{3+} é excitado de forma ressonante pela recombinação entre um elétron na cauda de estados localizados e uma *dangling bond* por interação dipolo-dipolo (mecanismo de Förster). O papel do oxigênio, além de ativar opticamente o Er^{3+} , é aumentar a taxa de excitação do Er^{3+} aproximando a densidade de portadores, na cauda de condução, à condição de ressonância. A densidade de portadores sai da condição de ressonância quando o excesso de oxigênio na rede aumenta o gap.

Abstract

In the present work we investigate the oxygen influence in the Er^{3+} photoluminescence intensity in $\text{a-SiO}_x\text{:H}$. The samples were prepared by rf-sputtering from a Si target partially covered by small metallic Er platelets. The sputtering gas was an Ar, H_2 and O_2 mixture. The O_2 partial pressure was varied from 0 to 5×10^{-5} mbar. The Ar flux was controlled to keep the total chamber pressure at 15×10^{-3} mbar. The Er^{3+} photoluminescence (PL) was measured at temperatures ranging from 14 to 300K. For excitation the 514.5 nm line from an Ar^+ laser was used. The Er^{3+} PL efficiency increases about one order of magnitude with oxygen concentration [O] from ~ 0.22 to ~ 1.1 at. %, corresponding to oxygen/erbium concentration ratio $[\text{O}]/[\text{Er}]$ between 1 and 10. The maximum efficiency occurs when $1.1 \leq [\text{O}] \leq 3.0$ at. % ($10 \leq [\text{O}]/[\text{Er}] \leq 40$). These results are interpreted using a modified model proposed by Köhne et. al for Er^{3+} excitation in a-Si:H . The Er^{3+} is excited by the recombination energy of photoexcited electrons (trapped in localized states of conduction band tail) captured in neutral dangling bonds. This resonant energy transfer mechanism is caused by electrical dipole interaction (Förster's mechanism). The role of oxygen, besides the optical activation of Er^{3+} , is to increase the excitation rate of Er^{3+} approximating the carrier density of the conduction band to the resonance condition. The energy to the maximum of the carrier density becomes off resonance when the gap increases due the excess of oxygen.

Abstract

In the present work we investigate the oxygen influence in the Er^{3+} photoluminescence intensity in $\text{a-SiO}_x\text{:H}$. The samples were prepared by rf-sputtering from a Si target partially covered by small metallic Er platelets. The sputtering gas was an Ar, H_2 and O_2 mixture. The O_2 partial pressure was varied from 0 to 5×10^{-5} mbar. The Ar flux was controlled to keep the total chamber pressure at 15×10^{-3} mbar. The Er^{3+} photoluminescence (PL) was measured at temperatures ranging from 14 to 300K. For excitation the 514.5 nm line from an Ar^+ laser was used. The Er^{3+} PL efficiency increases about one order of magnitude with oxygen concentration $[\text{O}]$ from ~ 0.22 to ~ 1.1 at. %, corresponding to oxygen/erbium concentration ratio $[\text{O}]/[\text{Er}]$ between 1 and 10. The maximum efficiency occurs when $1.1 \leq [\text{O}] \leq 3.0$ at. % ($10 \leq [\text{O}]/[\text{Er}] \leq 40$). These results are interpreted using a modified model proposed by Köhne et. al for Er^{3+} excitation in a-Si:H . The Er^{3+} is excited by the recombination energy of photoexcited electrons (trapped in localized states of conduction band tail) captured in neutral dangling bonds. This resonant energy transfer mechanism is caused by electrical dipole interaction (Förster's mechanism). The role of oxygen, besides the optical activation of Er^{3+} , is to increase the excitation rate of Er^{3+} approximating the carrier density of the conduction band to the resonance condition. The energy to the maximum of the carrier density becomes off resonance when the gap increases due the excess of oxygen.

1. Introdução	1
2. Conceitos Básicos	3
A. Transições Atômicas do Er^{3+}	3
A.2.1. Terras Raras	3
A.2.2. Átomos Multieletrônicos	4
A.2.2.1. <i>O Átomo de Hidrogênio</i>	4
A.2.2.2. <i>Teoria de Hartree</i>	5
A.2.2.3. <i>Interação Coulombiana Residual e Acoplamento L-S</i>	7
A.2.3. Níveis de Energia do Er^{3+}	8
A.2.3.1. <i>Efeito Stark</i>	9
A.2.4. Transições Eletrônicas	10
B. Semicondutores Amorfos	12
3. Deposição e Caracterização dos Filmes	16
3.1. Preparação das Amostras	16
3.1.1. <i>Rf-Sputtering</i>	16
3.1.2. <i>O sistema de rf- Sputtering Leybold Z400</i>	17
3.1.3. <i>Parâmetros de Deposição</i>	18
3.2. Caracterização Óptica	21
3.2.1. <i>Espectroscopia de Absorção na Região do Visível</i>	21
3.2.1.1. <i>Determinação de $\alpha(\lambda)$</i>	21
3.2.1.2. <i>Análise dos Espectros</i>	23
3.2.2. <i>Espectroscopia de Deflexão Fototérmica</i>	23
3.2.2.1. <i>Análise dos Dados</i>	24
3.2.3. <i>Fotoluminescência do Er^{3+}</i>	25
3.3. Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS	27
3.3.1. <i>Descrição da Técnica</i>	27
3.3.2. <i>Obtenção e Análise dos Espectros de RBS</i>	27

4. Resultados	29
4.1. Composição	29
4.2. Espectroscopia de Absorção no Visível	32
4.3. Fotoluminescência	32
4.3.1. Dependência da PL com a temperatura: <i>temperature quenching</i>	37
5. Discussão	40
5.1. Excitação do Er^{3+} em a-Si:H	40
5.2. Papel do Oxigênio	45
5.3. Recombinação não Radiativa do Er^{3+}	48
6. Conclusões	49
Referências	50

Introdução

Íons terras raras, T.R., emitem luminescência quando são incorporadas em diferentes matrizes sólidas. Esta emissão é devida à transição entre níveis internos $4f$ e é observada em muitos materiais diferentes. No érbio trivalente Er^{3+} , a transição do primeiro estado excitado para o estado fundamental ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) corresponde a uma emissão com comprimento de onda $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$. Este valor de λ corresponde ao mínimo de atenuação nas fibras ópticas convencionais baseadas em sílica¹. Devido à transição acontecer entre estados da mesma paridade, a emissão a $1.54 \mu\text{m}$ no íon isolado é proibida por dipolo elétrico. No entanto quando o Er^{3+} ocupa um centro não simétrico numa matriz sólida a transição pode ser parcialmente permitida. O íon é *ópticamente ativo* devido à mistura do nível $4f$ com níveis de paridade oposta.

O silício é atualmente o semicondutor mais usado na eletrônica. Sua aplicação como matriz semicondutora para o Er é especialmente interessante porque permite sua utilização na tecnologia fotônica. O silício puro tem uma eficiência de luminescência muito pequena a temperatura ambiente, tornando sua aplicação em fotônica muito restrita. A PL do silício cristalino dopado com Er aumenta na presença de impurezas, tais como nitrogênio, flúor e especialmente oxigênio². A interpretação do papel destas impurezas é quebrar a simetria local do sítio ocupado pelo íon na matriz cristalina. O uso do c-Si como matriz semicondutora para o Er^{3+} , no entanto, apresenta limitações, tais como a forte dependência da intensidade da PL com a temperatura e a dificuldade na incorporação do Er^{3+} e do oxigênio. O método mais comum de introduzir érbio em silício cristalino é por implantação. Este método é geralmente seguido de um tratamento térmico de recristalização devido à amorfização da superfície.

Como alternativa o a-Si:H, preparado por deposição na forma de filmes finos, permite a fácil incorporação do érbio e impurezas, tais como oxigênio ou nitrogênio,

tanto durante³ como após a deposição^{4,5}. A intensidade de PL a temperatura ambiente em filmes de a-Si:H é maior que em amostras de c-Si otimizadas⁶.

Este trabalho pretende ser uma contribuição para desvendar o papel do oxigênio na PL a 1.54 μm do Er^{3+} em a-Si:H. Com este objetivo medimos a PL como função da concentração de oxigênio e da temperatura. Os resultados obtidos permitiram formular um modelo simples que descreve qualitativamente a dependência da PL com a concentração de oxigênio. O modelo explica porque esta dependência apresenta um máximo.

Conceitos Básicos

O espectro de fotoluminescência do Er^{3+} se origina na transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ entre níveis internos $4f$. Para interpretar o espectro de emissão do Er^{3+} é necessário conhecer, com algum detalhe, a origem destes estados e as regras de seleção para a transição. Com este objetivo este capítulo é dividido em duas partes. Na primeira parte, *Transições Atômicas do Er^{3+}* , é feita a revisão teórica da emissão a $\sim 1.54 \mu\text{m}$ do íon Er^{3+} . São determinados os níveis de energia do *ion isolado* estudando o comportamento dos elétrons de um átomo multieletrônico por aproximações sucessivas: a interação Coulombiana atrativa do núcleo, a interação repulsiva devida aos outros elétrons, e de interações menos intensas envolvendo momentos angulares (interação Coulombiana residual e spin órbita). No íon isolado as transições entre níveis $4f$ são proibidas por *dipolo elétrico* no entanto podem ser parcialmente permitidas quando o Er^{3+} é introduzido numa matriz sólida. A excitação do Er^{3+} em a-Si:H é mediada pela recombinação de pares e-h na matriz, portanto na segunda parte deste capítulo, *Semicondutores Amorfos*, descrevemos brevemente algumas das propriedades fundamentais destes materiais.

A. Transições Atômicas no Er^{3+}

A.2.1. Terras Raras

Os elementos das terras raras constituem um subgrupo da coluna 3 da tabela periódica. Os elementos desta coluna se caracterizam por serem os primeiros que começam a preencher os orbitais d . Assim o Escândio (Sc) tem um elétron no orbital $3d$, o Ítrio (Y) no $4d$, o Lantânio (La) no $5d$ e finalmente o Actínio (Ac) no orbital $6d$. Depois do Sc e do Y, os elétrons continuam ocupando os orbitais d disponíveis. No entanto a partir do lantânio, primeiramente devem ser preenchidos os orbitais internos $4f$ de menor energia. Como a sub-camada f tem 7 orbitais com capacidade para dois elétrons cada um

(elétrons com spin *up* e spin *down*), existe um total de 14 elementos antes de serem ocupados os orbitais *5d*. Estes elementos são conhecidos como “terras raras”, ou *lantanídeos*, cuja configuração eletrônica é: $[\text{Xe}]4f^N 5d^0 6s^2$ (ou $4f^{N-1} 5d^1 6s^2$), onde $[\text{Xe}]$ representa a configuração eletrônica do Xenônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$), e N é o número de elétrons f .

A valência dos elementos das terras raras é em geral +3. Como os elétrons f estão blindados pelos orbitais preenchidos $5s^2$ e $5p^6$, eles não participam nas ligações químicas. No entanto, quando o íon se encontra em um sólido, um dos elétrons f é promovido ao orbital externo *5d* convertendo-se num elétron de valência. No estado de oxidação +3 das terras raras, o íon perde os 3 elétrons dos orbitais *externos* $5d$ e $6s$, ficando a configuração eletrônica geral: $4f^{N-1} 5s^2 5p^6 5d^0 6s^0$, onde os $N-1$ elétrons internos f estão rodeados pelos orbitais $5s$ e $5p$. Enquanto estes $N-1$ elétrons não desempenham um papel determinante nas propriedades químicas, eles são importantes em certas propriedades ópticas e magnéticas dos elementos⁷.

A.2.2. Átomos Multieletrônicos.-

A revisão teórica do átomo de hidrogênio e de átomos multieletrônicos esta baseada no livro *Física Quântica* de Eisberg - Resnick⁸.

A.2.2.1. O Átomo de Hidrogênio

Um átomo monoelétrônico consiste de um núcleo carregado positivamente e um elétron negativo movendo-se sob a influência de um potencial de atração Coulombiana mútua: $V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$, onde r é a distância que separa o elétron do núcleo. O operador hamiltoniano H de um átomo monoelétrônico, desprezando-se termos relativísticos é:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad (1)$$

O primeiro termo da direita é a energia cinética do elétron. A solução da equação de Schrödinger independente do tempo $H\psi = E\psi$ em coordenadas esféricas para um átomo monoelétrônico dá os valores possíveis para a energia total do átomo:

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)2\hbar^2 n^2} \quad (2)$$

Onde e é a carga do elétron, $Z = 1$ é o número atômico e μ é a massa reduzida do elétron. Esta energia só depende do número quântico principal n . As autofunções associadas ao autovalor de energia E_n são:

$$\Psi_{n,l,m_s}(r,\theta,\varphi) = R_{n_l}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi)(m_s) \quad (3)$$

O último termo da direita (m_s) de (3) é um termo relativístico que não aparece em (1) e não é parte da solução da equação do Schrödinger. Ele ocorre devido ao fato do elétron ter um *momento angular intrínseco*, o *spin*, que é levado em conta na solução total. O elétron num certo estado atômico ψ está representado por 4 números quânticos: n , l e m_l que descrevem a localização do elétron no espaço tridimensional, e m_s que descreve a orientação espacial do seu *spin*. A energia é determinada pelo número quântico principal n , equação (2); l é o número quântico azimutal (inteiro, entre 0 e $n-1$), que determina o momento angular; m_l é o número quântico magnético, que tem $2l + 1$ valores possíveis entre $m_l = -l$ e $m = +l$ e determina a orientação do momento orbital; finalmente o número quântico do spin m_s que pode tomar os valores de $+1/2$ ou $-1/2$.

A.2.2.2. Teoria de Hartree

Em um átomo multieletrônico existe um número Z de elétrons rodeando um núcleo de carga $+Ze$. Cada um destes se move sujeito à influência da interação Coulombiana atrativa do núcleo, de uma atração repulsiva devida aos outros elétrons, e de interações mais fracas envolvendo momentos angulares. Não existe solução da equação de Schrödinger levando-se em conta todas estas interações. Cada elétron é *independente* movendo-se sob um *potencial efetivo* $V'(r)$ esfericamente simétrico, onde r é a coordenada radial do elétron relativo ao núcleo. O potencial efetivo é a soma do potencial de Coulomb atrativo, devido ao núcleo, com o potencial repulsivo que representa o efeito médio das interações repulsivas entre um elétron e os $Z-1$ restantes. A teoria de *Hartree* propõe resolver a equação de Schrödinger estacionária para um só elétron movendo-se independentemente dentro do potencial efetivo $V'(r)$. Primeiramente

não é conhecida a forma exata deste potencial, porém ela é determinada por um tratamento *autoconsistente*. Neste potencial efetivo o núcleo positivo está blindado pela carga negativa dos elétrons, de forma que o Z efetivo é função de r : $V'(r) = -Z(r)e^2/4\pi\epsilon_0 r$. Onde $+Z(r)e$ é a carga nuclear blindada, $-e$ a carga do elétron e r a distância do elétron ao centro do núcleo. A forma deste potencial lembra o potencial do átomo monoelétrônico (1) onde $Z \rightarrow Z(r)$.

As autofunções encontradas para um átomo multieletrônico pela teoria de Hartree, $\psi(r,\theta,\phi)$, estão rotuladas pelos mesmos números quânticos n, l, m_l, m_s usados para as autofunções do átomo monoelétrônico em (2). Como o potencial efetivo é esfericamente simétrico, as funções que descrevem a dependência angular para um átomo multieletrônico $\Theta_{lm_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\phi)$ são as mesmas que para um átomo monoelétrônico. No entanto, a função radial $R_{nl}(r)$ é diferente porque o potencial efetivo $V'(r)$ não tem a mesma dependência com r que o potencial de Coulomb $V(r)$. A *densidade de probabilidade radial* $P(r)$, calculada pela teoria de Hartree, mostra que os elétrons estão distribuídos em *camadas* como no átomo monoelétrônico, Fig. 2.1. Assim os elétrons de um átomo multieletrônico numa camada identificada por n podem ser tratados como se estivessem submetidos a um potencial Coulombiano: $V_n(r) = -Z_n e^2/4\pi\epsilon_0$, onde Z_n é o Z efetivo para a camada.

