

PROPRIEDADES ÓPTICAS E VIBRACIONAIS DE LIGAS  
AMORFAS  $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ : VARIÇÃO COM A COMPOSIÇÃO  
E INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO

MAURICIO PEREIRA CANTO

Este exemplar corresponde à redação  
final da Tese defendida pelo alu-  
no Mauricio Pereira Canto e apro-  
vado pela Comissão julgadora,  
Campinas 4 de Maio Orientador: Jorge Ivan Cisneros  
de 1989.



Tese apresentada no Instituto de Física  
Gleb Wataghin, UNICAMP, para obtenção  
do título de Mestre em Física.

Abril de 1989

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

Para Isa, Mariana e André

## AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas contribuíram, direta ou indiretamente, com o trabalho ora apresentado. A elas gostaria de agradecer:

ao Prof. Cisneros, pela dedicação e amizade e, principalmente, pelo prazer que ele sente em ser professor;

ao Humberto, ao Francisco e ao Angel pelas valiosas discussões e pela ajuda;

ao Prof. G. Zampieri, pelas medidas de fotoemissão e pela interpretação das mesmas;

ao Prof. Paulo V. Santos, pelas sugestões para a redação final da tese;

aos Profs. Ivan Chambouleyron e Fernando Alvarez, pela sua experiência;

ao técnico Carlos Piacenti, pelos trabalhos de oficina;

aos Profs. Ana Regina Blak, do IFUSP, e Marco Aurélio de Paoli, do IQ-UNICAMP, pela cessão dos espectrofotômetros;

à técnica Maria Luiza, pela solicitude em operar o espectrofotômetro do IQ-UNICAMP;

ao Prof. Bernardo Laks, Coordenador dos Cursos de Pós-Graduação, pela compreensão e pelo apoio;

à Márcia e à Suzelein, pelos diversos serviços de secretaria;

ao Márcio Calixto, pelas histórias;

às famílias Cantão e Ikeda, cuja presença e ajuda foram fundamentais;

aos órgãos CNPq, Finep, FAP e CESP, pelo suporte financeiro.

A todos muito obrigado.

## RESUMO

A liga amorfa silício-nitrogênio-hidrogênio foi preparada na forma de filmes finos pelo processo de Pulverização Catódica Reativa de Rádio Frequência. A cada deposição mudaram-se as condições de preparação, visando obter amostras com diferentes composições: a razão entre o conteúdo atômico de nitrogênio e o de silício, nos filmes, variou entre 0 e ~2.

Através de espectroscopia óptica de transmissão nas faixas do visível-ultravioleta próximo (0.5 a 6.7 eV) e infravermelho (0.05 a 0.5 eV) foram determinados o coeficiente de absorção, índice de refração, espessura, gap óptico e densidades de ligações. A partir destas últimas pudemos estimar a composição das amostras e confrontá-la com resultados de fotoemissão.

Observamos que o gap óptico aumenta com o conteúdo de nitrogênio; os valores encontrados para o gap variaram entre 1.9 e 5.3 eV. Uma transição brusca semiconductor-isolante ocorre a uma certa composição, devido a perda de conectividade entre os átomos de silício. Com o tratamento térmico verificamos que o hidrogênio evolui das amostras, levando a uma diminuição do gap e contração dos filmes.

Dois parâmetros de desordem foram analisados, em função da composição e da temperatura de recozimento. Os parâmetros apresentaram comportamento diverso, revelando que a desordem se manifesta sob diferentes aspectos, no material estudado.

## ABSTRACT

The silicon-nitrogen-hydrogen amorphous alloy was prepared as thin films by the Reactive Radio-Frequency Sputtering process. The preparation conditions were changed to obtain samples with different compositions: the nitrogen to silicon atomic content ratio in the films varied between 0 and ~2.

By means of optical transmission spectroscopy in visible-near ultraviolet and infrared ranges we determined the absorption coefficient, refractive index, thickness, optical gap and bond densities. The bond densities allowed us to estimate the composition of the samples, which was compared with photoemission results.

It has been observed that the optical gap increases with the nitrogen content; the values for the gap varied between 1.0 and 5.3 eV. An abrupt semiconductor-insulator transition takes place at a certain composition, due to the loss of silicon atoms connectivity. We verified that the hydrogen evolution from samples during annealing decreases the optical gap and contracts the films.

Two disorder parameters were analysed, as function of composition and annealing temperature. The parameters showed diverse behaviors, revealing that disorder manifests in different ways in this material.

## ÍNDICE

I - INTRODUÇÃO.....	1
II - PARÂMETROS ÓPTICOS - TEORIA GERAL.....	8
II.1 - A Função Dielétrica.....	8
II.1.a - Interação da Luz com o Meio	
II.1.b - O Oscilador de Lorentz	
II.1.c - Relações de Kramers-Kronig	
II.1.d - Função Dielétrica e Densidade de Estados	
II.2 - Definição de Parâmetros.....	16
II.2.a - Modelo de Wemple-DiDomenico	
II.2.b - Modelo de Tauc	
II.2.c - Interpretação da Curva $\alpha(E)$	
II.3 - Absorção no IV: Modos de Vibração.....	21
II.3.a - Natureza da Vibração Atômica	
II.3.b - Os Modos de Vibração	
II.3.c - Análise Quantitativa do Espectro IV	
III - PARTE EXPERIMENTAL.....	26
III.1 - Preparação das Amostras.....	26
III.1.a - Método Utilizado	
III.1.b - Parâmetros de Deposição	
III.2 - Tratamento Térmico.....	31
III.3 - Medidas de Transmissão.....	31

IV - RESULTADOS.....	38
IV.1 - Amostras Antes do Tratamento Térmico.....	38
IV.1.a - Transmissão na Região do Visível-UV	
IV.1.b - Transmissão na Região do Infravermelho	
IV.1.c - Fotoemissão	
IV.2 - Amostras Depois do Tratamento Térmico.....	50
IV.2.a - Transmissão na Região do Visível-UV	
IV.2.b - Transmissão na Região do Infravermelho	
V - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	62
V.1 - Estrutura Local do $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ .....	62
V.2 - Propriedades Eletrônicas do $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ .....	73
V.2.a - Gap Óptico e índice de Refração	
V.2.b - Parâmetros de Desordem	
VI - CONCLUSÕES.....	86
APÊNDICE - Determinação do Coeficiente de Absorção.....	90
REFERÊNCIAS.....	94

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

Sólidos amorfos, também chamados não-cristalinos ou vítreos, são materiais importantes do ponto de vista tecnológico, e substituem os cristais às vezes com grande vantagem. Metais amorfos, por exemplo, produzidos na forma de fitas [1] possuem resistência mecânica maior que os equivalentes cristalinos. Dispositivos de filmes finos de semicondutores amorfos podem ser fabricados em grandes áreas, o que é vantajoso para fotocopiadoras e células solares. No caso das últimas, a espessura requerida é normalmente bem menor que para células cristalinas. Além disso o custo de produção de um dispositivo de semicondutor amorfo é baixo, o que compensa a qualidade usualmente inferior à dos dispositivos cristalinos.

Os sólidos amorfos diferem dos sólidos cristalinos pela ausência de periodicidade na rede. Experimentalmente observamos se uma amostra é ou não amorfa através de difração de raios-X: se surgirem picos no espectro de difração então existem planos de Bragg e, portanto, a rede é periódica. Experimentos com raios-X permitem a determinação da função de distribuição radial (FDR), tanto para cristais quanto para amorfos; esta função nada mais é que a distribuição, em torno de um átomo, dos seus vizinhos, ou seja, o número de vizinhos e a sua distância daquele mesmo átomo.

Uma comparação da FDR do germânio cristalino (c-Ge) e amorfo (a-Ge) é dada na figura I.1. Diferenças entre c-Ge e a-Ge

começam a surgir já na posição relativa dos segundos vizinhos. No caso do amorfo os picos correspondentes aos vizinhos mais afastados não são mais definidos. A conclusão é que tanto no amorfo quanto no cristal a ordem de curto alcance é mantida, isto é, número de coordenação, comprimento e ângulo das ligações são os mesmos, com pequenas flutuações no amorfo. Estas flutuações, principalmente no ângulo de ligação, provocam a perda da ordem de longo alcance (periodicidade) no sólido amorfo.