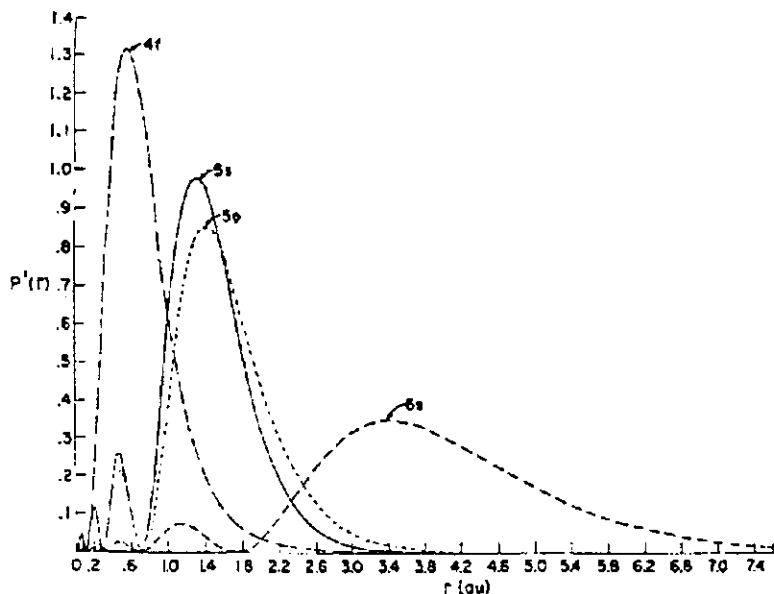


Fig. 2.1. Densidade de probabilidade radial⁹ obtida pela teoria de Hartree para o íon Gd^{3+} .

Os autovalores de energia no átomo de hidrogênio só dependem do número quântico principal n e portanto são degenerados em relação a l . Nos átomos multieletrônicos o potencial efetivo V' não é mais proporcional a $-1/r$ e os autovalores de energia dependem também de l . A dependência em l é causada pelo aumento na probabilidade de encontrar o elétron perto do núcleo conforme o valor de l diminui. Um elétron perto do núcleo não sente a mesma carga nuclear que estando afastado do núcleo. Assim para um mesmo valor de n as energias $E_{n,l}$ aumentam com o valor de l : $E_{n,0} < E_{n,1} < \dots < E_{n,n-1}$. Num átomo monoelétrônico isto não acontece porque o elétron sente a totalidade da carga nuclear. Consequentemente é conveniente considerar cada camada como composta de *subcamadas*, uma para cada valor de l . A identificação das subcamadas é feita pela notação espectroscópica nl , onde os valores de $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ são representados pelas letras $s, p, d, f, g, \dots$. A ocupação de cada subcamada é determinada por uma ordem em energia, assim a camada mais interna $1s$ ($n = 1, l = 0$), de menor energia é a primeira a ser ocupada. Todos os elétrons numa subcamada tem a mesma energia $E_{n,l}$. O número de elétrons que podem ocupar uma dada subcamada sem violar o *princípio de exclusão de Pauli* é $2(2l+1)$. Como na aproximação de Hartree, somente os números n e l determinam a energia do elétron, um átomo pode ser caracterizado especificando-se sua *configuração eletrônica*, através dos números n e l de todos os elétrons.

A.2.2.3. Interação Coulombiana Residual e Acoplamento L-S

Na aproximação de Hartree, como primeiro passo na descrição do comportamento dos elétrons num átomo multieletrônico, consideram-se só as interações mais fortes: a interação coulombiana atrativa dos Z elétrons com o núcleo positivo, e a interação coulombiana repulsiva entre eles. Como correções à teoria de Hartree consideraremos agora *interações menos intensas*: a *interação coulombiana residual*, que é originada pela interação entre os elétrons da mesma camada, e a *interação spin-órbita*, que acopla o momento angular de spin com o momento angular orbital.

Das correções à teoria de Hartree, a *interação coulombiana residual* (interação elétron - elétron) é a mais importante. Os momentos angulares de spin individuais dos

elétrons opticamente ativos s_i se acoplam entre si para constituir um momento angular de spin total $S = \sum s_i$. Analogamente, os momentos angulares individuais l_i se acoplam formando um momento angular orbital total $L = \sum l_i$. Devido à interação coulombiana residual os estados de energia de uma mesma configuração dependem dos valores de S e L . Estes níveis são $(2S+1)$ degenerados e representados por: ^{2S+1}L . Por convenção, os valores de $L = 0,1,2,3,\dots$ são representados pelas letras $S,P,D,F,\dots$ respetivamente. O estado com os valores máximos de S e L ($S_{\max}$ e $L_{\max}$) tem a menor energia (primeira parte da regra de Hund).

A interação *spin-órbita*, acopla os vetores S e L formando o momento angular total $J = S + L$. Este acoplamento, conhecido também como *acoplamento Russell-Saunders*, levanta a degenerescência dos níveis ^{2S+1}L em um conjunto de *multipletos* $^{2S+1}L_J$ (notação utilizada em espectroscopia). No acoplamento L-S o estado de menor energia é aquele que tem os valores de S e L máximos. Se a subcamada está cheia em mais da metade de sua capacidade, o nível fundamental do átomo está dado pelo $J = J_{\max} = L_{\max} + S_{\max}$, caso contrário $J = J_{\min} = |L_{\max} - S_{\max}|$ (segunda parte da regra de Hund).

A.2.3. Níveis de Energia do Er^{3+} .-

Como foi visto em A.2.1 o Er é um elemento das terras raras que no seu estado +3 apresenta 11 elétrons $4f$ opticamente ativos. A configuração eletrônica do estado fundamental é: $[Xe]4f^{11}5d^06s^0$. Como a ocupação dos orbitais segue uma ordem hierárquica em energia, os elétrons da subcamada interna $4f$ estão blindados do meio exterior pelas subcamadas cheias $5s$ e $5p$. Esta blindagem pode ser visualizada na fig. 2.1, onde é mostrada a *densidade de probabilidade radial* obtida pela teoria de Hartree em Gd^{+} (íon gadolínio).

A figura 2.2 mostra os níveis de energia do Er^{3+} obtidos a partir das correções do estado $4f^{11}$ pelas interações coulombiana residual e spin – órbita. Da primeira parte da regra de Hund o estado fundamental do Er^{3+} é o nível 4 vezes degenerado 4I com $L_{\max} = 6$ e $S_{\max} = 3/2$. Devido a interação spin – órbita o nível 4I se divide então em 4 multipletos: $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$. Como o orbital $4f$ está preenchido em mais da metade de sua capacidade, da segunda parte da regra de Hund o nível fundamental é o $^4I_{15/2}$ (com

$J = J_{\max} = L_{\max} + S_{\max} = 15/2$). A emissão a $\sim 1.5 \mu\text{m}$ é devida a transição do primeiro nível excitado $^4I_{13/2}$ ao fundamental: $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

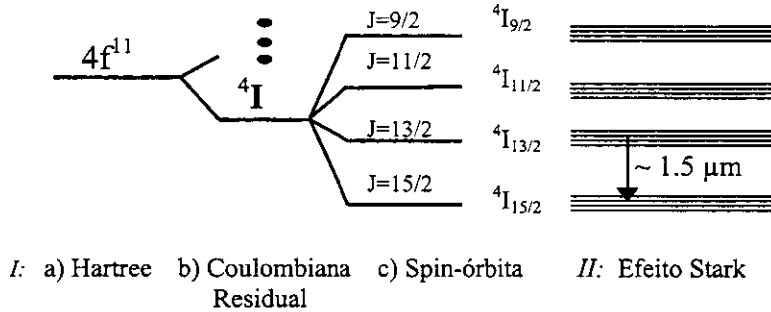


Fig. 2.2. I: Níveis de energia do Er^{3+} . A energia do estado $4f$ da teoria de Hartree, a), é corrigida pelas interações: b) Coulombiana residual e c) interação spin-órbita. Pela regra de Hund o nível de mínima energia é o $^4I_{15/2}$. II: Efeito Stark.

A.2.3.1 Efeito Stark

Um efeito importante provocado pela interação do átomo de Er com a matriz sólida é o desdobramento dos níveis de energia atômicos $^{2S+1}L_J$ em $2J+1$ níveis devido ao *campo eletrostático externo* E (fraco) gerado pelo sólido, o *efeito Stark*¹⁰ (fig. 2.2). A energia de interação deste campo elétrico com o momento de dipolo do átomo é representada como um termo adicional $H_{\text{elétrico}} = eE\mathbf{r}$ no Hamiltoniano do sistema. Esta energia de interação é muito menor que a energia do íon isolado, $H_{\text{elétrico}} \ll H_0$, podemos considerar $H_{\text{elétrico}}$ como uma perturbação e determinar os níveis de energia calculando os elementos de matriz do potencial em relação aos autoestados não perturbados $\{|\psi_n^{(0)}\rangle\}$. Como o efeito do campo elétrico em primeira ordem é nulo ($E_n^{(1)} = 0$) os níveis de energia do íon $E_n^{(0)}$ são corrigidos pelos termos de segunda ordem $E_n^{(2)}$:

$$E_n = E_n^{(0)} + (eE)^2 \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_n^{(0)} | Z | \psi_k^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

A.2.4. Transições Eletrônicas

Consideremos o átomo como um *sistema oscilante*, onde o núcleo está fixo e o elétron de carga e está situado a uma distância $\mathbf{r}$ do centro do núcleo. Quando o sistema é perturbado por uma função dependente do tempo (como uma onda eletromagnética), cuja frequência de oscilação ν está perto da frequência de Bohr $\nu = (E_f - E_i)/h$, o elétron que se encontrava no nível atômico inicial $|\psi_i\rangle$ (de autovalor E_i), pode ser promovido ao nível final $|\psi_f\rangle$ (de autovalor E_f) através da absorção ressonante de um quantum de energia $h\nu$. O problema é tratado pela teoria de perturbação dependente do tempo de 1ª ordem¹¹, onde o hamiltoniano do átomo sem perturbar H_0 passa a ter um termo adicional de interação $H(t)$: $H = H_0 + H(t)$, com $H(t) \ll H_0$. O hamiltoniano do sistema sem perturbar H_0 leva em conta as interações coulombianas da teoria de Hartree, assim como as interações entre momentos orbitais (Coulombiana residual e spin – órbita).

O Hamiltoniano de perturbação $H(t)$ descreve a interação do átomo com o campo externo e pode ser dividido em contribuições do campo elétrico e do campo magnético¹²: $H(t) = H_E(t) + H_M(t)$. Tanto $H_E(t)$ como $H_M(t)$ podem ser expandidas em interações multipolares:

$$H(t) = H_E(t) + H_M(t) = H_{DE}(t) + H_{QE}(t) \dots + H_{DM}(t) + H_{QM} \dots$$

Onde H_{DE} , H_{QE} são os termos de dipolo e quadrupolo elétrico e H_{DM} , H_{QM} são os termos de dipolo e quadrupolo magnético.

A ordem de magnitude das contribuições do campo elétrico e do campo magnético na excitação do átomo é: $H_E(t)/H_M(t) = a_0/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda associado com a onda incidente e a_0 é o raio de Bohr. Como $\lambda \gg a_0$, então $H_E \gg H_M$ e podemos considerar a contribuição do tipo dipolo magnético H_{DM} como a única contribuição significativa do campo magnético. O Hamiltoniano de interação do átomo com o campo oscilante fica:

$$H(t) = H_{DE}(t) + H_{DM}(t) + H_{QE}(t) \quad (4)$$

Termos de ordem superior da expansão do campo elétrico podem ser desprezados.

Para determinar a probabilidade de uma transição entre os estados inicial $|\psi_i\rangle$ e final $|\psi_f\rangle$ calculamos os elemento de matriz: $\langle\psi_f|H(t)|\psi_i\rangle$, com $H(t)$ dado pela relação (4).

i) ***O hamiltoniano de dipolo elétrico.***

Do momento de dipolo do átomo $\mathbf{p} = e\mathbf{r}$ ($\mathbf{r}$ é o vetor posição do elétron em relação ao núcleo) e o campo elétrico da radiação $\mathbf{E} = E_z \cos \omega t$, escrevemos o Hamiltoniano de dipolo elétrico como: $H_{DE} = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = -e z E_z \cos \omega t$. O elemento de matriz de transição fica então:

$$\langle\psi_f|H_{DE}|\psi_i\rangle \propto -e\langle\psi_f|z|\psi_i\rangle \quad (5)$$

H_{DE} é uma função ímpar e só pode conectar estados de paridade oposta. A paridade das funções de onda atômicas está dada pelo número quântico l , através da relação $(-1)^l$. Assim o elemento de matriz só é diferente de zero quando $\Delta l = \pm 1$.

ii) ***O Hamiltoniano de quadrupolo elétrico e de dipolo magnético.***

O elemento de matriz de transição para o termo de *dipolo magnético* é:

$$\langle\psi_f|H_{DM}|\psi_i\rangle = (e/2m) B_x \cos \omega t \langle\psi_f|(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})|\psi_i\rangle \quad (6)$$

Onde m é a massa do elétron, $\mathbf{L}$ é o momento angular e $\mathbf{S}$ é o momento do spin. O momento de dipolo magnético do átomo é $\mu = e(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})/2m$ e o campo magnético $\mathbf{B}$ é paralelo ao eixo x .

O elemento de matriz do termo de *quadrupolo elétrico* é:

$$\langle\psi_f|H_{QE}|\psi_i\rangle = (e/2ic) \omega_{fi} \langle\psi_f|yz|\psi_i\rangle \quad (7)$$

Onde $\omega_{fi} = E_f - E_i$ é a frequência angular de Bohr.

Tanto H_{DM} como H_{QE} são operadores pares e conectam só estados da mesma paridade. A *regra de seleção* para as transições de tipo dipolo magnético e de tipo quadrupolo elétrico é portanto $\Delta l = 0, \pm 2$.

No caso do íon Er^{3+} a emissão a $\sim 1.54 \mu m$ é originada na transição entre estados $4f$ onde $\Delta l = 0$. Portanto no íon isolado os elementos de matriz $\langle \psi_f | -er | \psi_i \rangle$ são nulos e as transições *proibidas por dipolo elétrico*. Embora os elementos de matriz dos operadores *dipolo magnético* e *quadrupolo elétrico* sejam simultaneamente distintos de zero, a probabilidade de uma transição tipo dipolo magnético P_{DM} ou quadrupolo elétrico P_{QE} é muito menor que uma do tipo dipolo elétrico⁸ P_{DE} : $P_{DM}/P_{DE} \approx 10^{-4}$ e $P_{QE}/P_{DE} \approx 10^{-6}$.

Estas transições podem ser parcialmente permitidas quando o íon Er^{3+} é introduzido numa matriz sólida. O Hamiltoniano do íon numa matriz tem a contribuição do potencial W devido à interação dos elétrons do íon com o campo elétrico da rede:

$$H = H_0 + W \quad ; W \ll H_0$$

As soluções deste novo hamiltoniano são representadas na base do átomo isolado como uma combinação linear das funções de onda de H_0 , e os níveis excitados da camada interna $4f^{N-1}$ têm uma contribuição dos níveis $5d$. Assim, as funções de onda inicial e final numa transição intra- $4f$ podem conter termos de *paridade oposta*. Esta *mistura* de configurações de paridade oposta é devida à forma do potencial W . Em 1962, B. R. Judd¹³ e G. S. Ofelt¹⁴ trataram independentemente este problema de uma forma teórica.

B. Semicondutores Amorfo.-

As distâncias e os ângulos das ligações covalentes num semicondutor cristalino (como o silício e o germânio) estão bem definidas. Os átomos que o compõem respondem a um ordem espacial que se repete ao longo do material, *ordem de longo alcance*. Um semicondutor *amorfo*, devido a pequenas mudanças (pequenas devido à rigidez da ligação covalente) nos ângulos e comprimentos das ligações, perde a ordem espacial no arranjo atômico depois de algumas ligações químicas¹⁵. Apesar desta perda na periodicidade, os semicondutores amorfos conservam, em média, a ligação tetraédrica

com o mesmo número de primeiros vizinhos que no caso cristalino, a *ordem de curto alcance*. A figura 2.3 mostra a ordem de longo alcance de uma rede cristalina e a ordem de curto alcance na rede amorfa. Durante o crescimento do semiconductor amorfo, que é por deposição na forma de filmes finos, os átomos são resfriados antes de atingirem a forma cristalina. Isto provoca, além da perda na periodicidade do arranjo atômico da figura 2.3, ligações não satisfeitas ou *dangling bonds* (D.B.). Estes defeitos de coordenação são responsáveis pela deterioração das propriedades eletrônicas do material.

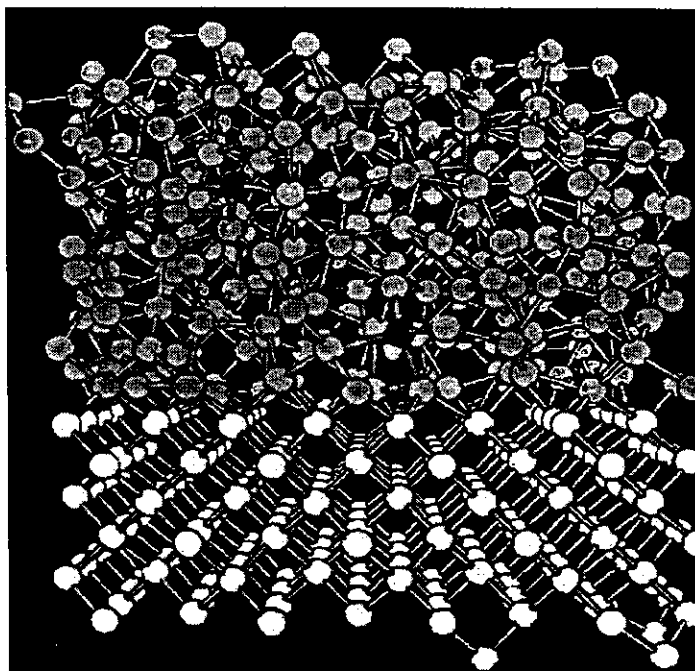


Fig. 2.3. Estrutura cristalina (inferior) e amorfa (superior) de um semiconductor tetraédrico¹⁶.

A ordem de curto alcance é a mesma nas redes cristalina e amorfa. A ordem de longo alcance é característica só da rede cristalina.

No sólido cristalino as funções de onda dos elétrons dos átomos no sólido se superpõem gerando as bandas de valência (estados ligantes) e de condução (antiligantes). As bandas de valência e condução são formadas por estados *estendidos*, onde a função de onda do elétron está estendida ao longo do material. Nos semicondutores cristalinos a superposição das funções de onda na região de energia entre a banda de valência e a

banda de condução é destrutiva e portanto não apresenta estados eletrônicos. Esta região é conhecida como *gap*.

A figura 2.4 mostra a *densidade de estados* (DOS) de um semiconductor amorfo. Devido à ordem de curto alcance influenciar fortemente a formação das bandas de valência e condução, os semicondutores amorfos apresentam uma densidade de estados estendidos similar ao caso cristalino. A desordem causa *estados localizados* nos quais os elétrons são confinados a uma pequena região do espaço. Alguns destes estados são devidos à variações nos comprimentos e principalmente nos ângulos, das ligações atômicas (desordem estrutural). Estes estados localizados têm energias próximas aos estados estendidos das bandas. Assim eles formam *caudas* na DOS que se estendem para dentro do gap. As ligações não satisfeitas dão origem a estados eletrônicos mais profundos, próximos à metade do gap (veja figura 2.4.).

Os estados localizados estão separados dos *estados estendidos* pela *borda de mobilidade*^[1]. Define-se a energia de *gap* para os materiais amorfos como uma medida aproximada da separação em energia entre as bordas de mobilidade das bandas de valência e de condução. Do coeficiente de absorção $\alpha(E)$ (obtido através de medidas ópticas de transmissão na região do visível e que será abordado no Capítulo 3) determina-se a energia E_{04} (04 porque corresponde à absorção óptica de 10^4 cm^{-1}) que esta bastante próxima desta separação, e portanto é uma medida aproximada do gap num semiconductor amorfo. O coeficiente de absorção, na região de energias menores que E_{04} , apresenta uma dependência exponencial com a energia do fóton incidente: $\alpha \propto \exp(h\nu/E_U)$ onde E_U é o parâmetro de Urbach, que esta relacionada ao grau de desordem do material.

¹ É dado o nome de mobilidade porque a $T = 0$ elétrons com energia menor do que a energia da banda têm mobilidade nula.

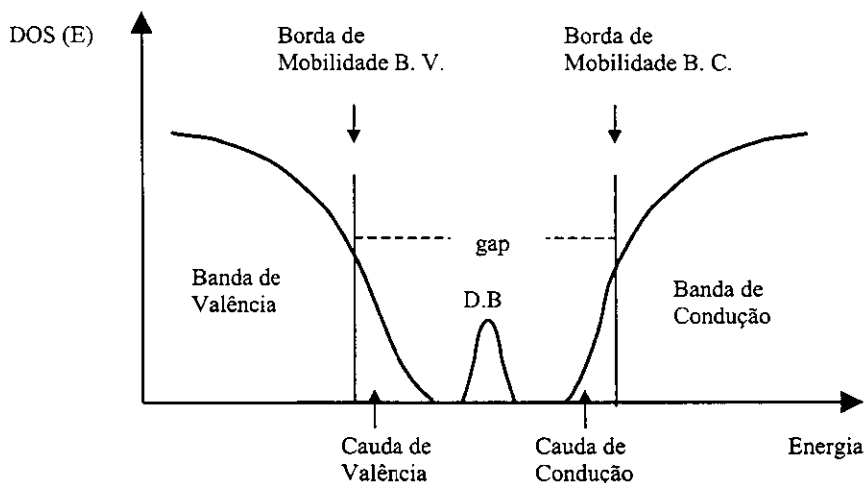


Fig. 2.4. Densidade de estados de um semicondutor amorfo.

A alta densidade de defeitos no a-Si puro interfere nas características semicondutoras do material. Com a incorporação de hidrogênio durante o crescimento a densidade das D.B. diminui pois os átomos de hidrogênio satisfazem parte das ligações pendentes. A densidade de estados de cauda também diminui já que o H quebra as ligações Si-Si mais distorcidas (ligações fracas) formando ligações Si-H.

As propriedades dos semicondutores amorfos, crescidos sobre substratos na forma de filmes finos, dependem da técnica de deposição. As técnicas mais comuns são CVD (*Chemical Vapor Deposition*) e *sputtering*.

Na técnica de CVD os átomos de Si e H que se depositam no substrato para formar o filme de a-Si:H são gerados pela decomposição de moléculas do gas silano SiH_4 dentro de uma câmara de deposição. Os métodos usados na decomposição das moléculas de SiH_4 na técnica de CVD são diversas. O método mais comum usa como fonte de energia um plasma confinado entre eletrodos paralelos, esta técnica é conhecida como PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), e fornece o material de menor DOS.

A técnica usada no crescimento do nosso material foi *sputtering*, onde átomos são arrancados de um alvo sólido de Si por íons de um plasma. O plasma está formado usualmente de uma mistura de argônio e hidrogênio. Detalhes do processo de *sputtering* serão discutidos no capítulo seguinte.

Deposição e Caracterização dos Filmes

Neste capítulo será feita uma breve descrição do processo físico de *sputtering* induzido por radio-frequência (rf) utilizado no crescimento dos filmes de $\alpha\text{-SiO}_x\text{:H(Er)}$. Também apresentaremos nosso sistema e os parâmetros de deposição utilizados. Serão descritos os métodos de caracterização utilizados para a determinação da composição das amostras (RBS) e para a obtenção de parâmetros ópticos.

3.1. Preparação das amostras

3.1.1. Rf-sputtering

Sputtering é o processo pelo qual átomos são removidos de um alvo sólido devido ao bombardeamento por íons e/ou átomos energéticos de um gás¹⁷. Uma das formas mais convenientes de se obter esses íons e/ou átomos é pela formação de um plasma.

Um sistema de *rf-sputtering* utiliza uma fonte de voltagem alternada a altas frequências (na faixa de MHz) entre eletrodos paralelos. Quando o potencial oscilante é ligado, os átomos do gás a baixa pressão entre os eletrodos se polarizam e oscilam com o campo aplicado. Os átomos são ionizados devido a colisões formando-se o plasma. Devido à diferença na mobilidade entre elétrons e íons, depois dos primeiros ciclos da *rf*, os dois eletrodos do sistema ficam a um potencial negativo em relação ao plasma. Para que somente um eletrodo funcione como alvo, diminui-se a tensão sobre o outro eletrodo aumentando sua área. Assim a área do eletrodo onde é feita a deposição, usualmente envolve as paredes da câmara de deposição. O eletrodo que funciona como alvo carrega-se negativamente com uma autopolarização (*self-bias*) proporcional à potência transferida ao plasma. Assim é possível estimar a potência efetivamente transferida pelo plasma ao valor do *self-bias*.

Um sistema típico de *rf-sputtering* é basicamente composto por uma câmara de deposição onde são montados os substratos e o alvo, uma entrada para os gases que compõem o plasma, um sistema de vácuo e uma fonte de radiofrequência (fig. 3.1).

3.1.2. O Sistema de *rf-sputtering* Leybold Z400

O sistema utilizado no crescimento das amostras foi um modelo comercial Leybold Z400 modificado, mostrado esquematicamente na figura 3.1. O eletrodo que serve como alvo está fixo na base da câmara e nele é aplicada a radio frequência através do casador de impedância para otimizar a transmissão de potência. O plasma é confinado entre os eletrodos paralelos por uma blindagem aterrada. A temperatura dos substratos é medida por um termopar de chromel-alumel e controlada por um controlador automático de temperatura. Os substratos são montados em dois eletrodos e, como o sistema nos permite movê-los desde fora da câmara, podem ser feitas duas deposições sem quebrar o vácuo.

A câmara de deposição está conectada a uma bomba turbomolecular (Leybold Turbovac TMP 450, fluxo de bombeamento 400 l/s) e esta a uma bomba mecânica (Leybold Trivac D25B, 25m³/h). A pressão de base dentro da câmara é monitorada por um medidor de ionização Bayard-Alpert^[2]. As paredes da câmara podem ser aquecidas para favorecer a desorção dos gases adsorvidos nas paredes internas (*baking*). Para melhorar a pressão de base pode ser usada uma armadilha para gases residuais resfriada a N₂ (77 K).

Os gases que compõem o plasma são injetados pela linha de entrada na câmara. Na deposição de a-SiO_x:H(Er) os gases utilizados foram Ar, H₂ e O₂. Um controlador de fluxo de massa (MKS) é usado para manter constante o fluxo de hidrogênio. A pressão total na câmara é controlada a partir do sinal de um medidor de membrana capacitiva (MKS Baratron 270B). O controlador de pressão age sobre o fluxo de argônio. O fluxo de oxigênio, bastante pequeno, é controlado manualmente por uma válvula de agulha. O fluxo de Ar foi monitorado por um fluxômetro de bola.

^[2] O tubo de ionização está calibrado para uma atmosfera de N₂. No entanto, devido aos fatores de correção serem ~1 (0.8 para o O e 1.2 para o Ar), usamos os valores obtidos diretamente do medidor.

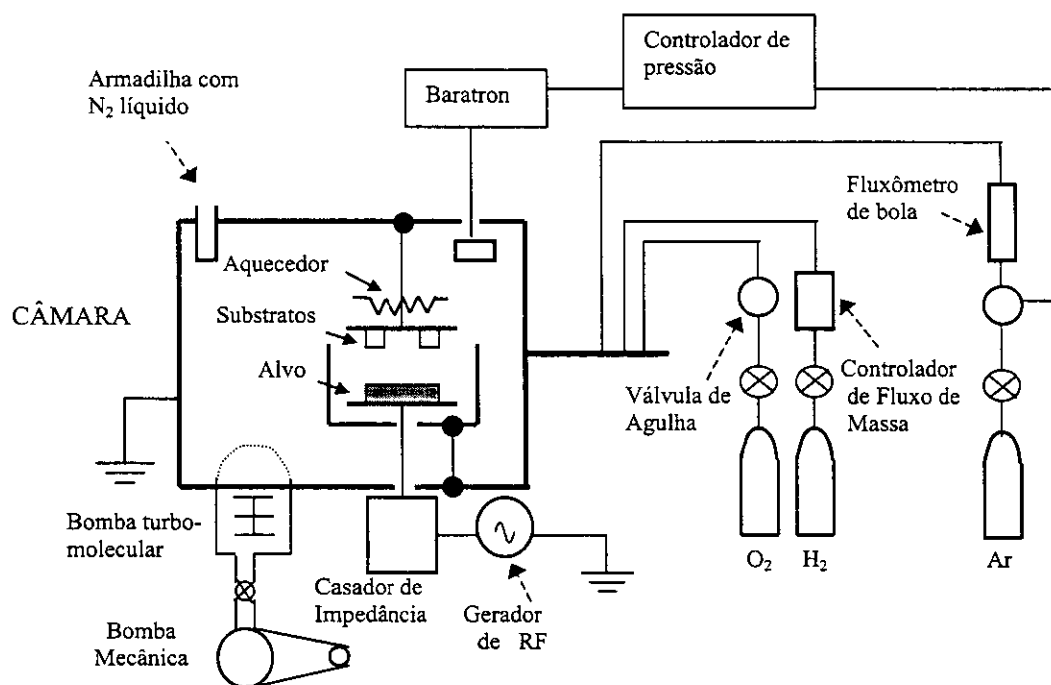


Fig. 3.1. Esquema do sistema de deposição por *rf-sputtering* Leybold Z400. Foi usado como alvo silício parcialmente coberto por cacos de Er metálico.

3.1.3. Parâmetros de Deposição

No crescimento dos filmes o alvo utilizado foi de Si de 3'' de diâmetro (44 cm² de superfície) e 99.999% de pureza parcialmente coberto por pequenos cacos de Er metálico cada um com ~ 4mm² de área e 99.9 % de pureza. Depois de um *baking* de ~ 12 horas a pressão de base dentro da câmara foi sempre menor que 2.2×10^{-6} mbar. Nos filmes crescidos sem O₂ no plasma^[3] foi usado N₂ (77 K) na armadilha para diminuir a pressão de base até 1.6×10^{-6} mbar. A pressão parcial intencional de O₂ foi variada entre 0 e 5.0×10^{-5} mbar.

Os parâmetros de deposição de partida foram os que permitem obter os melhores filmes¹⁸ de a-Si:H. O fluxo de hidrogênio foi mantido em 2 sccm (*standard cubic centimeter per minute*). O fluxo de argônio manteve a pressão cumulativa de trabalho em

^[3] Para ter um maior controle na concentração de O₂, não é usada a armadilha quando é incorporado oxigênio na câmara

15.0×10^{-3} mbar. Os substratos foram aquecidos a uma temperatura de 200°C . Para limpar a superfície do alvo foi feito um plasma de ~ 15 min antes de cada deposição (tempo de *pre-sputtering*). Os parâmetros de deposição por *rf-sputtering* estão na tabela 4.2.

Tabela 2.1. Parâmetros de deposição por *rf-sputtering*.

Pressão de base	$\sim 2.2 \times 10^{-6}$ mbar
Pressão de base com N_2 na armadilha	$\sim 1.6 \times 10^{-6}$ mbar
Pressão total	15.0×10^{-3} mbar
Fluxo de H_2	2.0 sccm
RF Bias	-700 V
Temperatura do substrato	200°C
Tempo de <i>pre-sputtering</i>	15 min
Tempo de deposição	120 min

As amostras foram depositadas sobre diferentes substratos, cada um destinado a um tipo de análise diferente. Para se obter as propriedades ópticas do material, escolheram-se os substratos que apresentam a mínima absorção na região do espectro eletromagnético usada: para a espectroscopia de transmissão na região do visível o filme foi depositado sobre substratos de vidro Corning 7059. Para obter os espectros de fotoluminescência, usamos vidro Corning 7059 com o lado de incidência despolido para minimizar os efeitos de interferência. Para a determinação quantitativa da composição das amostras por RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*), foram usados substratos de carbono amorfo ultra - denso (sigla em inglês *Ultra Dense Amorphous Carbon* ou UDAC).

Foram depositadas duas séries de amostras de $\text{a-SiO}_x\text{:H(Er)}$ com os parâmetros fixos da tabela 2.1. Na *série I*, mantivemos constante o número de cacos de Er no alvo. Os valores da pressão parcial de oxigênio (pressão base + pressão de O_2) foram fixados entre 0 e 5.0×10^{-5} mbar. Na *série II*, as amostras foram depositadas mudando o numero de cacos de Er, todos com a mesma área $\sim 4 \text{ mm}^2$, no alvo e mantendo a pressão parcial de oxigênio em dois valores fixos: 1.0 e 2.0×10^{-5} mbar. Os parâmetros de deposição para as séries I e II estão expostos nas tabelas 3.2. e 3.3. respectivamente.

Tabela 3.2 Parâmetros de Deposição Série I.

Amostra	Cacos de Er	P_b (10⁻⁶mbar)*	P₀₂ (10⁻⁵mbar)
970702b	0	2.4	1.20
970703a	2	1.6	0
970703b	2	1.8	0.55
970704a	2	1.8	0.78
970704b	2	3.4	2.00
970708a	2	2.4	3.00
970710a	2	2.9	4.00
970711a	2	2.0	0.42
970711b	2	2.0	5.00

*Pressão de base

Tabela 3.3. Parâmetros de Deposição Série II.