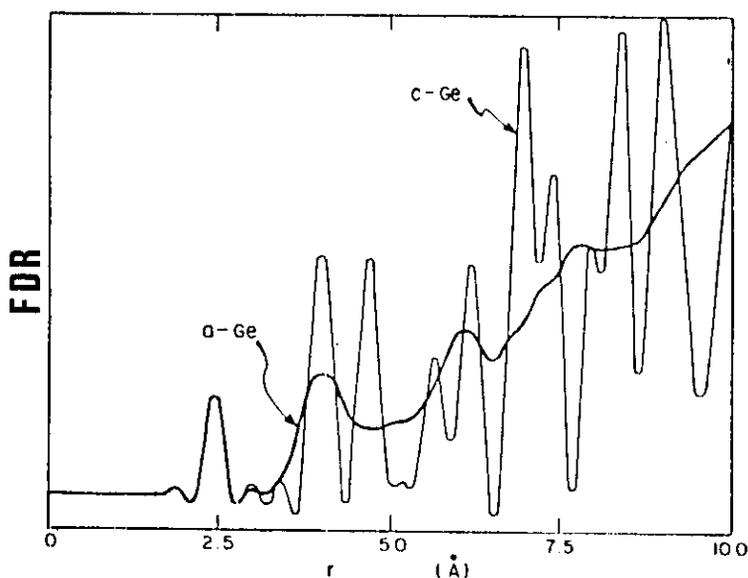


fig. I.1-Função de distribuição radial do germânio cristalino (c-Ge) e amorfo (a-Ge). Em ambos, os primeiros e os segundos vizinhos estão à mesma distância, indicando que a ordem de curto alcance é mantida [2].

A figura I.2 mostra a refletância  $R$  do germânio nas fases sólida (cristal e amorfo) e líquida. Vemos que a ordem de curto alcance é muito mais importante para as propriedades do material que a de longo alcance: o germânio líquido (número de coordenação  $z=8$ ) se comporta como um metal enquanto o germânio sólido ( $z=4$ ), cristalino ou amorfo, é sempre semiconductor. A ordem de longo alcance determina a existência dos picos na refletância do c-Ge, que são devidos às singularidades de Van Hove na densidade de estados eletrônicos. Estas singularidades não são observadas no

a-Ge. As curvas para o germânio sólido têm, entretanto, comportamento global parecido: ambas têm um máximo de refletividade na mesma energia ( $E \sim 5\text{eV}$ ) e se aproximam para energias muito pequenas ou muito grandes.

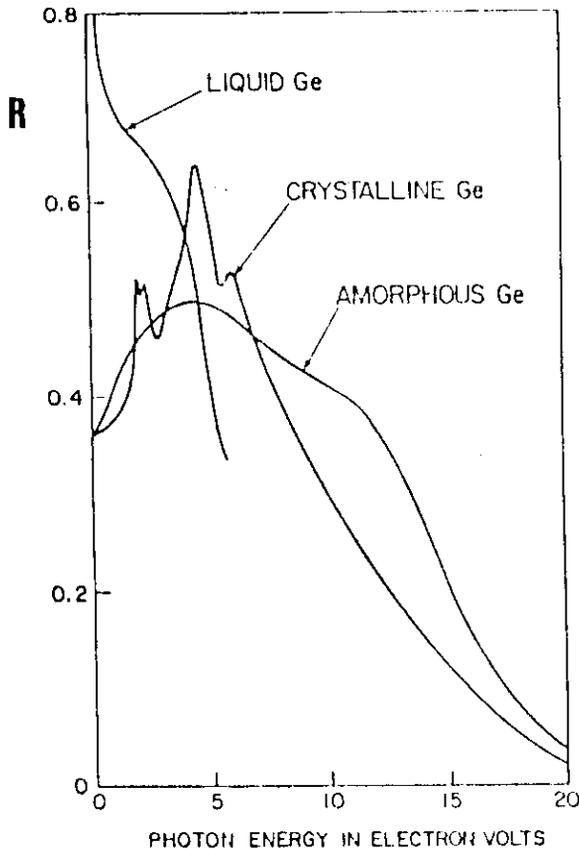


fig. 1.2-Refletância do germânio nas fases líquida, cristalina e amorfa. A maior diferença ocorre entre o germânio sólido e líquido [2].

Existem vários processos de fabricação de semicondutores amorfos, entre eles destacamos: evaporação, pulverização catódica, descarga luminescente, deposição pirolítica e deposição por vapor químico; todos estes métodos de deposição produzem materiais amorfos na forma de filmes finos. Metais amorfos podem ser produzidos a partir da fase líquida (melting), se esta for resfriada rapidamente ao entrar em contato com um cilindro de cobre girando em alta rotação. O princípio deste processo de preparação é a solidificação ultra-rápida. Para a formação do

crystal é necessário que na interface sólido/líquido os átomos da fase sólida consigam transmitir o ordenamento da rede para a fase líquida. Isto demanda um certo tempo, que varia conforme o material, temperatura e pressão. No caso dos filmes finos acima citados o princípio é basicamente o mesmo, pois o material é formado por solidificação ultra-rápida a partir da fase vapor.

Termodinamicamente um material amorfo possui maior energia interna que a sua contraparte cristalina. Este acréscimo se dá na forma de acúmulo de tensões internas ocasionadas pelas flutuações no ângulo e no comprimento das ligações. Por este motivo costuma-se dizer que os materiais amorfos são metaestáveis. Isto não quer dizer que com o tempo eles se tornarão cristalinos, pois existe uma barreira de energia entre as fases cristalina e amorfa [3] como mostra a figura I.3. Por exemplo, para a cristalização de um filme de a-Si é necessário aquecê-lo a até aproximadamente 700°C.

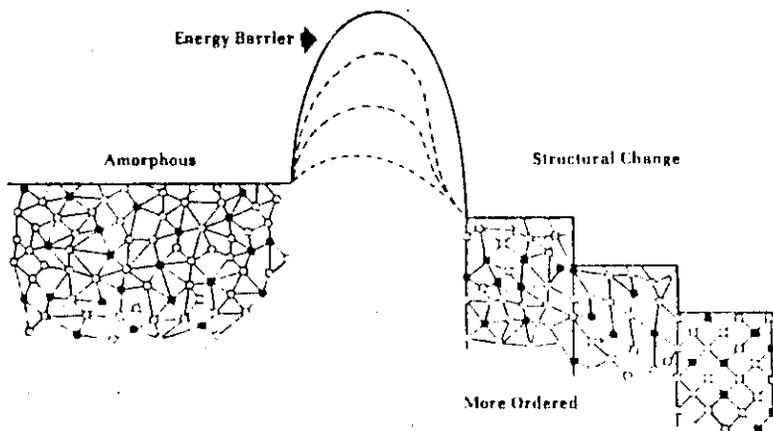


fig. I.3-Maior ordenamento implica em menor energia interna, porém para que ocorra a transição desordenado→mais ordenado é necessário vencer uma barreira de energia [3].

Neste trabalho estudamos as propriedades ópticas e vibracionais de ligas amorfos de silício, nitrogênio e hidrogênio, designadas por  $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ . É comum usar-se o termo nitreto de

silício amorfo hidrogenado para designar esta liga, embora nitreto de silício seja o nome do material cristalino e estequiométrico  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Nossas amostras foram depositadas por pulverização catódica. Quando for necessário diferenciar filmes de um mesmo material obtido por diferentes técnicas a designação do material é precedida da abreviatura do método de deposição; por exemplo, denotamos o silício amorfo hidrogenado produzido por pulverização catódica (*sputtering*) por SP-Si:H e aquele depositado por descarga luminescente (*glow discharge*) por GD-Si:H.

A importância das ligas amorfas de silício e nitrogênio reside na estabilidade química e térmica, sendo portanto materiais muito úteis para a microeletrônica. Entre suas utilidades citamos [4]: máscaras de difusão, camadas passivadoras ou isolantes, dielétrico para capacitores e dispositivos de memória, dispositivos fotodetetores, etc.

A introdução do hidrogênio tem a finalidade de passivar ligações pendentes e assim melhorar as características eletrônicas do material. Esta melhora pode ser compreendida se tomarmos o caso do a-Si. Enquanto este material era produzido por evaporação ou pulverização catódica verificou-se ser impossível dopá-lo [5], pois a densidade de estados localizados entre as bandas de condução (BC) e valência (BV) era muito grande. Isto se devia à alta densidade de ligações pendentes no material. Quando Spear e LeComber [6] tentaram obter filmes de silício amorfo dopado usaram o método de descarga luminescente em atmosfera de silano ( $\text{SiH}_4$ ) e fosfina ( $\text{PH}_3$ ) ou silano e diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) e obtiveram materiais fotocondutores com dopagem tipo n e p, respectivamente. A explicação deste sucesso é que o hidrogênio presente na câmara de

deposição foi incorporado ao material, passivando ligações pendentes.

As ligações pendentes originam estados eletrônicos localizados no centro da banda proibida; quando estas ligações são passivadas os estados localizados são transferidos para as bandas de estados estendidos. Desta forma a incorporação de hidrogênio no silício amorfo cria uma banda proibida com densidade de estados bem menor ( $10^{16}$  a  $10^{17}$   $\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$  [7]) que nas bandas.

O  $\text{a-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$  pode substituir o  $\text{a-Si}_3\text{N}_4$  em algumas aplicações citadas, além de ser útil na fabricação de células solares [8]. A banda proibida pode variar desde 1.7 eV, para o  $\text{a-Si:H}$ , até mais de 5 eV, apenas aumentando a concentração de nitrogênio, o que torna o material muito interessante.

O objetivo deste trabalho é estudar a liga de  $\text{a-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ , depositada por pulverização catódica, através de espectroscopia óptica de transmissão nas faixas do Visível e Ultravioleta -UV- (0.8 a 6.7 eV) e Infravermelho -IV- (0.08 a 0.8 eV). Usando método desenvolvido no nosso grupo (descrito no Apêndice) obtivemos os parâmetros ópticos das amostras: espessura do filme, índice de refração e coeficiente de absorção. A partir dos espectros na faixa do visível determinamos as propriedades opto-eletrônicas, como o gap óptico. As propriedades estruturais, isto é, a composição e coordenação dos átomos, foram obtidas dos espectros IV e de resultados preliminares de fotoemissão (XPS- X-Ray Photoemission Spectroscopy).

Foram depositadas amostras com diferentes composições, algumas semicondutoras e outras isolantes, e as propriedades opto-eletrônicas foram interpretadas em função da composição. O papel

do hidrogênio foi avaliado a partir do tratamento térmico, pois com a temperatura uma certa quantidade daquele elemento deixa a amostra (evolução).

A apresentação deste trabalho está dividida em seis capítulos. O capítulo II contém uma pequena introdução teórica das propriedades analisadas. No capítulo III descrevemos os métodos de preparação e de tratamento térmico das amostras e as técnicas de medida utilizadas. Os resultados obtidos são apresentados no capítulo IV e discutidos no capítulo V. As conclusões finais estão no capítulo VI.

Três outros trabalhos sobre nitreto de silício amorfo hidrogenado, apresentados também como Teses de Mestrado, foram produzidos no IFGW: o primeiro discutiu as propriedades vibracionais e densidade de fônons a partir de uma análise teórica (Rede de Bethe) [9]; o segundo, experimental, investigou as propriedades ópticas em função da composição [10]; o terceiro, também experimental, analisou as propriedades de transporte (fotocondutividade) do material [11]. O trabalho ora apresentado se soma aos outros três e pretende completá-los com a análise da influência de tratamentos térmicos sobre o nitreto de silício amorfo hidrogenado.

## CAPÍTULO II

### PARÂMETROS ÓPTICOS – TEORIA GERAL

A finalidade deste capítulo é definir os conceitos, grandezas físicas e parâmetros que foram estudados ou que serviram de ferramenta para o estudo realizado. Os temas tratados neste capítulo são a função dielétrica (do ponto de vista do Eletromagnetismo e da Física do Estado Sólido), parâmetros ópticos encontrados na literatura e vibrações atômicas localizadas. Não procuramos apresentar uma explanação profunda, apenas buscamos estabelecer a base teórica do trabalho ora apresentado, procurando evitar repetições desnecessárias nos capítulos seguintes.

#### II.1- A Função Dielétrica

Esta seção é baseada no livro de F. Wooten *Optical Properties of Solids* [12].

##### II.1.a- Interação da Luz com o Meio

Partimos diretamente da equação de onda para uma onda plana propagando num meio absorvente:

$$(1) \quad \nabla^2 E = \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial E}{\partial t}$$

Esta equação deriva das equações de Maxwell quando aplicadas a um meio não magnético e isotrópico, livre de fontes externas de carga.  $\sigma$  é chamada de condutividade óptica, por estar relacionada com a absorção de energia devida a transições eletrônicas induzidas pela absorção de fótons. Substituímos na equação (1) o vetor campo elétrico por  $E = E_0 \exp i(\hat{q} \cdot r - \omega t)$ , onde o vetor de onda complexo  $\hat{q}$  é perpendicular a E, e obtemos:

$$\hat{q}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left[ \epsilon + i \frac{4\pi\sigma}{\omega} \right]$$

Definindo-se a função dielétrica complexa  $\hat{\epsilon} = \hat{n}^2 = (n+ik)^2$  tal que  $\hat{q} = \frac{\omega}{c} \hat{n}$  ( $\hat{n}$  é o índice de refração complexo e vetorial) temos:

$$\begin{aligned} \hat{\epsilon} &= \epsilon_1 + i\epsilon_2 = n^2 - k^2 + i2nk \\ &= \epsilon + i \frac{4\pi\sigma}{\omega} \end{aligned}$$

ou seja:  $\epsilon_1 = \epsilon = n^2 - k^2$  e  $\epsilon_2 = \frac{4\pi\sigma}{\omega} = 2nk$ , onde  $n$  é o índice de refração e  $k$  o coeficiente extinção. O campo elétrico é reescrito em termos do índice de refração:

$$E = E_0 \exp \left[ -\frac{\omega}{c} k \cdot r \right] \exp \left[ -i \left( \frac{\omega}{c} n \cdot r - \omega t \right) \right]$$

O coeficiente de absorção  $\alpha$  é definido pelo decaimento exponencial da intensidade conforme a luz penetra no meio:

$$\alpha = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dh}$$

onde  $h$  é a profundidade de penetração da luz e a intensidade  $I$  é proporcional ao quadrado da amplitude da onda. Para uma onda incidente normal à superfície a derivada em relação à profundidade  $h$  acaba por fornecer:

$$(2) \quad \alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} = \frac{\omega \epsilon_2}{nc}$$

onde  $\lambda$  é o comprimento da onda no vácuo. Assim vemos que as grandezas relacionadas com absorção são  $\alpha$ ,  $k$  e  $\epsilon_2$ .

### II.1.b- O Oscilador de Lorentz

O oscilador de Lorentz descreve um elétron fortemente ligado a um núcleo; assim o modelo é adequado a sólidos semicondutores e isolantes. O modelo é eminentemente clássico, porém funciona de modo bastante razoável. A contraparte quântica, válida quando se consideram apenas as transições diretas, mostra um resultado parecido com o modelo clássico; basta comparar as equações 3.13 e 3.68 da ref. 12, que expressam, respectivamente, a função dielétrica no modelo de Lorentz e na análise quântica. Deve-se ressaltar também que o modelo de Lorentz despreza a variação espacial do campo elétrico, pois o movimento dos elétrons em torno dos átomos se dá numa região bem menor que o comprimento de onda da radiação ultravioleta. A equação de movimento é:

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} + m\gamma \frac{dr}{dt} + m\omega^2 r = -eE$$

$m$  e  $e$  são a massa e a carga eletrônicas. O segundo termo do lado

esquerdo é a força viscosa que no sólido se refere a espalhamento dos elétrons. O terceiro termo é a força restauradora e o termo  $-eE$  é a força elétrica atuando sobre o elétron e causando o movimento.  $E$  é o campo local, o qual é realmente sentido pelo elétron. Tomaremos a dependência temporal de  $E$  como sendo  $e^{-i\omega t}$ .

A solução da equação (1) é:

$$\hat{r}(\omega) = - \frac{e}{m} \frac{E}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega}$$

Antes de prosseguir definimos as seguintes grandezas:

$p = -er$ , onde  $p$  é o dipolo elétrico;

$P = Np = N\alpha(\omega)E$ ,  $\alpha(\omega)$  é a polarizabilidade elétrica e  $N$  é a densidade de elétrons de valência;

$\epsilon = 1 + 4\pi N\alpha$ .

Usando as três grandezas definidas acima chegamos em:

$$(3.a) \quad \epsilon_1 = n^2 - k^2 = 1 + \frac{4\pi Ne}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2}$$

$$(3.b) \quad \epsilon_2 = 2nk = \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2}$$

A dependência de  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$  com a energia é dada na figura II.1. Como indica a equação (2)  $\epsilon_2$  está associado com a absorção da radiação. Fora da região de absorção a dispersão de  $\epsilon_1$  é normal, ou seja,  $\epsilon_1$  cresce com  $\omega$  enquanto na região de máxima absorção  $\epsilon_1$  diminui com a energia, fenômeno que chamamos de dispersão anômala.

A figura II.1 mostra apenas a contribuição da polarizabilidade eletrônica para a função dielétrica. Entretanto o modelo de Lorentz descreve também as vibrações iônicas da rede. Neste caso os picos de absorção se encontram na faixa do infravermelho, devido à maior inércia dos íons. Além disso a função dielétrica varia com o inverso da massa (equações (3)) e, portanto, a contribuição iônica é menor.