Amostra	Cacos de Er	P_B (10⁻⁶ mbar)	P₀₂ (10⁻⁵ mbar)
97K14b	1	2.2	1
97K21a	4	2.0	1
97K24a	6	2.2	1
97K25a	8	2.3	1
97K27a	10	2.1	1
97L1a	12	1.8	1
97L2a	15	2.0	1
97K21b	4	2.0	2
97K24b	6	2.1	2
97K25b	8	2.1	2
97K27b	10	2.1	2
97L1b	12	2.0	2
97L2b	15	2.1	2

3.2. Caracterização Óptica

3.2.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Visível

A partir dos espectros de transmitância na região do visível (200 a 2500 nm) obtivemos a espessura d , o índice de refração n , o coeficiente de absorção $\alpha(E)$ e o gap óptico (E_{04}), dos nossos filmes usando o método desenvolvido por R. Swanepoel¹⁹.

3.2.1.1. Determinação de $\alpha(\lambda)$

Quando uma onda eletromagnética incide num filme transparente depositado sobre um substrato liso, ocorre um processo de reflexão múltipla. Estas múltiplas reflexões nas interfaces originam franjas de interferência. Os máximos e mínimos são descritos pela equação $2nd = m\lambda$, onde m é um inteiro para um máximo e um semi-inteiro para um mínimo, λ o comprimento do fóton incidente, d a espessura e n o índice de refração do filme. A transmitância²⁰ T da radiação num filme fino depositado sobre um substrato transparente ($\alpha_s = 0$), depende de vários parâmetros, $T = T(\lambda, s, n, k)$, onde s é o índice de refração do substrato, k é o coeficiente de extinção, n o índice de refração do filme e λ é o comprimento de onda da radiação incidente. O coeficiente de extinção k é expresso em termos do coeficiente de absorção α pela equação $k = \alpha\lambda/4\pi$. Conhecido s , a transmitância T pode ser rescrita em termos de n e da *absorbância* definida por $x(\lambda) = \exp(-\alpha d)$.

O método separa o espectro de transmitância em três regiões: a região transparente, a região de média absorção e a região de alta absorção. Os extremos das faixas de interferência são tratadas como funções contínuas em λ : os envoltórios T_m e T_M , mostrados na figura 3.1 por linhas pontilhadas. Dos envoltórios obtêm-se os valores de $T_m(n, x)$ e $T_M(n, x)$ para cada máximo e mínimo. Nas regiões transparente e de média absorção, que apresentam franjas de interferência, se calculam os valores de x e n independentemente. A espessura d é obtida entre máximos (ou mínimos) adjacentes pela relação $d = \lambda_1\lambda_2/2(\lambda_1n_2 - \lambda_2n_1)$. Este valor da espessura é bastante sensível a erros em n , no entanto com seu valor médio $\langle d \rangle$, obtêm-se os valores de m (impomos m inteiro) através da relação $2n\langle d \rangle = m\lambda$. Usando novamente a relação $2nd = m\lambda$, obtemos uma distribuição de valores refinados para d . O valor médio desta distribuição é o valor da espessura d .

Na região de alta absorção as faixas de interferência desaparecem e não é possível obter n independentemente de x . Nesta região o método estima os valores de $n(\lambda)$ por extrapolação dos valores obtidos nas outras regiões do espectro. Com a espessura determinada, a partir da expressão para a absorbância obtém-se o coeficiente de absorção $\alpha(\lambda)$.

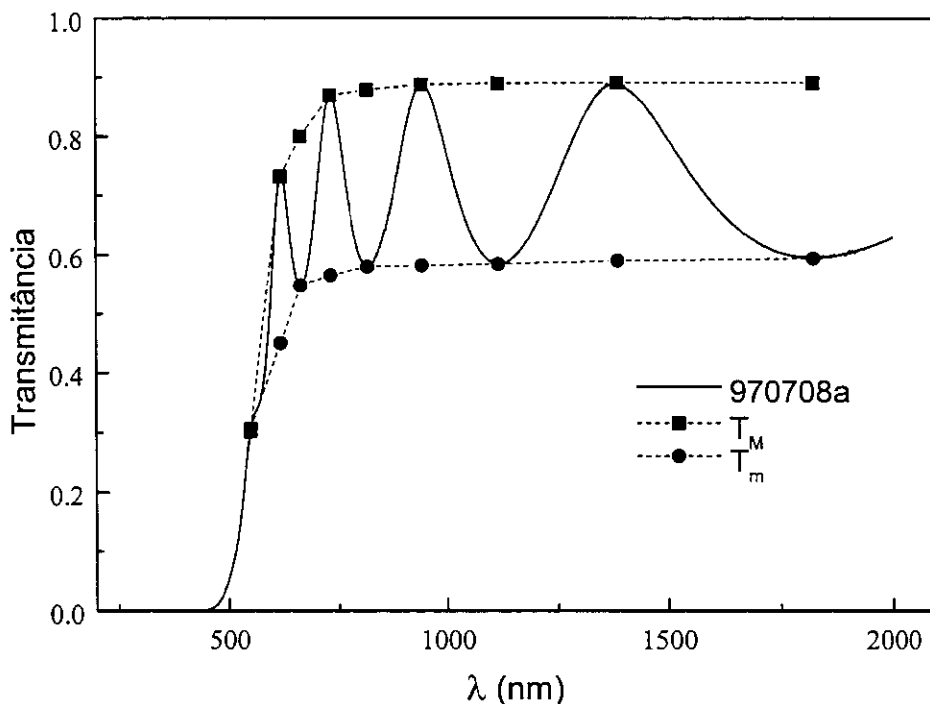


Fig. 3.1. Espectro de transmitância da amostra 970708a (linha cheia).

As linhas pontilhadas são os envoltórios T_M e T_m obtidos a partir dos extremos das faixas de interferência do espectro de transmissão.

3.2.1.2. Análise dos Espectros.-

Os filmes foram crescidos sobre substratos padrão de vidro Corning 7059, transparente à luz ($\alpha \sim 0$) entre ~ 350 e ~ 2200 nm. Os espectros de transmitância foram obtidos usando um espectrômetro Perkin-Elmer *Lambda 9UV/Vis/NIR*. A figura 3.1 mostra um espectro típico. As linhas pontilhadas são os envoltórios obtidos a partir dos

extremos (máximos e mínimos) das faixas de interferência usados no método de Swanepoel para obter $\alpha(\lambda)$, $n(\lambda)$ e d .

A figura 3.2, mostra o coeficiente de absorção $\alpha(\lambda)$ obtido pelo método de Swanepoel para a amostra 970708a. Deste gráfico obtemos o valor do gap E_{04} .

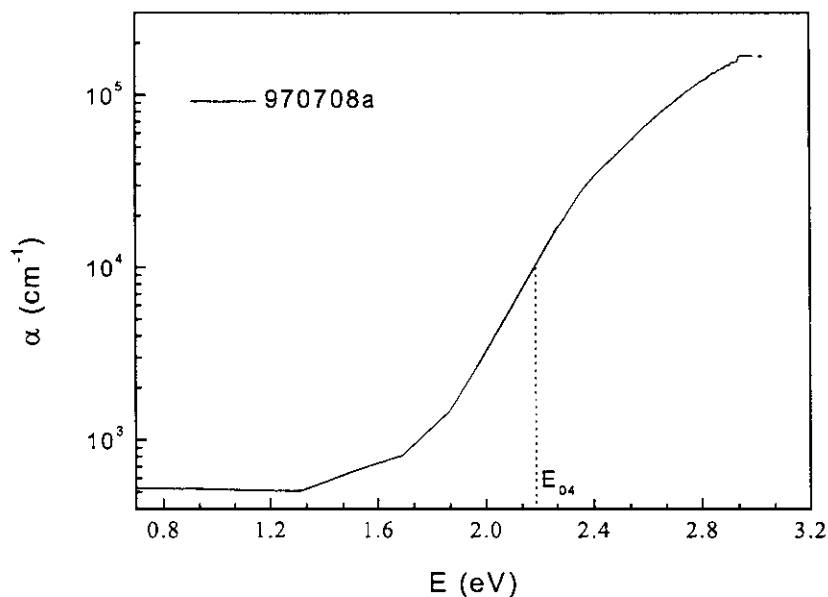


Fig. 3.2. Coeficiente de absorção em função da energia para a amostra 970708a, obtido a partir do espectro de transmissão. A linha pontilhada mostra o valor do gap E_{04} .

3.2.2. Espectroscopia de Deflexão Fototérmica

A Espectroscopia de Deflexão Fototérmica (*Photothermal Deflection Spectroscopy*), PDS, nos permite determinar o coeficiente de absorção dos filmes para baixas energias. Da região exponencial do espectro de absorção, na proximidade da energia do gap, obtemos o parâmetro de Urbach E_U .

A técnica de PDS, figura 3.3, esta baseada na mudança do índice de refração de um meio pelo aumento na temperatura. O aumento da temperatura do meio, em nosso caso CCl_4 , (cujo índice de refração é fortemente dependente da temperatura), é devida a dissipação da energia (de uma fonte de luz monocromatizada) absorvida pelo filme. Um

feixe de laser que passa rente à superfície do filme é defletido pela variação no índice de refração do CCl_4 . O ângulo de deflexão do laser para pequenas deflexões portanto é proporcional à energia absorvida pelo filme. Quanto maior a energia absorvida pelo filme maior é a deflexão do feixe do laser. Este ângulo de deflexão é medido por um fotodiodo detector de posição. É utilizada como fonte de excitação a luz de uma lâmpada. É usado um sistema de detecção síncrono, com a excitação passando por um *chopper*. O espectro obtido, é proporcional à absorbância A do filme, a menos de uma constante de proporcionalidade c , ou seja: $\text{Sinal}_{\text{PDS}} = c \cdot A$.

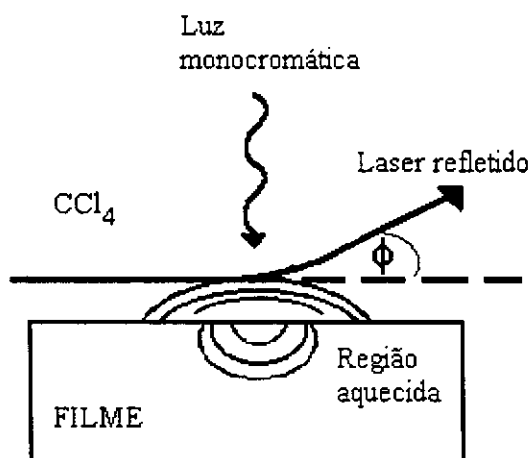


Fig. 3.3. Esquema da técnica da Espectroscopia de Deflexão Fototérmica, PDS.

3.2.2.1. Análise dos Dados

Os filmes usados em PDS foram depositados sobre substratos de vidro *Corning Glass 7059*. O coeficiente de absorção $\alpha(\lambda)$ é obtido a partir da relação:

$$\alpha(\lambda) = -(1/d)\ln(1-A) = -(1/d)\ln(1-\text{Sinal}_{\text{PDS}}/c)$$

Onde d é a espessura da amostra. Na expressão é levado em consideração que:

$$A + T + R = 1$$

Sendo a transmitância, T , em primeira aproximação $T = e^{-\alpha d}$ e onde a refletância, R , é desprezada.

O gráfico simultâneo do coeficiente de absorção obtido através das medidas de visível (absorção de fótons de alta energia) e PDS (absorção de fótons de média e baixa

energia) permitem a determinação da constante c . Foram feitas várias tentativas com diferentes valores de c até “casar” o $\alpha(\lambda)$ medido por PDS com aquele obtido por visível. A figura 3.4. mostra, em escala logarítmica, o “casamento” entre o coeficiente de absorção obtido do espectro de PDS e do espectro de visível para a amostra 970704a. O parâmetro de Urbach é o inverso da inclinação da curva na região exponencial ($\alpha \propto \exp(h\nu/E_U)$). Quanto maior a inclinação, maior o valor do parâmetro de Urbach e por tanto maior a desordem do material.

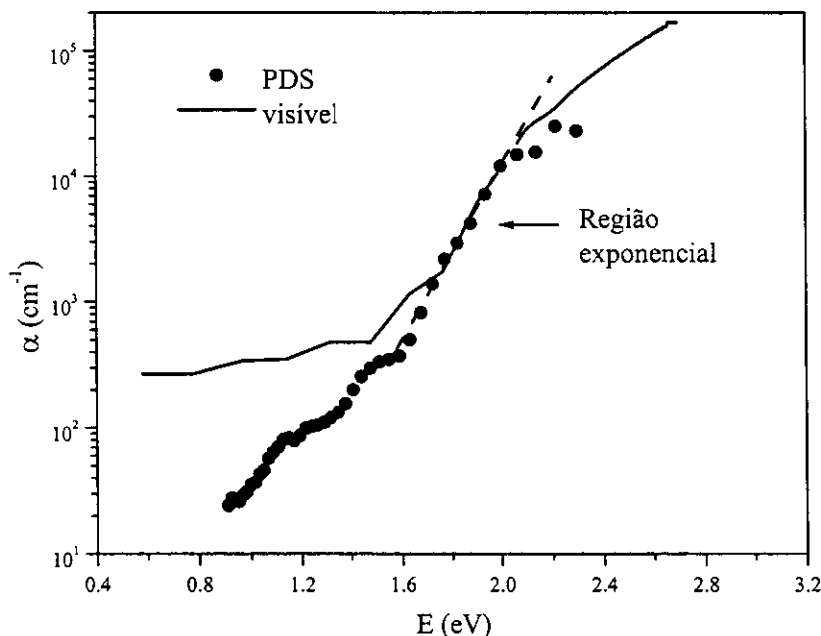


Fig. 3.4. Coeficiente de absorção em função da energia para a amostra 970704b, obtido a partir do espectro de PDS e do espectro de transmitância na região do visível.

3.2.3. Fotoluminescência do Er^{3+}

Para a obtenção dos espectros de fotoluminescência, foi montado o sistema experimental mostrado esquematicamente na figura 3.5.

As amostras são introduzidas num criostato de ciclo fechado de He (Janis Research Co., Inc. CCS-450) equipado com um controlador de temperatura (Lakeshore LS 330), capaz de manter a amostra a uma temperatura constante entre 14 e 380 K.

A excitação da fotoluminescência (PL) foi por um laser de Ar^+ (Coherent CR-4 Supergraphite) com tubo Exel Beta-I de 2 W. A luz do laser é dispersada por um prisma. A linha usada foi de 514.5 nm. Três Espelhos direcionam o feixe até a amostra. A potência do laser foi controlada por filtros neutros, de diferente densidade óptica (entre 0.5 e 2), colocados entre o primeiro e segundo espelho. O feixe foi focalizado na amostra pela mesma lente utilizada para coletar a PL ($f = 100$ mm, $\varnothing = 40$ mm). Depois de coletada, a PL é focalizada na fenda de entrada do espectrógrafo (ARC Spectra Pro 300i ACTON RESEARCH CORPORATION) de abertura numérica $\sim f/4$ por uma lente de $f = 250$ mm e $\varnothing = 40$ mm, essa lente tem $\sim f/3.75$. A abertura da fenda usada foi de 500 μm . O espectrógrafo está equipado com duas grades de difração, uma com 1200 linhas/mm, blaze = 1 μm e a outra com 600 linhas/mm, blaze = 1.6 μm .

A detecção foi feita por um detector multicanal ST-121 (PRINCETON INSTRUMENTS) formado por um arranjo linear de 512 fotodiodos de InGaAs, cada um de dimensão 38 x 250 μm . O detector tem uma eficiência quântica de $\sim 80\%$ entre 1 e 1.7 μm . O detector está em vácuo, sobre um refrigerador Peltier. O sistema de controle está composto pelo computador e o controlador do detector que o manteve a uma temperatura de -40 C em todas as medidas.

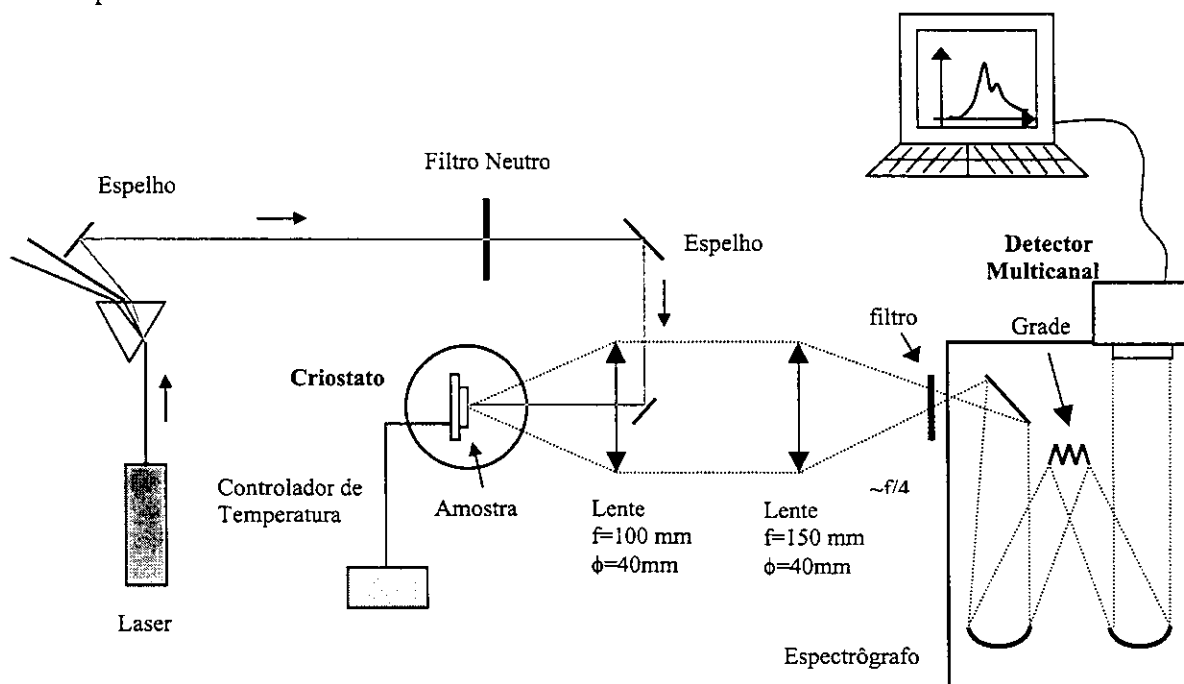


Fig. 3.5. Esquema da montagem experimental para a obtenção dos espectros de fotoluminescência.

3.3. *Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS.-*

Com esta técnica determinamos a concentração de érbio e oxigênio em nossos filmes.

3.3.1. *Descrição da Técnica*

A técnica consiste no espalhamento por interação Coulombiana de partículas α monoenergéticas por núcleos atômicos dos elementos que compõem um material. Se a colisão é frontal, os íons são *retroespalhados* com um ângulo $\sim 180^\circ$. O problema é modelado como colisões elásticas entre esferas rígidas de massas, m e M ($m < M$).

Um espectro de RBS representa o número de partículas α retroespalhadas como função da energia. Num meio que apresenta só um tipo de átomo espalhador, o espectro de RBS apresenta um único pico. Como as partículas α perdem energia ao atravessar um material, uma partícula espalhada na superfície do material não tem a mesma energia que uma partícula α espalhada a uma distância x em seu interior. O pico no espectro de RBS começa no valor máximo E_1 , energia de limiar, que corresponde ao espalhamento por núcleos da superfície do filme.

Um material com mais de um tipo de átomo (de Z_i e M_i cada um) apresenta vários picos num espectro de RBS. A energia das partículas α retroespalhadas, além de levar em conta a penetração dentro do material, depende da massa M e do número atômico Z do núcleo espalhador. No espectro o pico do elemento mais pesado aparece a maiores energias, seguido pelo elemento menos pesado e assim por diante até o mais leve²¹. Se o material for um filme fino crescido sobre um substrato, $Z_{\text{Substrato}}$ deverá ser menor que Z_i para que os picos originados no substrato não se superponham aos do filme.

3.3.2. *Obtenção e Análise dos Espectros de RBS.*

Os espectros de RBS foram obtidos no Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) do Departamento de Física da USP-SP, em colaboração com o Prof. Dr. Manfredo Tabanicks. A energia das partículas alfa foi de ~ 2.3 MeV. A figura 3.6, mostra um espectro de RBS para uma das nossas amostras como função da energia. O espectro mostra qualitativamente quais elementos são encontrados no filme. A posição dos picos em energia segue um ordenamento por massa atômica. Usamos

carbono amorfo ultra denso (UDAC) como substrato para evitar a superposição do pico do substrato com os picos dos elementos do filme

Para a análise quantitativa dos espectros de RBS, usamos o programa de simulação RUMP²². Do espectro simulado obtemos o número de átomos do elemento X_i (Er, Ar, O) em relação ao número de átomos do elemento majoritário Si, $[X_i]/[Si]$.

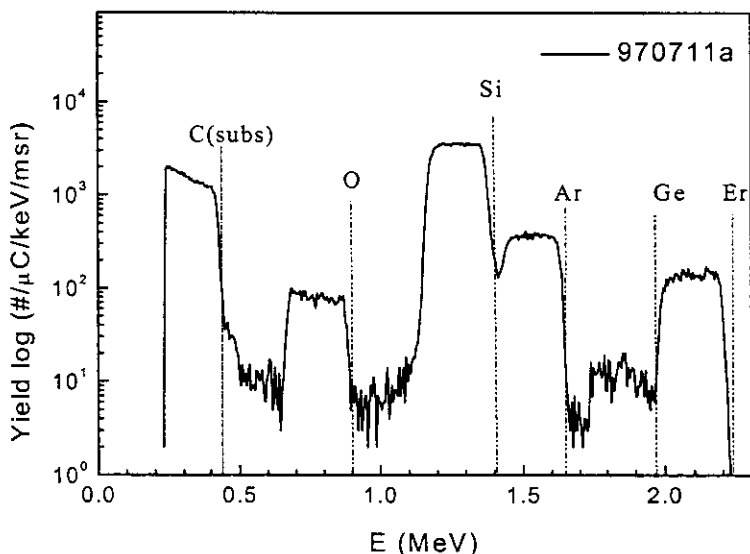


Fig. 3.6. Espectro de RBS mostrando os elementos presentes no filme, a partir do átomo mais pesado (Er) ao mais leve (O). A notação C (subs) se refere ao substrato de carbono, UDAC.

Resultados

4.1. Composição

A composição das amostras foi determinada através da simulação dos espectros de RBS com o programa RUMP²². As concentrações atômicas de [Er] e [O] em relação ao [Si] para as amostras da *série I* estão mostradas na tabela 4.1. O desvio padrão na determinação das concentrações atômicas [Er] e [O] pela técnica de RBS foi o erro estatístico. Esta série foi depositada com diferentes pressões parciais de oxigênio mantendo constante o número de cacos de Er no alvo. A simulação mostrou também a presença de pequenas concentrações de Ge ($[Ge]/[Si] < 0.1\%$) devido à contaminação pelo uso freqüente da câmara na deposição de filmes de germânio amorfo. Aparentemente esta concentração mínima não influencia nossos resultados. Uma característica importante observada na tabela é a diminuição da concentração de $[Er]/[Si]$ nas amostras com o aumento da pressão parcial de oxigênio na câmara de deposição.

Tabela 4.1. Composição - *Série I*.

Amostra	P _{Ox} (10 ⁻⁵ mbar)	[O]/[Si] (x10 ⁻²)	[Er]/[Si] (x10 ⁻²)	[O]/[Er]
970703a	0	0.22 ±0.04	0.34 ±0.03	0.6 ±0.1
970707a	0	0.15 ±0.04	0.27 ±0.03	0.5 ±0.1
970711a	0.42	0.60 ±0.06	0.20 ±0.03	3 ±1
970703b	0.55	0.57 ±0.06	0.09 ±0.01	6 ±1
970704a	0.78	1.1 ±0.11	0.09 ±0.01	12 ±1
970704b	2.0	1.6 ±0.1	0.05 ±0.01	33 ±3
970708a	3.0	3.0 ±0.3	0.03 ±0.01	86 ±8
970710a	4.0	5.5 ±0.2	0.06 ±0.01	100 ±10

Na figura 4.1. mostramos a dependência das concentrações de Er e O com a pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}). Notamos que a concentração de átomos de oxigênio aumenta enquanto a concentração de átomos de Er diminui rapidamente. Chamamos de *regime I* a região onde a concentração atômica de Er diminui com a pressão e *regime II* a região onde a concentração é praticamente constante.

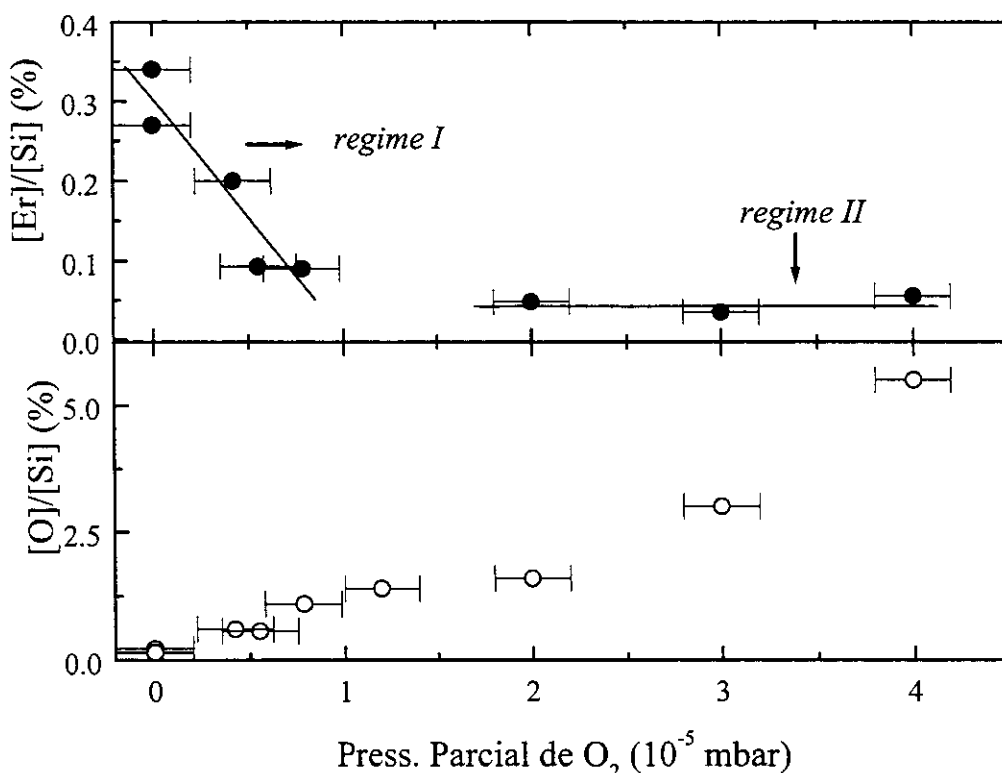


Fig. 4.1. Dependência da concentração de Er $[Er]/[Si]$ e O $[O]/[Si]$ com a pressão parcial de oxigênio.

A influência do oxigênio na incorporação de Er nos filmes crescidos por *rf-sputtering* foi estudada na *série II*, onde foi mantida fixa a pressão de oxigênio dentro da câmara e foi variado sistematicamente o número de cacos de Er no alvo (Capítulo 3). A figura 4.2. mostra a dependência da concentração de O e Er com o número de cacos de Er usados no alvo para as pressões de 1.0×10^{-5} mbar e 2.0×10^{-5} mbar.

Nas amostras crescidas com uma pressão de 1×10^{-5} mbar (grafico superior), além da incorporação de átomos de Er ser aproximadamente duas vezes mais eficiente que nas amostras crescidas com 2×10^{-5} mbar (gráfico inferior), notamos um aumento na concentração de oxigênio a medida que aumentamos o número de cacos de Er no alvo. Esta correlação entre [Er] e [O] indica que esses elementos são incorporados à rede na forma de radicais ErO_x . No gráfico inferior, onde a pressão do O é o dobro que no gráfico superior, [O] não depende de [Er]. Isto indica que a maior parte dos átomos de Er foram incorporados à rede independentemente dos átomos de O.

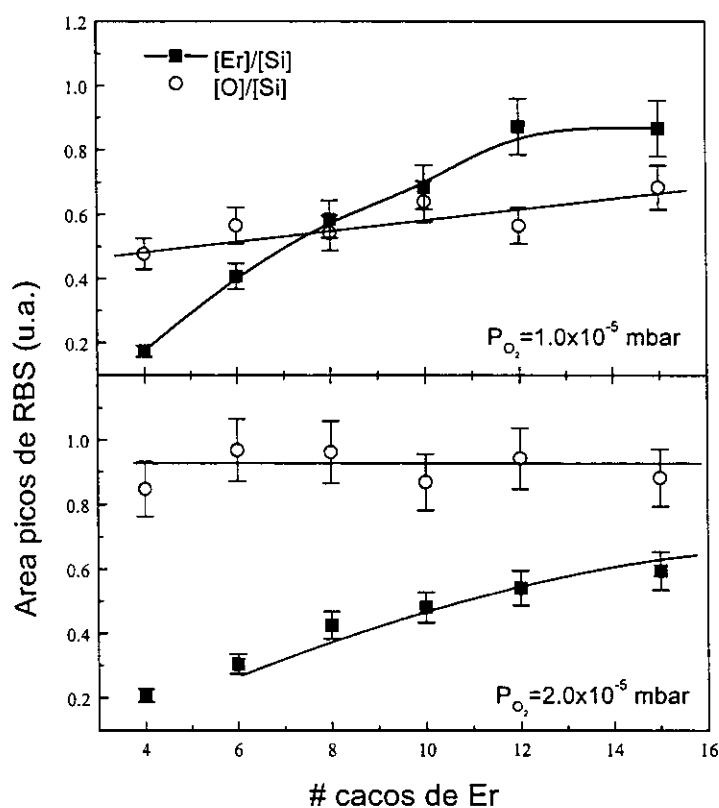


Fig. 4.2. Dependência das concentração relativas de Er e O com o número de cacos de Er no alvo para as pressões parciais de oxigênio de 1.0 e 2.0×10^{-5} mbar. As linhas são guias para os olhos.

4.2. Espectroscopia de Absorção no Visível

Os dados obtidos a partir das franjas de interferência dos espectros de transmissão no visível estão resumidos na tabela 4.2. O termo $\alpha(514.5 \text{ nm})$ corresponde ao coeficiente de absorção no comprimento de onda do laser 514.5 nm usado como fonte de excitação na obtenção dos espectros de fotoluminescência. O termo n_∞ é o índice de refração estático, obtido por extrapolação para comprimento de onda infinito. Notamos que o gap E_{04} dos filmes praticamente não depende da pressão parcial de O até $\sim 3.0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$. Os erros adotados para E_{04} , $\alpha(514.5 \text{ nm})$ e n_∞ são devidos a imprecisões do método de Swanepoel. O erro na determinação da espessura d foi obtido do desvio padrão da distribuição.

Tabela 4.2. Parâmetros obtidos a partir dos espectros de transmitância no Visível.

Amostra	P_O (10^{-5} mbar)	Espessura (nm)	E_{04} ($\pm 0.02 \text{ eV}$)	$\alpha(514.5 \text{ nm})$ (10^3 cm^{-1})	E_U (meV)	n_∞
970703a	0	490 ± 5	1.88	97 ± 5	147 ± 15	3.30 ± 0.05
970711a	0.42	540 ± 5	1.93	95 ± 5	128 ± 20	3.03 ± 0.05
970703b	0.55	530 ± 5	2.00	82 ± 4	129 ± 18	3.13 ± 0.05
970704a	0.78	550 ± 5	1.98	76 ± 4	140 ± 15	2.91 ± 0.05
970704b	2.0	565 ± 5	2.1	50 ± 2	150 ± 10	2.60 ± 0.05
970708a	3.0	557 ± 5	2.2	34 ± 2	176 ± 20	2.48 ± 0.05
970710a	4.0	501 ± 5	3.1	12.5 ± 0.6	250 ± 10	2.06 ± 0.05

4.3. Fotoluminescência

Todos os espectros de fotoluminescência apresentados neste capítulo foram obtidos utilizando o laser de Ar^+ no comprimento de onda de 514.5 nm e com uma potência incidente na amostra de $\sim 10 \text{ mW}$.

A figura 4.3. mostra o espectro de fotoluminescência do íon Er^{3+} à temperatura ambiente para a amostra 970708a crescida com uma pressão parcial de oxigênio de $3.0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$. O espectro apresenta um pico intenso, *pico principal*, centrado em $\sim 1.53 \mu\text{m}$ e outro menos intenso centrado em $\sim 1.55 \mu\text{m}$.