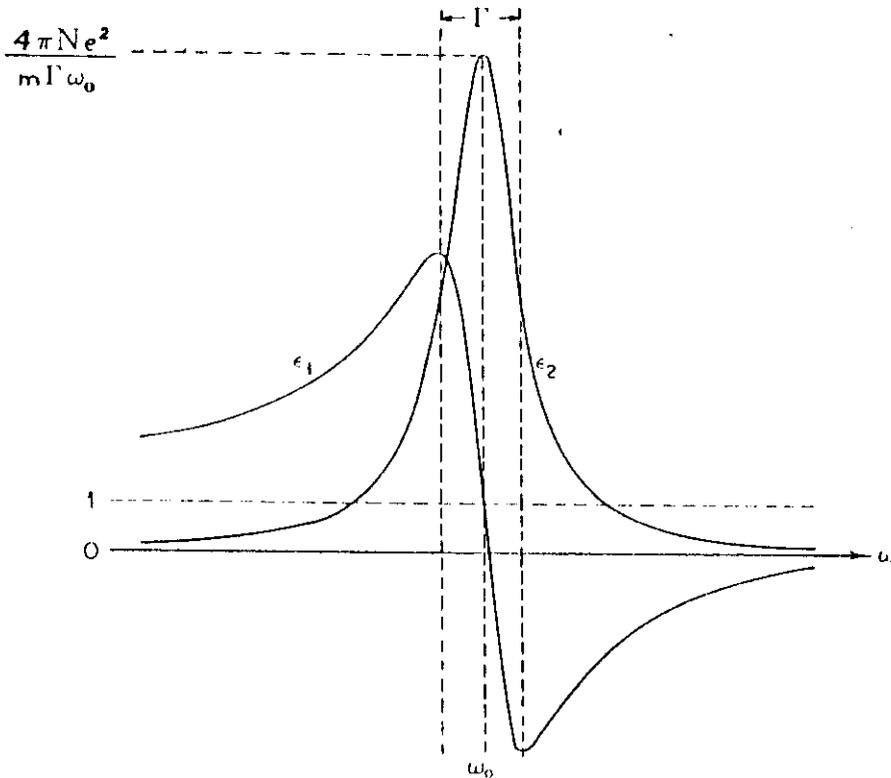


fig. II.1-Partes real ( $\epsilon_1$ ) e imaginária ( $\epsilon_2$ ) da função dielétrica em função da energia.  $\omega_0$  é a frequência de ressonância.

### II.1.c- Relações de Kramers-Kronig

Relações de dispersão relacionam um processo de dispersão

com um processo de absorção, por exemplo o índice de refração com o coeficiente de extinção. As relações de Kramers-Kronig são por definição relações de dispersão, quando a resposta do meio a um estímulo externo é linear.

Começamos por definir a resposta  $X(t)$  de um sistema no instante  $t$  quando submetido a um estímulo externo  $f(t)$ :

$$(4) \quad X(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t-t') f(t') dt'$$

onde  $G(t-t')$  é a função resposta do sistema. Além de ser uma propriedade intrínseca do sistema  $G(t-t')$  deve satisfazer o requisito da causalidade, ou seja, a resposta do sistema só pode ocorrer após a aplicação do estímulo. Isto implica em que:

$$(5) \quad G(t-t') \equiv 0, \quad t < t'$$

Fazendo a transformada de Fourier da equação (4) obtemos  $X(\hat{\omega}) = G(\hat{\omega}) f(\hat{\omega})$ , onde permitimos que a frequência seja complexa, de modo que a transformada de Fourier da função resposta  $G(\omega)$  seja escrita da seguinte forma:

$$G(\hat{\omega}) = \int G(t-t') \exp[i\omega_1(t-t')] \exp[-\omega_2(t-t')] dt$$

onde  $\hat{\omega} = \omega_1 + i\omega_2$ . Esta integral deve ser calculada para  $(t-t') > 0$ , pelo argumento da causalidade (equação (5)), e portanto a segunda exponencial só é limitada se  $\omega_2 > 0$ . Usando o teorema de Cauchy com  $\omega$  no eixo real, finalmente chegamos em:

$$\operatorname{Re} G(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Im} G(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

$$\operatorname{Im} G(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Re} G(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

Quando um campo elétrico (estímulo) é aplicado sobre um sistema este apresenta uma polarização macroscópica  $P$  (resposta) que como já vimos é dada por  $P = N\hat{\alpha}(\omega)E$  onde  $\hat{\alpha}(\omega)$  é a polarizabilidade elétrica e corresponde à função resposta. Como a função dielétrica é  $\hat{\epsilon} = 1 + 4\pi N\hat{\alpha}$ , onde  $\hat{\alpha}$  é linear e causal, as relações de Kramers-Kronig que nos interessam são:

$$(8.a) \quad \epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

$$(8.b) \quad \epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{[\epsilon_1(\omega') - 1]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

As mesmas relações valem para o índice de refração e o coeficiente de extinção: neste caso deve-se substituir nas equações acima  $\epsilon_1$  por  $n$  e  $\epsilon_2$  por  $k$ .

#### II.1.d- Função Dielétrica e Densidade de Estados

Nesta seção a função dielétrica é analisada do ponto de vista quântico, em contraposição com a visão clássica do modelo de Lorentz.

Vamos considerar um cristal cujas bandas de valência e condução (às quais nos referiremos por BV e BC respectivamente) têm a forma parabólica:  $E^2 \propto k^2$ , onde  $k$  é o vetor de onda do elétron. Sobre este cristal incide luz, descrita pelo potencial vetorial  $A = a_0 A(r,t) = a_0 A(q,\omega)$ , onde  $q$  é o vetor de onda,  $\omega$  a frequência do fóton e  $a_0$  é o vetor unitário de polarização.  $q$  é muito pequeno de modo que consideraremos apenas as transições onde  $k_{\text{inicial}} = k_{\text{final}}$ , o que equivale dizer transições diretas. Após vários cálculos (todos mostrados no capítulo 5 da ref. 12) chegamos em:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2}{\pi m^2 \omega^2} \int dk |a_0 \cdot p_{if}|^2 \delta(E_{if} - \hbar\omega)$$

$p_{if}$  é o elemento de matriz do operador momento  $p$ ,  $i$  e  $f$  indicam os estados inicial e final e  $a_0$  é o vetor de polarização unitário.

Supondo que o termo  $|a_0 \cdot p_{if}|^2$  não depende de  $k$  obtemos:

$$(7) \quad \epsilon_2(\omega) = 8(\pi e/m\omega)^2 |a_0 \cdot p_{vc}|^2 J_{vc}(\omega)$$

onde  $J_{vc}$  é a densidade conjunta de estados, que representa o número de estados entre os quais ocorrem transições diretas para fótons com energia entre  $\omega$  e  $\omega+d\omega$ .  $|a_0 \cdot p_{if}|^2$  pode ser tirado da integral, pois a dependência da densidade de estados em  $k$  é bem mais forte. Este resultado será útil na próxima seção quando mostraremos um modelo para a absorção nos materiais amorfos.

## II.2- Definição de Parâmetros

### II.2.a- Modelo de Wemple-DiDomenico

Este modelo, descrito na ref. 13, utiliza a teoria de perturbação dependente no tempo e a aproximação do oscilador único para chegar em:

$$(8) \quad [n(E)^2 - 1]^{-1} = \frac{E_M}{E_M} - \frac{E^2}{E_M E_D}$$

$E_M$  e  $E_D$  são definidos através dos momentos  $M_r$  do espectro de  $\epsilon_2$ , dados por  $M_r = (2/\pi) \int_0^{\infty} E^r \epsilon_2(E) dE$ :

$$E_M^2 = M_{-1} / M_{-3} \quad \text{e} \quad E_D^2 = M_{-1}^3 / M_{-3}$$

$E_M$  é a energia do oscilador e fornece uma medida do "gap médio", ou seja, a distância em energia entre as bandas BV e BC. Já  $E_D$  é a energia de dispersão, relacionada com a intensidade das transições interbandas. A equação (8) é usada para extrapolar valores do índice na região de alta absorção, onde o espectro de transmissão não permite sua determinação (v. Apêndice).