Como foi visto no Capítulo 2, o espectro de fotoluminescência do íon Er se origina nas transições entre níveis Stark do primeiro estado excitado $^4I_{13/2}$ e o fundamental $^4I_{15/2}$ (figura 2.4). O número de níveis Stark, é $g = J+1/2$ levando em conta só a perturbação devida ao campo elétrico (regra de Kramer). Assim para o primeiro estado excitado¹ ($^4I_{13/2}$) $g_1 = 8$ e para o estado fundamental ($^4I_{15/2}$) $g_2 = 7$, correspondendo a um total de 56 transições. O número de transições permitidas entre estes níveis depende de regras de seleção impostas por simetria.

A forma do espectro de PL é devida à superposição dos picos Stark das transições entre os níveis $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Cada um dos picos Stark apresenta um *alargamento inomogêneo* devido à variação do campo elétrico nos diferentes *sítios* que podem ser ocupados pelos íons Er^{3+} na rede amorfa. Se a vizinhança do Er^{3+} muda de sítio em sítio, muda também o campo elétrico que o rodeia gerando pequenas variações nas posições dos níveis Stark.

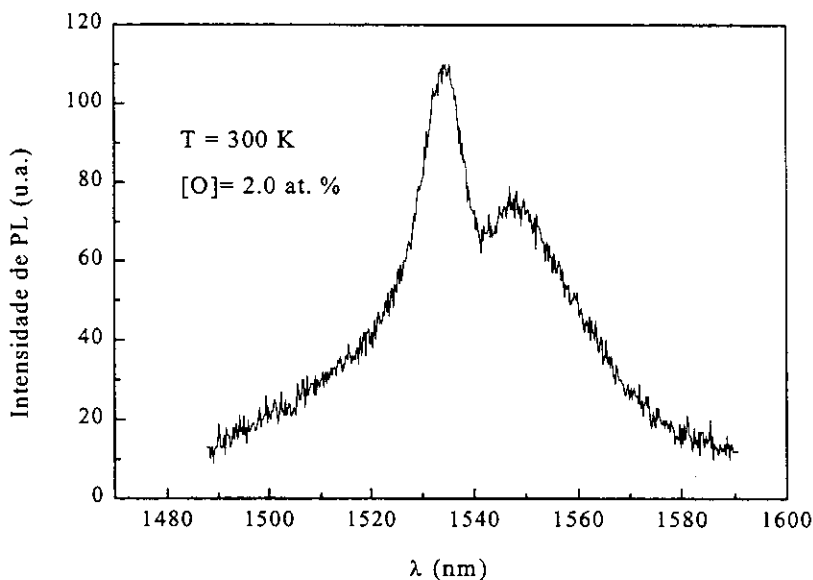


Fig. 4.3. Espectro de PL a temperatura ambiente do Er^{3+} em $a-SiO_x:H(Er)$ para a amostra 970704b.

A figura 4.4 mostra os espectros de PL a temperatura ambiente de duas amostras da *série I* crescidas com diferentes concentrações de oxigênio⁴. A intensidade da fotoluminescência diminui com a concentração de oxigênio. A razão entre as áreas integradas, A_3 e $A_{0.78}$ (os subíndices indicam a pressão de oxigênio P_{O_2} em 10^{-5} mbar), dos espectros é $A_3/A_{0.78} = 1.5$.

Uma outra característica da figura 4.4 é o pequeno deslocamento da posição do pico principal para maiores valores de energia com o aumento da concentração de O_2 . Este deslocamento no espectro de PL a 10 K foi também observado por J. H. Shin *et.al.*²³ em amostras de a-Si:H implantadas com érbio.

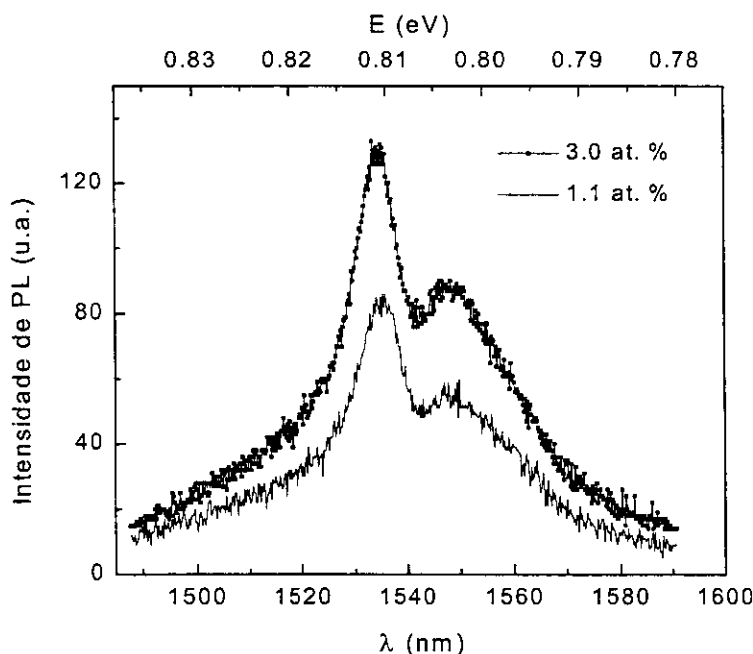


Fig. 4.4. Espectros de fotoluminescência a temperatura ambiente do Er^{3+} em a-SiO_x:H para duas amostras depositadas com diferentes concentrações de oxigênio.

A figura 4.5 mostra a dependência da intensidade da PL, a temperatura ambiente, com a concentração de oxigênio. A intensidade de PL foi normalizada por par e-h gerado na matriz amorfa e por átomo de Er. O número de pares e-h gerados na matriz amorfa foi

⁴ A primeira amostra da série I: a-Si:H(Er) emite uma fraca luminescência a temperatura ambiente.

calculado a partir dos espectros de absorção no comprimento de onda do laser, 514.5 nm, utilizado como fonte de excitação. Observamos um rápido aumento na intensidade de PL até uma concentração de O₂ de ~1 at. %. A intensidade de PL é máxima para uma concentração de O₂ entre ~1 e ~3 at. %.

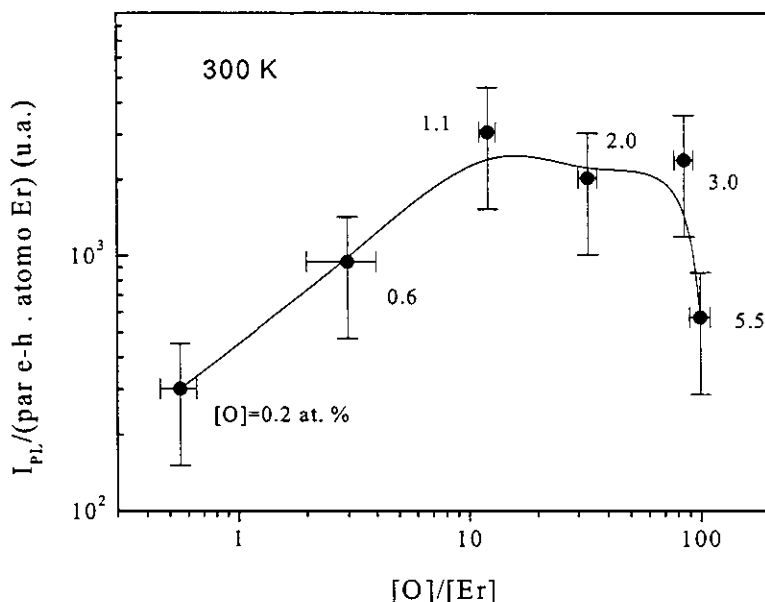


Fig. 4.5. Dependência da intensidade de PL com a concentração de O₂ a 300 K

A figura 4.6 mostra os espectros obtidos a 30 K para duas amostras com diferentes concentrações de O₂. Observamos um maior deslocamento na posição do pico principal ($\Delta E \sim 2 \text{ meV}$) a 30 K que o observado a 290 K na figura 4.4.

Comparando as figuras 4.4 e 4.6 fica evidente a mudança na forma dos espectros com a temperatura. Os picos centrados em ~ 1.53 e $\sim 1.55 \mu\text{m}$ estão melhor resolvidos (mais definidos e intensos) e as caudas nos extremos diminuem a 30 K. A mudança na forma dos espectros a 270 K é devida ao aumento na população dos níveis Stark mais energéticos do estado $^4I_{13/2}$ com a temperatura²⁴.

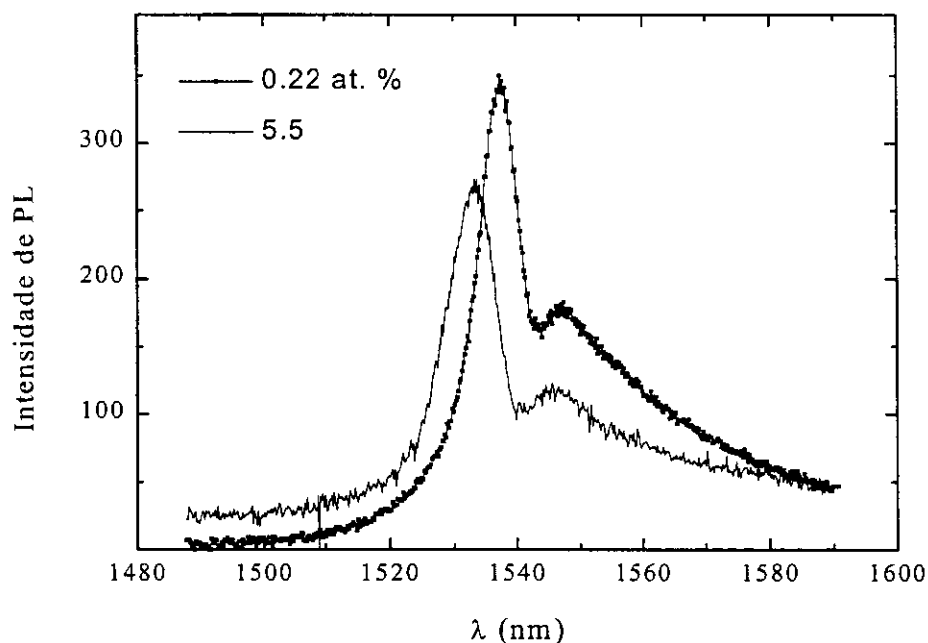


Fig. 4.6. Espectro de fotoluminescência do Er^{3+} em $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ para duas concentrações de oxigênio obtidas a 30 K.

Uma hipótese para o deslocamento do máximo de PL é a variação da vizinhança química dos íons Er^{3+} na matriz. Estudos da vizinhança química do Er em $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ por EXAFS²⁵ (Extended X-ray Absorption Fine Structure), concluiu o Er está coordenado com oxigênio formando complexos do tipo $[\text{ErO}_\delta]^{+3-2\delta}$ com $\delta \leq 3$. O número de coordenação médio do Er^{3+} aumenta entre ~ 2.0 e ~ 3.6 com a concentração de oxigênio. O valor de saturação 3.6 corresponde à amostra crescida com uma concentração de ~ 5.5 at. %. A figura 4.7 mostra a variação da energia do *pico principal* do espectro de PL com o número de coordenação médio.

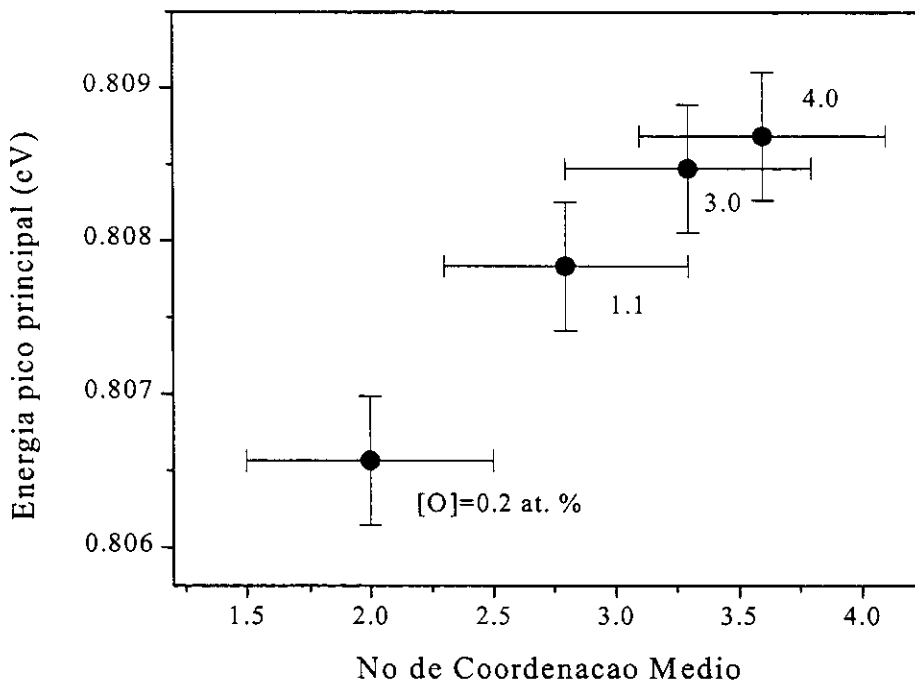


Fig. 4.7. Energia do pico principal do espectro de PL como função do número de coordenação médio. A coordenação 2 corresponde à amostra crescida sem adição de O_2 ao gás de *sputtering*. As concentrações de oxigênio estão indicadas.

4.3.1. Dependência da PL com a Temperatura: Temperature Quenching

Uma rápida diminuição da intensidade da fotoluminescência (PL) do íon Er^{3+} com a temperatura, *temperature quenching*, foi observada em diversas matrizes²⁶. Para estudar esta dependência em nossos filmes, foram obtidos espectros de PL nas amostras da série I variando sistematicamente a temperatura entre 30 e 290 K.

A figura 4.8 mostra a dependência com a temperatura da intensidade de PL (área integrada do espectro) do Er^{3+} em nossos filmes. No gráfico interior vemos a diferença nos espectros de PL obtidos a 30 e 270 K para uma mesma amostra. O gráfico principal mostra a intensidade de fotoluminescência normalizada I_{PLN} (normalizada em relação à intensidade de PL a 30 K) como função do inverso da temperatura (T^{-1}). Notamos que a

intensidade de PL normalizada aumenta levemente a partir de ~ 80 K e que a partir de ~ 100 K começa a diminuir. Definimos a razão entre a I_{PL} a 270 K e a I_{PL} a 30 K como uma medida do *temperature quenching* do Er^{3+} em nossos filmes. A figura mostra também a dependência do *temperature quenching* com a concentração de O_2 .

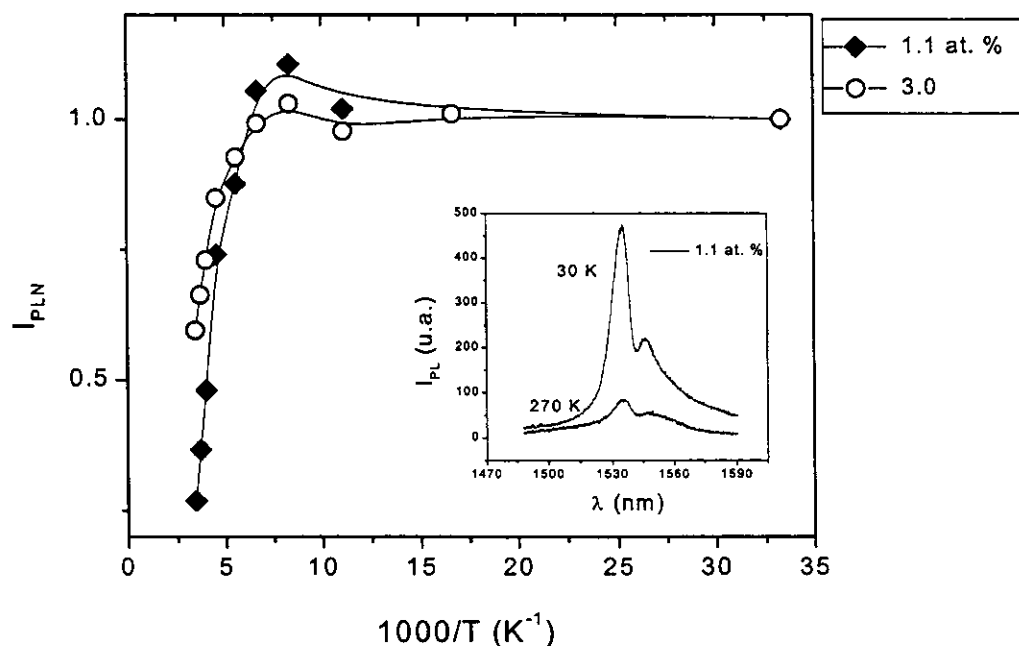


Fig. 4.8. Dependência da intensidade da PL normalizada com a temperatura para amostras crescidas com diferentes concentrações de oxigênio.