### II.2.b- Modelo de Tauc

Existem vários modelos teóricos que procuram explicar a interação entre radiação eletromagnética e sólidos amorfos [14,15]; um deles foi proposto por J. Tauc [16] e é

particularmente útil para nós por definir um parâmetro que é o gap óptico. Tauc parte das funções de onda de Bloch no cristal  $|\psi_k\rangle$  e  $|\psi_{k'}\rangle$ , respectivamente para as bandas BV e BC, e considera o amorfo como uma perturbação do cristal descrito pelas funções de onda  $|\psi_{\underline{x}}\rangle_{\alpha}$  e  $|\psi_{\underline{x}}\rangle_{\alpha}$ , as quais são combinações lineares das funções de onda do cristal. Uma vez que no amorfo só a energia se conserva, já que pela falta de periodicidade  $\underline{x}$  não é um bom número quântico, Tauc usa a aproximação de um elétron e a teoria das transições diretas (seção II.1.d), para chegar em:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{cte}{B_0} |P_{VC}|^2 \int dE g'_0(E) g_V(\hbar\omega - E)$$

$|P_{VC}|^2$  é o mesmo elemento de matriz definido em II.1.d, que o autor assume constante em energia. Em seguida Tauc assume que a densidade de estados é parabólica sobre BV e BC, o que faz com que  $\epsilon_2(\omega)$  seja dado por:

$$(9) \quad E\sqrt{\epsilon_2(\omega)} = \gamma(E - E_{OPT})$$

onde  $E_{OPT}$  é chamado de gap óptico. Tauc encontrou  $\gamma = 6.8$  para o germânio amorfo [16.b]. Usando os valores de  $|P_{VC}|^2$ ,  $g_V$  e  $g'_0$  do cristal e  $\gamma$  determinado para a-Ge o autor estimou a constante  $B_0$  como sendo  $\sim 0.04\%$  do volume  $B$  da primeira zona de Brillouin. A interpretação de Tauc é que  $B_0$  é o volume na rede recíproca que contém os vetores  $k$ , cujas combinações lineares geram as funções de onda no amorfo. Pelo princípio da incerteza temos que  $B_0 V \approx (2\pi)^3$ , ou seja, estas funções de onda estão localizadas no volume  $V$  do espaço real, que para o germânio amorfo é da ordem da

$10^{-19} \text{ cm}^{-3}$  e contém cerca de 5000 átomos [16.b]).

$E_{\text{OPT}}$  não é uma grandeza física como  $E_g$ , para o cristal, pois não há banda proibida no amorfo, apenas uma região onde a densidade de estados é bem menor. No entanto é um parâmetro muito útil quando tomamos valores relativos, isto é, quando o usamos para comparar amostras diferentes ou a mesma amostra sob diferentes tratamentos. Neste sentido, qualquer definição de um gap óptico é válida, porém a definição de Tauc foi escolhida por ter mais significado físico.

### II.2.c- Interpretação da Curva $\alpha(E)$

Na figura II.2 apresentamos uma curva típica de  $\alpha(E)$ . Esta curva foi obtida por espectroscopia óptica (reflexão e transmissão) para a região mais absorvente ( $\alpha > 10^2 \text{ cm}^{-1}$ ) e por fotocondutividade [17] ou deflexão fototérmica [18] para a menos absorvente ( $10^{-1} < \alpha < 10^2 \text{ cm}^{-1}$ ). Vemos na figura que  $\alpha(E)$  pode ser dividida em três regiões:

região A: - na literatura referida por *power law region*, pois  $\alpha$  segue uma potência de  $E$ . É a região que define o gap óptico de Tauc.

região B: - região exponencial de  $\alpha(E)$ , cuja faixa de energia contém  $E_{\text{OPT}}$ , extrapolado da região A.

região C: - onde se dá a absorção subgap, devida a defeitos (na maior parte ligações pendentes).

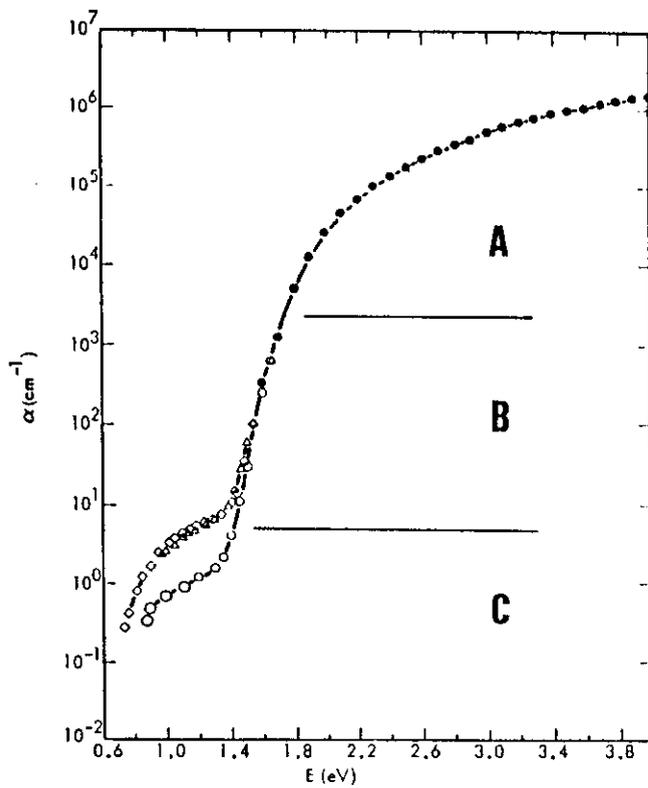


fig.II.2- Coeficiente de absorção em função da energia incidente para duas amostras de GD-Si:H [32.a)]. Os pontos indicam diferentes técnicas de medição.

Um modelo para a densidade de estados em um semicondutor amorfo é dado na figura II.3. Este modelo é uma variação do modelo de Cohen, Fritzsche e Ovshinsky-CFO [19], que prediz que as caudas das bandas (indicadas por setas na figura II.3) se sobrepõem, dando origem à grande densidade de estados no gap. A figura II.3.b descreve bem o comportamento de sólidos como a-Si:H, enquanto o modelo CFO se aplica a ligas multicomponentes (por exemplo a-Te<sub>x</sub>As<sub>y</sub>Si<sub>z</sub>Ge<sub>w</sub>).

As características principais da densidade de estados de um semicondutor amorfo são:

- ausência de picos (singularidades de Van Hove);
- existência de estados estendidos nas bandas, como no cristal;
- estados localizados no gap, separados dos estados estendidos por "bordas de mobilidade" e em forma de caudas;
- estados profundos no gap, devidos a ligações pendentes.

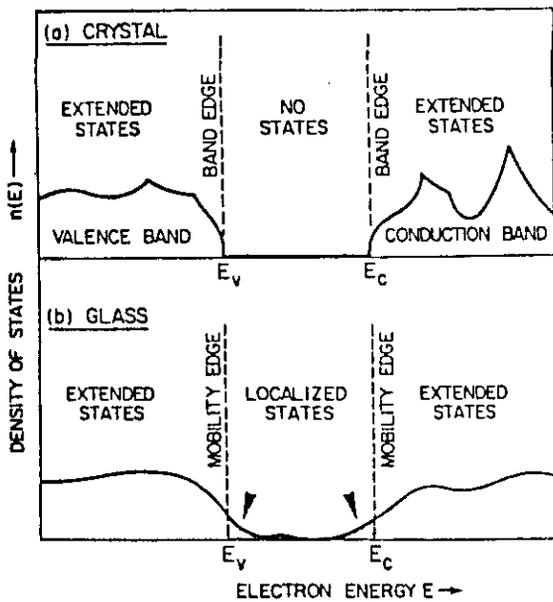


fig. II.3-Densidade de estados para um semiconductor cristalino (a) e amorfo (b). As setas indicam as caudas das bandas [2].

Cada faixa da curva de absorção mostrada na figura II.2 se deve a um tipo de transição:

- região A: transição entre estados estendidos das bandas de valência (BV) e de condução (BC);
- região B: transição da banda de valência para a cauda da banda de condução ou da cauda da banda de valência para a banda de condução;
- região C: transição entre estados das bandas e estados profundos no gap.

As transições entre estados localizados (separados no espaço) é muito pouco provável, uma vez que o fóton é absorvido localmente [20].

O gap óptico é o parâmetro que indica a posição da borda de absorção mas não basta para caracterizá-la. Na região A esta caracterização é completada com  $\gamma^{-1}$  (equação (9)) e na região B pelo parâmetro  $E_0$ , dado pela fórmula:

$$(10) \quad \alpha(E) = cte \times \exp \left[ \frac{E}{E_0} \right]$$

Para cristais  $E_0$  é conhecido como parâmetro de Urbach [21], termo também utilizado em amorfos. Na aproximação  $\alpha(E) \propto J_{vc}$ ,  $E_0$  indica a extensão em energia dos estados localizados que dão origem à cauda das bandas, sendo assim outro parâmetro de desordem, ao lado de  $\gamma^{-1}$ .

### II.3- Absorção no IV: Modos de Vibração

Há dois tipos de vibrações atômicas em sólidos: os modos coletivos da rede ou fônons, e as vibrações localizadas.

Fônons não são excitações exclusivas de cristais, embora no caso destes a análise teórica seja mais fácil. Vários modelos teóricos podem ser usados para calcular a densidade de estados de fônons [9,22], enquanto o espalhamento Raman é a técnica usual para estudar esta mesma densidade [23].

Este trabalho, no entanto, não trata dos modos fonônicos, os quais foram analisados para nitreto de silício amorfo na ref. 9. Estamos interessados nas vibrações locais, originadas pela absorção de radiação eletromagnética da faixa do infravermelho. A natureza destas vibrações é discutida a seguir.