A figura 4.9. (superior) mostra a influência do oxigênio no *temperature quenching* da PL para todas nossas amostras. Este gráfico apresenta um mínimo em ~ 3.0 at. %.

Por outro lado, a figura 4.9 (inferior) mostra o gap E_{04} (tabela 4.2) como função da pressão parcial de O_2 . As concentrações de oxigênio (em at. %) estão indicadas. Para concentrações inferiores a 3.0 at. % o gap E_{04} é praticamente constante. A partir desta concentração, o *temperature quenching*, a energia do gap E_{04} e a energia de Urbach E_U aumentam.

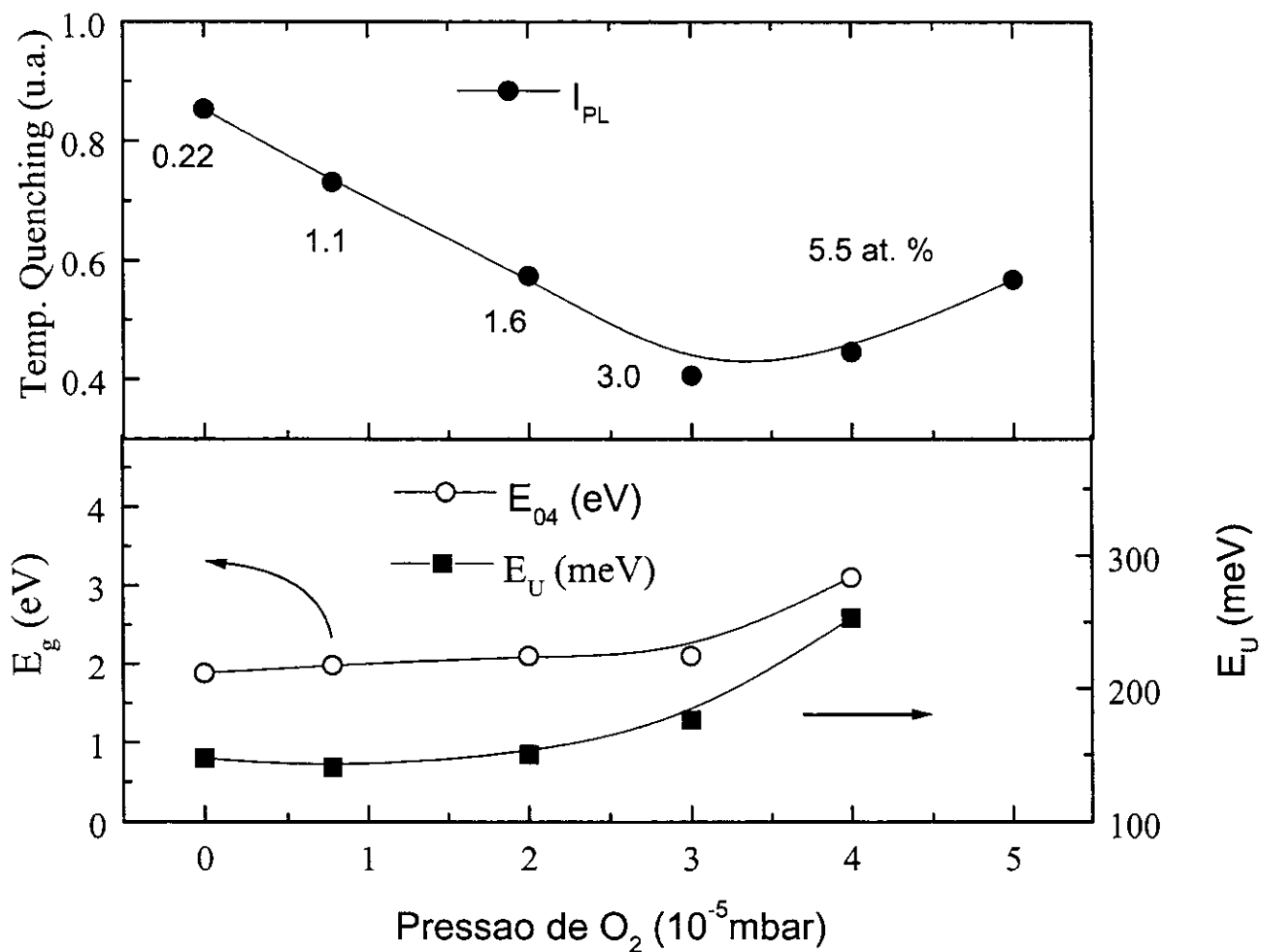


Fig. 4.9. Dependência do *temperature quenching*, da energia do gap e da energia de Urbach com a pressão parcial de oxigênio. As concentrações de O_2 (em at. %) estão indicadas.

Discussão

Neste capítulo discutiremos os resultados experimentais anteriormente apresentados: a dependência da intensidade da PL com a concentração de oxigênio e com a temperatura (*temperature quenching*). Será discutido o modelo do mecanismo de excitação do Er^{3+} em a-SiO_x:H..

5.1. Excitação do Er^{3+} em a-Si:H

O espectro de absorção na região de baixas energias obtido por Espectroscopia de Deflexão Foto-Térmica – PDS (*Photothermal Deflection Spectroscopy*), figura 3.3, não apresenta nenhuma banda de absorção do Er^{3+} a ~ 0.8 eV ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$) ou ~ 1.26 eV ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$). Além disso, ao contrario de a-Si:H implantado com Er^{23} , em a-Si:H(Er) co-depositado a curva de excitação de fotoluminescência (PLE) segue o coeficiente de absorção do a-Si:H²⁷ Isto indica que os átomos de érbio não são excitados diretamente e portanto o mecanismo de excitação do Er^{3+} deve ser mediado pela recombinação de pares e-h na matriz amorfa.

A excitação do Er em a-Si:H é predominantemente mediada pelo processo de recombinação de pares e-h envolvendo defeitos (D.B.)²³. A figura 5.1. mostra os diferentes passos envolvidos no mecanismo predominante de excitação do Er^{3+} em a-Si:H. As flechas cheias indicam o caminho da excitação. As flechas pontilhadas indicam os processos não radiativos da PL. O supressão da PL pode ser causada por dois processos distintos: 1) a *redução na taxa de excitação* e 2) o *aumento na taxa de de-excitação não radiativa*²³ do Er^{3+} . O mecanismo pelo qual a energia de recombinação via defeitos (D.B.) na matriz amorfa é transferida ao Er^{3+} (II $\rightarrow$ III) não está totalmente estabelecido. Os modelos propostos por W. Fuhs *et. al.*²⁷ e H. Kühne *et. al.*²⁸ são os que merecem maior atenção.

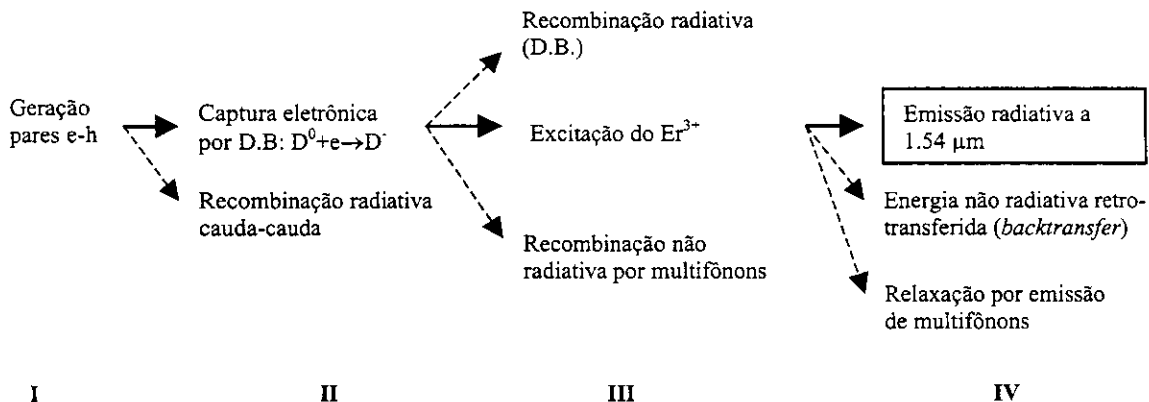


Fig.5.1. Processos de excitação e de-excitação do Er em a-Si:H. D- e D_0 representam o estado de carga do defeito, D_0 é o defeito ocupado por um elétron (defeito neutro) e D- é o defeito ocupado por dois elétrons.

As flechas pontilhadas indicam os mecanismos que diminuem a PL.

i) W. Fuhs *et al.*²⁷ desenvolvendo idéias de I. N. Yassievich *et al.*²⁹ estudaram a influência da matriz amorfa na excitação do Er^{3+} assim como o mecanismo de *quenching* da emissão a $\sim 1.53 \mu m$.

Eles propõem como modelo de excitação do Er^{3+} a transferência da energia de recombinação não radiativa na matriz via D.B. ao estado $^4I_{15/2}$ por um processo *Auger* quase ressonante (*defect related Auger excitation* ou DRAE). A energia de captura de um elétron pelo defeito deve ser próxima a energia de excitação do Er^{3+} . O processo *Auger* num semiconductor consiste na absorção da energia de recombinação do par e-h por um outro elétron. No caso de um elétron do Er^{3+} o processo Auger acontece por interação elétrica de curto alcance, de forma que o íon Er^{3+} deve estar próximo a uma D.B.

O esquema de configurações da figura 5.2 mostra as transições envolvidas no processo: a recombinação radiativa (1) (cuja emissão está entre 0.85 e 0.9 eV) e a recombinação não radiativa (3), que envolve a emissão de múltiplos fônons e o processo DRAE (2). As curvas cheias são potenciais adiabáticos que representam os estados inicial ($D^0 + e$) e final (D^-). A curva pontilhada é um potencial intermediário (virtual) do processo

DRAE. E_{ac} é a energia de ativação do processo DRAE. E_{opt} é a energia de excitação do elétron da *dangling bond* à banda de condução. $\Delta_{ff'}$ é a separação em energia entre o estado fundamental $I_{15/2}$ e o primeiro estado excitado $I_{13/2}$ do Er^{3+} . E_b é a energia de ativação da emissão de múltiplos fônons.

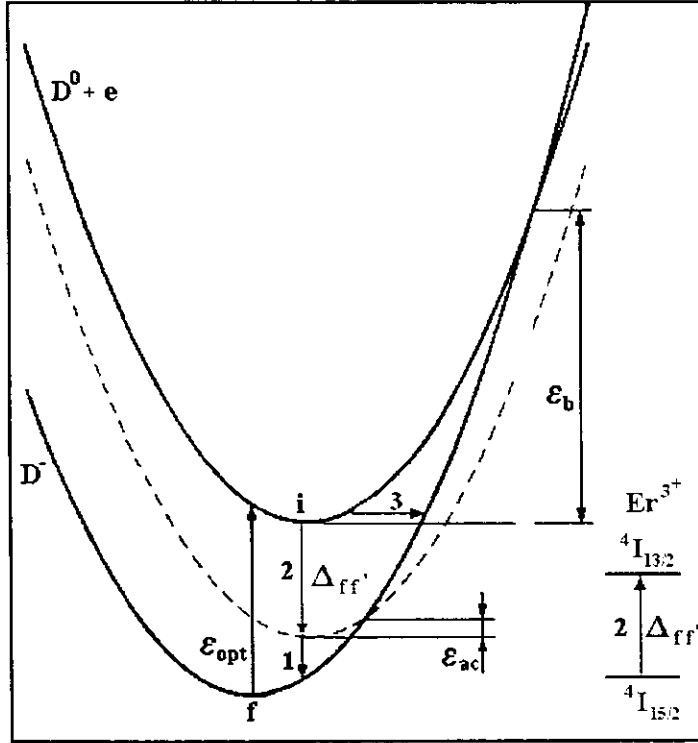


Fig. 5.2. Diagrama de configurações da captura eletrônica por estados D^0 . (1) Captura radiativa. (2) Excitação Auger do Er^{3+} . (3) Captura não radiativa pela emissão de multifônons. A curva pontilhada representa um estado intermediário (virtual) na transição DRAE²⁷. $\Delta_{ff'}$ é a separação em energia entre os estados ${}^4I_{13/2}$ e ${}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} , E_b é a energia de ativação da emissão de multifônons, E_{opt} é a energia de excitação do elétron da *dangling bond* para a banda de condução e E_{ac} é a energia de ativação do processo DRAE.

Neste modelo, a energia de captura de um elétron pelo defeito que excita o Er^{3+} não precisa ser ressonante. A energia em excesso é transmitida a vibrações locais da rede. A diferença na posição dos mínimos das curvas dos estados inicial e final é devida ao acoplamento elétron-fônon. A probabilidade de recombinação radiativa (1) é menor que a probabilidade de recombinação não radiativa (3) e que o processo DRAE (2).

A recombinação não radiativa por emissão de múltiplos fônons, que compete com o processo DRAE, é fortemente dependente da temperatura. O *temperature quenching* do Er^{3+} em a-Si:H foi atribuído ao aumento na taxa de recombinação não radiativa via D.B. pela emissão de multifônons.

ii) Kühne *et al.*²⁸ propuseram o *mecanismo de Förster*³⁰ na transferência ressonante da energia de recombinação dos pares e-h via D.B. para elétrons do estado $^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} . No mecanismo de Förster, a transferência de energia não radiativa é por interação dipolo-dipolo elétrico.

Enquanto o modelo DRAE assume transferência de energia quase ressonante através da recombinação na matriz amorfa, Kühne *et al.* propõem a excitação estritamente ressonante do Er^{3+} . Do potencial virtual intermediário da figura 5.2 vemos que a energia em excesso no processo DRAE pode ser transferida a vibrações locais da rede.

No processo de recombinação em a-Si:H os elétrons termalizam nos estados estendidos da banda de condução e os buracos nos estados estendidos da banda de valência. Elétrons e buracos perdem energia através dos mesmos processos. Vamos nos concentrar somente nos elétrons. Nos estados de cauda os elétrons experimentam vários processos distintos que competem entre si: (I) termalização por tunelamento assistido por fônons, (II) re-emissão à banda de condução (processo termicamente ativado), (III) recombinação com buracos na cauda da banda de valência ou (IV) recombinação via defeitos. A figura 5.3 mostra esquematicamente estes processos.

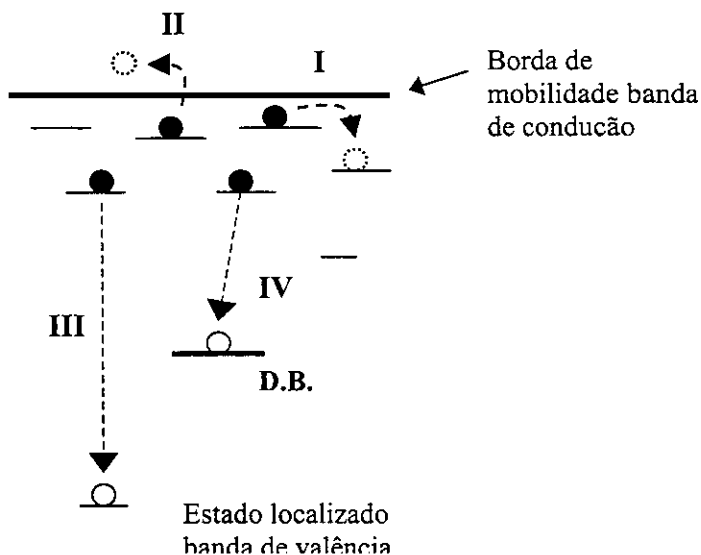


Fig. 5.3. Processos de relaxação de elétrons na cauda da banda de valência:

(I) Termalização, (II) Re-emissão, (III) Recombinação cauda-cauda e (IV) recombinação via defeitos.

A baixas temperaturas, imediatamente após a termalização dos elétrons nos estados estendidos da banda de condução, o tunelamento entre estados de cauda (I) é o mais provável de todos os processos. Isto ocorre devido à alta densidade de estados de cauda logo abaixo da borda de mobilidade da banda de condução. Na medida em que termaliza, o elétron vai ocupando estados mais e mais profundos. Portanto, a probabilidade de encontrar um estado para tunelar diminui. Assim, a probabilidade de recombinação torna-se relativamente grande. Em a-Si:H de boa qualidade ocorre recombinação radiativa com um buraco da cauda da banda de valência (III). Dessa forma, o espectro de PL reproduz a curva da densidade de portadores na cauda da banda de maior energia de Urbach (E_u)³¹. Em a-Si:H de alta densidade de D.B. (material de má qualidade eletrônica) o processo dominante é a recombinação radiativa a D.B. O a-Si:H têm alta densidade de D.B. ($\sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$). Com o aumento da temperatura, aumenta também a probabilidade de re-emissão dos elétrons à banda de condução (II). Neste caso é dominante a probabilidade do elétron propagando-se na banda de estados estendidos ser armadilhado e recombinar não radiativamente numa D.B.