#### II.3.a- Natureza da Vibração Atômica

Já foi antecipado na seção II.1.b que o modelo de Lorentz pode ser aplicado a outros osciladores que não elétrons ligados aos núcleos de um sólido. O modelo também se aplica a átomos, quer sejam componentes de moléculas ou de um sólido. Para que haja

absorção é necessário apenas que a distribuição de carga entre os átomos seja assimétrica (por exemplo numa molécula diatômica composta de átomos com eletronegatividades diferentes), isto é, o meio deve ser composto de dipolos permanentes e portanto polarizável pelo campo elétrico da radiação incidente. Se a frequência for alta apenas os elétrons vão se mover, mas se ela for suficientemente baixa a inércia dos núcleos é vencida e estes se movem.

A absorção possui caráter quântico, ou seja, se dá a frequências bem determinadas as quais são previstas teoricamente no caso de moléculas [24] e sólidos cristalinos (para o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  v. [25]) através da teoria de grupos.

### II.3.b- Os Modos de Vibração

Os movimentos dos átomos numa molécula são de dois tipos: vibração e rotação; este último não ocorre num sólido, portanto, não vamos tratar dele. Numa molécula diatômica o único tipo de vibração ocorre ao longo da ligação dos átomos, ou seja, é um movimento de tração e compressão. Uma molécula poliatômica apresenta outras vibrações.

Estas vibrações estão presentes no sólido. Consideremos a liga a-Si:H, onde os átomos de silício se ligam a dois átomos de hidrogênio. A figura II.4 mostra as vibrações possíveis, designadas pelos seus nomes em inglês pelos quais são universalmente conhecidas (como a lacuna de energia é conhecida por *gap*).

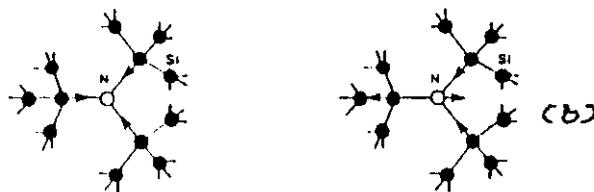
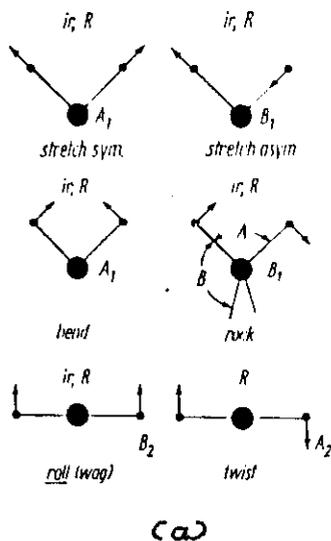


fig. II.4 - Modos de vibração para os grupos  $=SiH_2$  (a) e  $Si_3N$  (b).

Os modos se dividem em dois grupos: de tensão e de deformação; no primeiro grupo está o modo *stretching*, que no caso de dois átomos ligados a um terceiro pode ser simétrico (átomos em fase) e assimétrico (átomos fora de fase). O segundo grupo é composto dos modos: *bending*, no qual os átomos vibram fora de fase no plano formado por eles; *rocking*, quando os átomos vibram no mesmo plano porém em fase; *wagging* (ou *rolling*) para átomos vibrando em fase fora do plano das ligações; e finalmente o modo *twisting*, que no caso do grupo  $=SiH_2$  não é ativo no infravermelho mas sim em Raman, e que corresponde ao movimento de torção do próprio plano de ligação.

Se ao invés de dois átomos vibrando em relação a um terceiro tivermos apenas um, o modo *stretching* não mais se divide em simétrico e assimétrico e o único modo de deformação previsto é o modo *wagging*. No caso do  $\alpha-Si:H$  isto já permite uma primeira análise do espectro IV: se só o modo *wagging* (em  $640\text{ cm}^{-1}$ ), além do *stretching* (em  $2000$  a  $2100\text{ cm}^{-1}$ ), estiver presente no espectro então não existe outro tipo de ligação do silício com o hidrogênio

que não  $=\text{SiH}$ , ou seja, o modo bending (840 a 890  $\text{cm}^{-1}$ ) indica presença das ligações  $=\text{SiH}_2$  e  $-\text{SiH}_3$ .

A figura II.4 apresenta também as vibrações stretching do grupo  $\text{Si}_3\text{N}$ , importantes para a nossa análise.

### II.3.c- Análise Quantitativa do Espectro IV

É bem conhecida a regra de soma para sólidos (página 77 da ref.12):

$$\int_0^{\infty} \omega \epsilon_2(\omega) d\omega = \frac{1}{2} \pi \omega_p^2 = \frac{1}{2} \frac{4\pi^2 N e^2}{m}$$

e sabendo que  $\alpha = \frac{\omega \epsilon_2}{nc}$  obtemos, na aproximação da banda estreita:

$$(11) \quad N = A \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad \text{onde } A = \frac{cn}{2\pi^2} \frac{\mu}{e^{*2}} \omega_0$$

Algumas observações devem ser feitas sobre a equação (11): N é a densidade de osciladores, que no caso da absorção IV corresponde a densidade de ligações que dão origem à banda em questão; a integração se dá apenas sobre a mesma banda, pois fora dela  $\alpha = 0$ ; o índice de refração saiu da integral pois nesta região é praticamente constante (v. figura II.1, onde  $\epsilon_2$  é pequeno e portanto a diferença entre  $\epsilon_1$  máximo e mínimo é pequena);  $\omega_0$  é a posição central da banda,  $\mu$  é a massa reduzida e  $e^*$  é a carga efetiva do oscilador, que leva em conta a geometria do campo local.

Conhecendo os grupos de ligação que dão origem aos modos

podemos obter a densidade de ligações, desde que determinemos a constante A em (11). No caso dos amorfos é muito difícil calcular teoricamente esta constante, uma vez que o campo local varia muito no volume da amostra. Alguns autores o fazem [26,27], entretanto, o cálculo de  $e^*$  é muito complicado e os resultados obtidos duvidosos. O procedimento comum é calibrar a constante com alguma medida independente, como será discutido no capítulo IV.

III.1- Preparação das Amostras

III.1.a- Método Utilizado

As amostras foram depositadas pelo método de Pulverização Catódica Reativa RF, num aparelho Leybold-Heraeus Z400. A pulverização catódica (mais conhecida por *sputtering*, seu nome em inglês) é o processo no qual íons de um gás inerte incidem sobre um alvo, arrancando átomos do material que vão se depositar sobre o substrato, colocado em frente ao alvo, a alguns centímetros de distância. A figura III.1 mostra como se dá este processo:

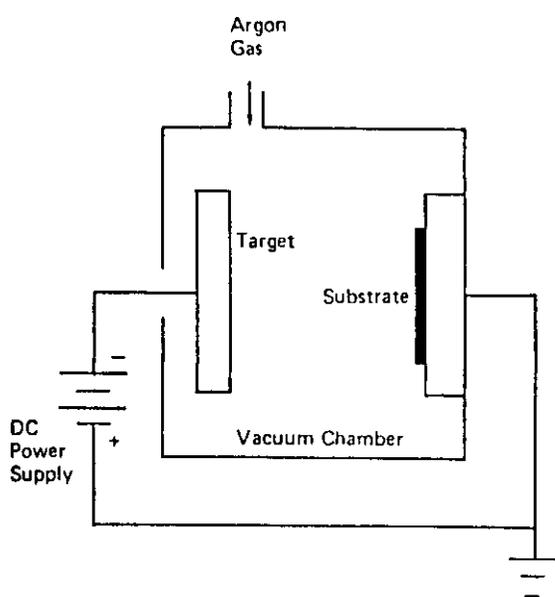


fig. III.1-Esquema de um sistema para Pulverização Catódica DC, mostrando o alvo (catodo) e o substrato (anodo) [28].

O processo de pulverização catódica é descrito com detalhes na ref. 28. Na Pulverização Catódica DC o alvo do material que se quer depositar é colocado a uma tensão negativa constante (catodo) grande o suficiente para que elétrons sejam acelerados na direção do substrato (anodo). No caminho estes elétrons ionizam os átomos do gás, que serão atraídos para o catodo com uma certa energia. Vários processos ocorrem na superfície do alvo:

- o íon é refletido, quer seja neutralizado ou não;
- um elétron é arrancado do alvo (elétron secundário);
- após várias colisões com os átomos do alvo o íon perde energia até ficar preso no mesmo (implantação iônica);
- o material do alvo é rearranjado, surgindo defeitos como vacâncias, interstícios, e até mudança da estequiometria no caso de ligas;
- após várias colisões um átomo do alvo é ejetado, e esta é a base do processo de pulverização catódica.

O processo é mantido pelos elétrons secundários ejetados do alvo, que no caminho para o substrato ionizam mais átomos do gás. No nosso aparelho a tensão é alternada, com frequência de 13.6 MHz (rádio-frequência), e por conseguinte não apenas os íons incidem sobre o alvo mas também elétrons, por um curto período de tempo. O processo é então chamado de Pulverização Catódica RF.