Na figura 5.4 estão representados esquematicamente os estados do gap da matriz amorfa e as transições entre o estado fundamental $^4I_{15/2}$ e o primeiro estado excitado $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} . Segundo o modelo proposto por Kühne *et al.* o Er^{3+} pode ser excitado quando a energia de recombinação não radiativa envolvendo D.B. corresponde à energia da transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. A recombinação radiativa cauda-cauda é pouco provável pela alta densidade de defeitos $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-1}$. É importante ressaltar a importância da energia da densidade de elétrons de cauda no mecanismo de excitação. Quanto maior for a densidade de elétrons com uma energia tal que a recombinação a D.B. corresponda à energia média da transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, maior será a taxa de excitação do Er^{3+} .

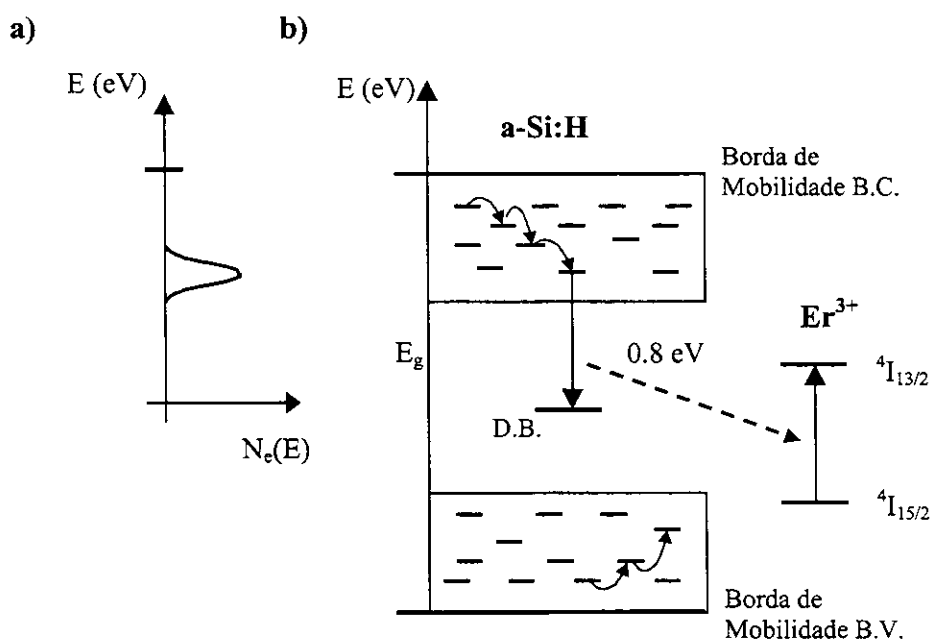


Fig. 5.4. a) Densidade de portadores dos estados de cauda da banda de condução²⁸ sob excitação óptica.

b) Transferência ressonante de energia de recombinação dos pares e-h no a-Si:H ao Er^{3+} .

5.2. Papel do Oxigênio

A vizinhança química do Er^{3+} em $\text{a-SiO}_x\text{:H}$, determinada por EXAFS, mostrou que o Er^{3+} é coordenado com oxigênio, formando complexos da forma²⁵ $[\text{ErO}_\delta]^{+3-2\delta}$ onde $\delta \leq 3$. O número de coordenação médio nas amostras crescidas com concentrações de oxigênio entre ~ 0.22 e ~ 5.5 at. % varia entre 2.0 ± 0.2 e 3.6 ± 0.4 .

O aumento na intensidade de PL do Er^{3+} em função da concentração de oxigênio não pode ser atribuída à vizinhança química do Er^{3+} . Na figura 4.5 está representada a dependência da intensidade de PL com a concentração de oxigênio. Enquanto a intensidade de PL apresenta um máximo a ~ 3.0 at. % de oxigênio o número de coordenação médio e a energia da PL aumentam continuamente com a concentração de oxigênio. A variação na eficiência da PL só pode, portanto, ser devida a um aumento na taxa de excitação.

O modelo DRAE assume transferência de energia quase ressonante através da recombinação na matriz amorfa. O modelo proposto por Kühne *et al.* assume a excitação estritamente ressonante do Er^{3+} . Os resultados experimentais da dependência da intensidade de PL com a concentração de oxigênio e com a temperatura podem ser interpretados usando o mecanismo de excitação proposto por Kuhne *et al.* modificado (figura 5.3).

A figura 4.5 representa a intensidade da PL em função da influência da concentração de oxigênio nos filmes. A intensidade de PL é máxima entre ~ 1.1 e ~ 3.0 at. % de oxigênio. Uma consequência da incorporação de oxigênio nas amostras é o alargamento das caudas das bandas de valência e de condução³², e conseqüente aumento da energia de Urbach. A mudança na densidade de estados de cauda desloca o pico da densidade de portadores sob excitação óptica para valores menores de energia.

Nosso modelo consiste em supor que nos filmes com baixas concentrações de oxigênio, a diferença em energia entre o pico da densidade de portadores e as D.B. é ligeiramente superior à energia necessária para a excitação do Er^{3+} . Com o aumento da concentração de oxigênio o pico da densidade de portadores diminui em energia aproximando-se cada vez mais da ressonância. O papel do oxigênio consiste em ajustar a posição do pico para a condição de ressonância. A intensidade de PL do Er^{3+} é aumentada quando o máximo da densidade de portadores coincide com a energia de excitação.

Kuhne *et al.* observaram que a transferência de energia ao Er^{3+} é menos eficiente em $\text{Si}_{0.71}\text{C}_{0.29}\text{H}$ que em a-Si:H . O *quenching* da PL com a incorporação de C em a-Si:H foi atribuído ao aumento do gap. Em nossas amostras preparadas com concentrações de oxigênio > 3.0 at. % a intensidade da PL diminui. As medidas de absorção na região do visível para estas amostras indicaram um aumento do gap E_{04} (tabela 4.2). Quando o gap

aumenta, o pico da densidade de portadores se desloca para maiores energias. Neste caso a energia de recombinação dos pares e-h na matriz amorfa envolvendo defeitos sai da condição de ressonância. A excitação do Er^{3+} é menos eficiente e a intensidade de PL diminui.

O mecanismo de excitação influencia a eficiência da PL do Er^{3+} em $\text{a-SiO}_x\text{:H(Er)}$. A dependência do *temperature quenching* da PL com a concentração de oxigênio pode estar relacionada também com o mecanismo de excitação. Na fig. 4.3. está representado o *temperature quenching* em nossas amostras. A partir de ~ 100 K a intensidade de PL diminui rapidamente. Em a-Si:H de boa qualidade a partir de ~ 100 K fotoluminescência intrínseca é fortemente suprimida. Os elétrons mais próximos em energia da borda da banda de condução são mais facilmente re-emitidos que elétrons em estados profundos. Isto provoca o deslocamento do pico da densidade de portadores para menores energias. A transição envolvendo D.B. sai da condição de ressonância e consequentemente o processo de excitação do Er^{3+} é suprimido.

Na figura 4.9 está representada a dependência do *temperature quenching* da PL com a concentração de oxigênio entre ~ 0.2 e ~ 5.5 at. %. O menor *temperature quenching* ocorre para uma concentração de ~ 3 at. %. Com o aumento da concentração de oxigênio o, pico da distribuição de portadores, da figura 5.4, se desloca para menores valores de energia, diminuindo o *temperature quenching*. Assim, quanto mais profunda a distribuição de portadores maior é a energia necessária para re-emitir elétrons até a banda de condução. Portanto é também menor a influência da temperatura na excitação do Er^{3+} . Com o aumento da concentração de oxigênio acima de 3.0 at. %, o gap E_{04} e a energia de Urbach aumentam. O aumento do gap causa o deslocamento do pico da densidade de portadores para energias maiores. No entanto o aumento da densidade de estados (aumento na cauda de Urbach) implica num aumento da probabilidade de ocupação de estados de cauda mais profundos dentro do gap (processo I da figura 5.3). Assim o resultado final do aumento tanto da cauda de Urbach como do gap, é a aproximação do pico da densidade de portadores à energia de ressonância. O pico da densidade de portadores fica suficientemente afastado do fundo da banda de condução para que o *temperature quenching* seja baixo, mas não suficientemente perto da energia de ressonância para seja omínimo.

5.3. Recombinação não Radiativa do Er^{3+}

No começo do capítulo vimos que o *quenching* da PL pode ser causado pela *redução da taxa de excitação* ou pelo *aumento da taxa de de-excitação não radiativa* do Er^{3+} . Aqui discutiremos a probabilidade desses mecanismos ocorrerem.

i) A probabilidade de relaxação não radiativa pela emissão de múltiplos fônons depende da separação entre os níveis inicial e final³³. Quanto maior for a separação entre esses níveis maior é o número de fônons requeridos pelo processo e portanto menos provável a emissão de múltiplos fônons. O número de fônons necessários na recombinação não radiativa é a razão entre a energia que separa os níveis inicial e final e a energia típica de um fônons da matriz. No Er^{3+} a energia entre os níveis $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$ é ~ 0.8 eV e a energia de um fônons no a-Si:H é de ~ 0.06 eV¹⁵. A transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ corresponde à emissão de ~ 16 fônons. O mecanismo de *quenching* da PL do Er^{3+} devido ao aumento na *taxa de de-excitação não radiativa pela emissão de múltiplos fônons* com a temperatura é provavelmente menos importante do que a supressão da excitação pela perda de ressonância.

ii) A transferência de energia ressonante na interação dipolo-dipolo torna pouco provável o processo inverso da excitação do Er^{3+} (*backtransfer*) em a-Si:H. Os estados de defeito num semiconductor amorfo podem estar ocupados por nenhum (D^+), um (D^0) ou dois elétrons (D^-). As energias dos estados do primeiro e do segundo elétron são as mesmas devido à interação repulsiva elétron-elétron.

A transferência de energia no processo inverso à excitação do Er^{3+} também ocorre por interação dipolo-dipolo. Como a energia de captura eletrônica que envolve um defeito neutro e um defeito carregado ($\text{D}^0 + e \rightarrow \text{D}^-$) é diferente à energia do processo inverso ($\text{D}^- \rightarrow \text{D}^0 + e$), a condição de ressonância no processo inverso não é satisfeita, tornando o processo pouco provável.

Conclusões

Neste trabalho foram feitas medidas de fotoluminescência (PL) do Er^{3+} em $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ em função da concentração de oxigênio e da temperatura. A intensidade de PL aumenta aproximadamente uma ordem de magnitude entre ~ 0.22 e ~ 1.1 at. % [O]. A intensidade de PL foi máxima entre ~ 1.1 e ~ 3.0 at. % [O]. Uma forte dependência da intensidade da PL com a temperatura (*temperature quenching*) foi observada em todas as amostras acima de 100 K. O *temperature quenching* depende da concentração de oxigênio e apresenta um mínimo em ~ 3 at. %.

O aumento da intensidade de PL do Er^{3+} pelo oxigênio em matrizes semicondutoras é um fato bem conhecido. Neste trabalho mostramos que uma das funções do oxigênio no $\text{a-SiO}_x\text{:H}(\text{Er})$ é otimizar a taxa de transferência da excitação da rede de a-Si:H para os íons Er^{3+} .

Esta otimização da taxa de excitação ocorre devido ao ajuste da energia da transição ressonante entre estados de cauda e D.B. que excita o Er^{3+} . Para baixas concentrações de oxigênio, a diferença em energia entre o pico da densidade de portadores e as D.B. é ligeiramente superior à energia necessária para a excitação do Er^{3+} . Na medida em que a inclinação da banda de condução aumenta com a concentração de oxigênio, o pico da densidade de portadores diminui em energia aproximando-se cada vez mais da ressonância. A intensidade de PL do Er^{3+} é aumentada quando o máximo da densidade de portadores coincide com a energia de excitação.

A diminuição da intensidade de PL e o aumento do *temperature quenching* nos filmes crescidos com altas concentrações de O_2 é devida tanto ao aumento do gap quanto ao aumento da energia de Urbach E_U .

Referências

-
- ¹ E. Desurvire *Erbium-Doped Fiber Amplifier – Principles and Applications*, (John Wiley & Sons, Inc. New York, 1994).
- ² J. Michael, 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 (1991).
- ³ M. S. Bresler, O. B. Gusev, V. Kh. Kudoyarova, A. N. Kuznetsov, P. E. Pak, E. I. Terukov, I. N. Yassievich and B. P. Zakharchenya, *Applied Physics Letter*, **67**, 3599 (1995).
- ⁴ A. R. Zanatta, L. A. Nunes and L. R. Tessler, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 511 (1997).
- ⁵ V. Kh Kudoyarova, A. N. Kuznetsov, E. I. Teruvov, O. B. Gusev, Yu. A. Kudryavtsev, B. Ya. Ber, G. M. Gusinskii, W. Fuhs, G. Weiser, and H. Kühne, *Semiconductors*, **32**, 1234 (1998).
- ⁶ G. N. Van der Hoven, Jung H. Shin, A. Polman, S. Lombardo and S. U. Campisano, *Journal of Applied Physics*, **78**, 2642 (1995).
- ⁷ T. Moeller, *The Chemistry of the Lantanides*, (Reinhold Publishing Co, New York, 1963) chap. 2.
- ⁸ R. Eisberg e R. Resnick *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*, (Editora Campus Ltda., Rio de Janeiro, 1979).
- ⁹ A. J. Freeman and R. E. Watson, *Phys. Rev.* **127**, 2058 (1962).
- ¹⁰ E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, (John Wiley & Sons, Inc. New York, 1998).
- ¹¹ J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, (Addison Wesley Publishing Company, Inc. Reading, 1994), p. 325.
- ¹² C. Cohen – Tannoudji, B. Diu, Franck Laloë, *Quantum Mechanics* vol. II, (Herman, Paris, 1977) c. A_{XIII}.
- ¹³ B. R. Judd, *Physical Review*, **127**, 750 (1962).
- ¹⁴ G. S. Ofelt, *J. Chem. Physics*, **37**, 511 (1962).
- ¹⁵ R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1991).
- ¹⁶ F. Wooten and D. Weaire, *Solid State Physics Adv. Res. Appl.* **40**, 1 (1987).
- ¹⁷ B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, (John Wiley & Sons, Inc. New York 1980).
- ¹⁸ A. R. Zanatta and I. Chambuleiron, *Brazilian Journal Physics*, **24**, 439 (1994).
- ¹⁹ R. Swanepoel, *J. Phys. E*, **16**, 1214 (1983).
- ²⁰ J. R. Reitz, *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*, (Editora Campus, Rio de Janeiro 1980), p. 387.

-
- ²¹W.K Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, (Academic Press Inc., New York, 1978).
- ²²<http://www.genplot.com>
- ²³J. H. Shin, R. Serna, G.N. van der Hoven and A. Polman, W. G. J. H. M. van Sark and A. M. Vredenberg, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 997 (1995).
- ²⁴E. Desurvirie and J. R. Simpson, *Optics Letters*, **15**, 547 (1990).
- ²⁵C. Piamonteze, A.C. Iñiguez, L.R. Tessler, M.C. Martinz Alves and H.Tolentino, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4652 (1998).
- ²⁶A. Polman, *Appl. Phys. Rev.* **82**, 1 (1997).
- ²⁷W. Fuhs, I. Ulber, and G. Weiser, *Phys. Rev. B*, **56**, 9545 (1997).
- ²⁸H. Kühne and G. Weiser, E. I. Terukov, A. N. Kusnetsov and V. Kh. Kudoyarova, *J. Appl. Phys.*, **86**, 896 (1999).
- ²⁹I. N. Yasievich, M. S. Bresler and O. Gusev, *J. Phys.: Cond. Matter*, **9**, 9415 (1997).
- ³⁰T. Förster, *Discussion Faraday Society*, **27**, 7 (1959).
- ³¹D. J. Dunstan and F. Boulitrop, *Phys. Rev. B*, **30**, 5945 (1984).
- ³²C. E. Michelson, A. V. Gelatos, J. D. Cohen and J. P. Harbison, *Phys. Rev. B*, **35**, 4141 (1986).
- ³³C. B. Layne, W. H. Lowdermilk and M. J. Weber, *Phys. Rev. B*, **16**, 10 (1976).