Uma característica deste processo é que os elétrons secundários, acelerados tanto na direção do substrato quanto na do alvo, permanecem mais tempo em movimento na câmara. Resulta disto que o número de colisões é maior; como mais íons incidirão sobre o alvo, mais eficiente é o processo de pulverização catódica. Além do mais a pulverização catódica DC é adequada para metais apenas,

pois os elétrons ejetados do alvo são substituídos por condução. Quando o material do alvo é isolante a ejeção de elétrons gera uma carga positiva localizada na superfície, diminuindo a tensão do catodo. Com o tempo o alvo não mais atrai íons e portanto a pulverização catódica deixa de ocorrer.

Usando rádio-frequência elétrons também incidirão sobre o alvo, permitindo a deposição de qualquer material, em princípio.

O processo de crescimento de um filme consiste de algumas etapas:

i) um átomo chega à superfície do substrato e se movimenta sobre ela, processo que depende do potencial atômico na superfície e da temperatura do substrato;

ii) este átomo pode ser reevaporado ou então ligar-se a outro átomo incidente e continuar migrando pela superfície, porém com menor mobilidade;

iii) à medida que outros átomos vão se somando cessa a migração superficial e surgem "ilhas" do material-alvo;

iv) estas ilhas vão crescendo até que uma encoste na outra formando uma ilha maior (coalescência);

v) o último estágio é a formação do filme contínuo.

No início do capítulo foi dito que o processo de deposição das nossas amostras é chamado de Pulverização Catódica *Reativa* RF. O termo "reativo" significa que na câmara de deposição não se encontra apenas o gás inerte mas também um outro gás, que além de participar do processo de pulverização *reage* com os átomos do alvo, formando um filme composto sobre o substrato. No nosso caso a atmosfera da câmara era composta de  $Ar + N_2 + H_2$ .

### III.1.b- Parâmetros de Deposição

As propriedades do filme depositado dependem principalmente do material do alvo e dos gases na câmara, ou seja, dos seus constituintes. Dependem também dos parâmetros de deposição: pressão total na câmara, pressão parcial dos gases, potência do plasma, temperatura do substrato, material do substrato, configuração da deposição (distância entre alvo e substrato, inclinação, etc.) e taxa de deposição. Estes são os parâmetros mais importantes.

A seguir são dados os parâmetros de deposição para as nossas amostras; os parâmetros variáveis foram a taxa de deposição e as pressões parciais de  $N_2$  e Ar com as quais esperamos obter filmes com diferentes concentrações de nitrogênio e mesmo conteúdo de hidrogênio.

Tabela III.1

atmosfera	: argônio, nitrogênio, hidrogênio
alvo	: silício intrínseco (25 cm <sup>2</sup> )
substratos utilizados	: vidro corning 7059, quartzo, c-Si
temper. do substrato $T_s$	: 180°C
potência de RF (nominal)	: 200 Watts (13.6 MHz)
pressão total (Ar+N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> )	: $1.5 \times 10^{-2}$ mbar
fluxo H <sub>2</sub>	: 11 sccm (cm <sup>3</sup> /min)
pressão parcial H <sub>2</sub>	: $1.2 \times 10^{-4}$ mbar

Tabela III.1 (cont.)

amostra	$P_{N_2}/P_{TOT}$	taxa dep. ( $\mu\text{m}/\text{hr}$ )	tempo dep. (hr:min)
I04	0	.684	1:45
I03	$6.6 \times 10^{-3}$	.720	1:36
I08	$1.7 \times 10^{-2}$	.612	1:34
I08	$3.3 \times 10^{-2}$	.612	1:38
I02	$6.6 \times 10^{-2}$	.468	1:31
I01	$1.7 \times 10^{-1}$	.252	2:00
6SiH	0	.870	1:40

A amostra 6SiH não pertence à série I, porém todos os parâmetros de deposição (com exceção da temperatura do substrato  $T_s=200^\circ\text{C}$ ) são iguais aos da amostra I04. Ela foi incluída na análise pois apresentava espectros IV melhores que os da I04.

Diferentes substratos foram utilizados visando as diferentes análises: vidro Corning e quartzo para as medidas no visível-UV (os substratos de quartzo foram utilizados para os tratamentos térmicos) e silício cristalino intrínseco para as medidas no infravermelho. A temperatura do substrato  $T_s$  foi medida no porta-substrato e portanto pode ser diferente em cada tipo de substrato, pela diferença de material e espessura do mesmo; também a posição na câmara pode resultar em filmes diferentes a cada deposição. No entanto assumirei que amostras obtidas durante uma mesma deposição possuem propriedades idênticas, independente do substrato utilizado. Isto é válido para amostras sobre vidro e quartzo, pois o índice de refração e o gap óptico encontrados

foram os mesmos. Já para c-Si assumiremos que possíveis variações na composição estão dentro do erro inerente à análise IV.

### III.2- Tratamento Térmico

O recozimento foi realizado num forno elétrico de cavidade cilíndrica cuja temperatura máxima é de aproximadamente 1000°C. As amostras foram colocadas num tubo de quartzo em alto vácuo para evitar oxidação, com a pressão variando entre  $8 \times 10^{-6}$  e  $5 \times 10^{-5}$  mbar. As amostras foram recozidas durante 1 hora, e as temperaturas de tratamento utilizadas foram as seguintes (em °C): 227, 302, 377, 477, 577, 677, 777. A figura III.2 mostra a configuração do forno e equipamento de vácuo.

### III.3- Medidas de Transmissão

Os seguintes aparelhos foram utilizados para a medição da transmissão:

i) faixa do UV-Visível-IV próximo: Zeiss DMR-21 do Laboratório de Dosimetria do IFUSP (amostras sobre vidro, sem tratamento térmico) e equipamento de Montpellier, descrito abaixo. O primeiro possui energia variando entre 0.5 e 6.7 eV, enquanto o segundo entre 0.5 e 4 eV.

ii) faixa do Infravermelho médio: Jasco 202 do Instituto de Química da UNICAMP, com energia variando entre 0.05 e 0.5 eV ou entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

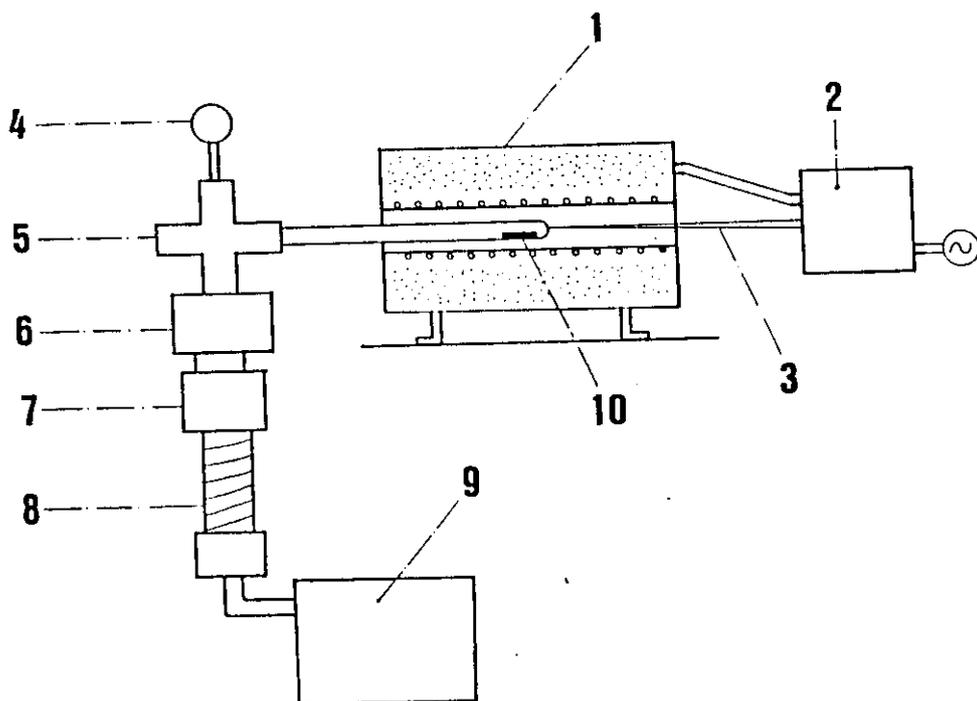


fig. III.2-Sistema usado para tratamento térmico em vácuo. 1-forno elétrico; 2-controlador de temperatura; 3-termopar; 4-manômetro Penning; 5-cruz de inox com tubo de quartzo; 6-válvula plate; 7-armadilha  $\text{N}_2$ ; 8-bomba difusora; 9-bomba mecânica; 10-amostras.

Após tratamento a uma certa temperatura as amostras eram retiradas do forno e medidas nos espectrofotômetros à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Por este procedimento passaram as amostras sobre c-Si. As amostras sobre quartzo foram analisadas em função do tratamento térmico na Universidade de Ciências e Técnicas de Montpellier, França, pelo prof. J.I. Cisneros. O equipamento utilizado está descrito na ref. 29 e os resultados na ref. 30.

A característica do equipamento de Montpellier é que ele mede tanto a refletância quanto a transmitância, na faixa de

energia de 0.5 a 4 eV, não atingindo a borda de absorção das amostras mais nitrogenadas I02 e I01.

As figuras III.3 a III.5 mostram os espectros obtidos. III.3 e 4 mostram a borda de absorção e as bandas de absorção no IV, respectivamente, para as amostras sem tratamento térmico, enquanto as figuras III.5 e 6 mostram os espectros de uma amostra, em função da temperatura  $T_a$ .

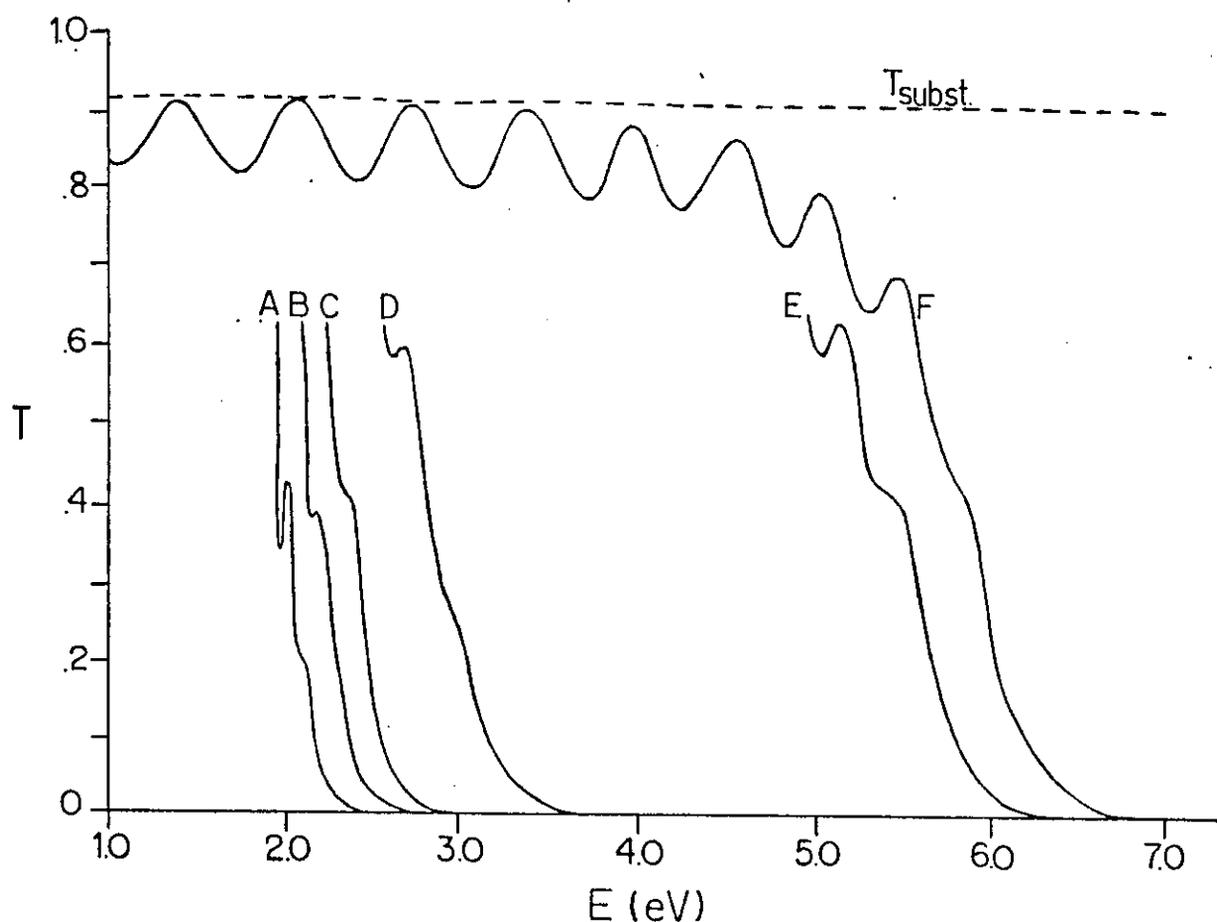


fig. III.3-Espectros no Visível-UV das amostras antes do tratamento térmico: A-104; B-103; C-108; D-105; E-102; F-101. Foram omitidas as franjas de interferência, com exceção da 101. Note o deslocamento da borda de absorção com o conteúdo de nitrogênio (tab. IV.1).

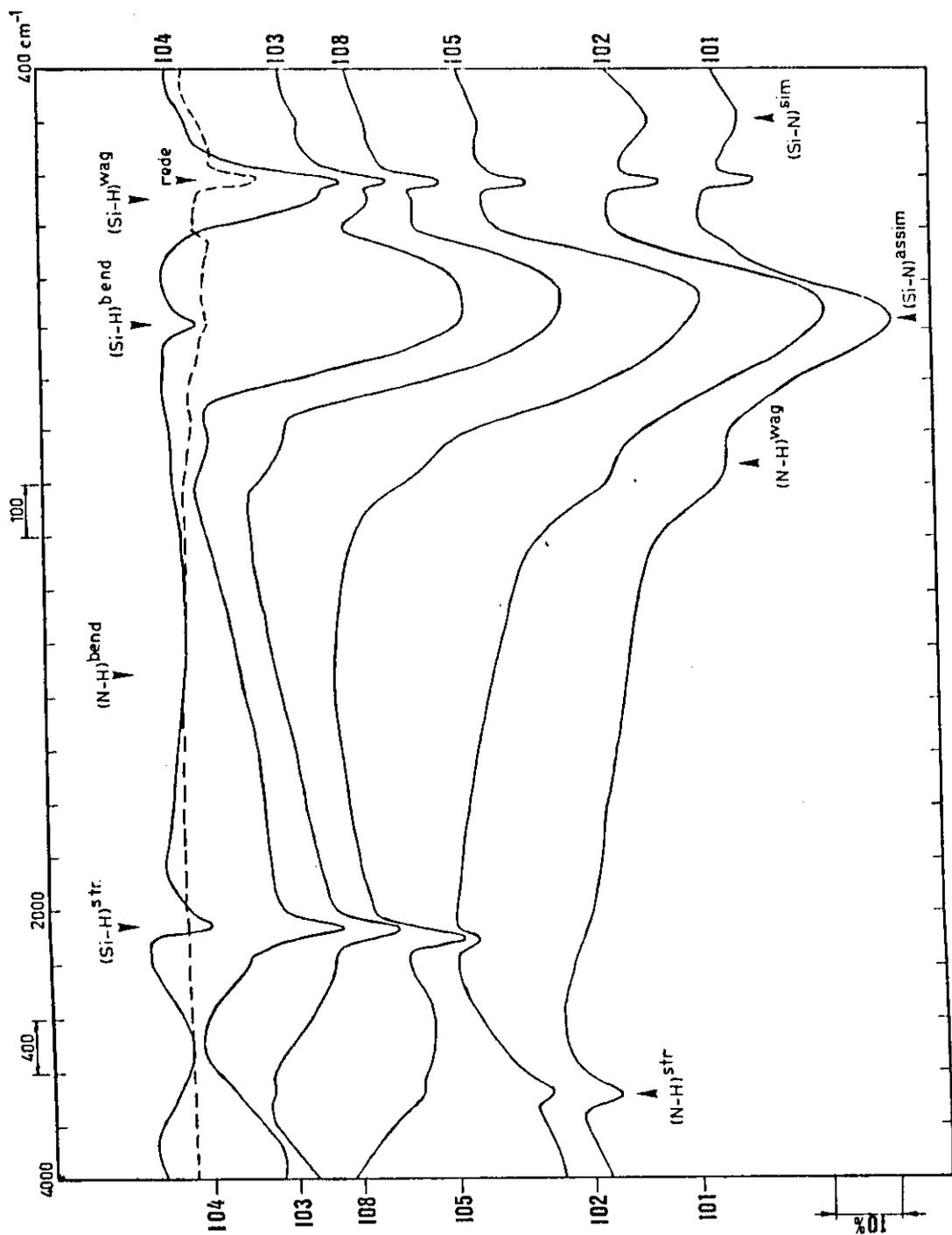


fig. III.4-Espectros no IV antes do tratamento térmico. As setas indicam a posição das bandas de absorção e a linha tracejada a transmissão do substrato. À esquerda dos espectros é dada a escala da transmitância e a posição, para cada amostra, de  $T=50\%$ . Note a ausência do pico  $(N-H)^{bend}$ , indicando que não ocorrem ligações  $-NH_2$ .

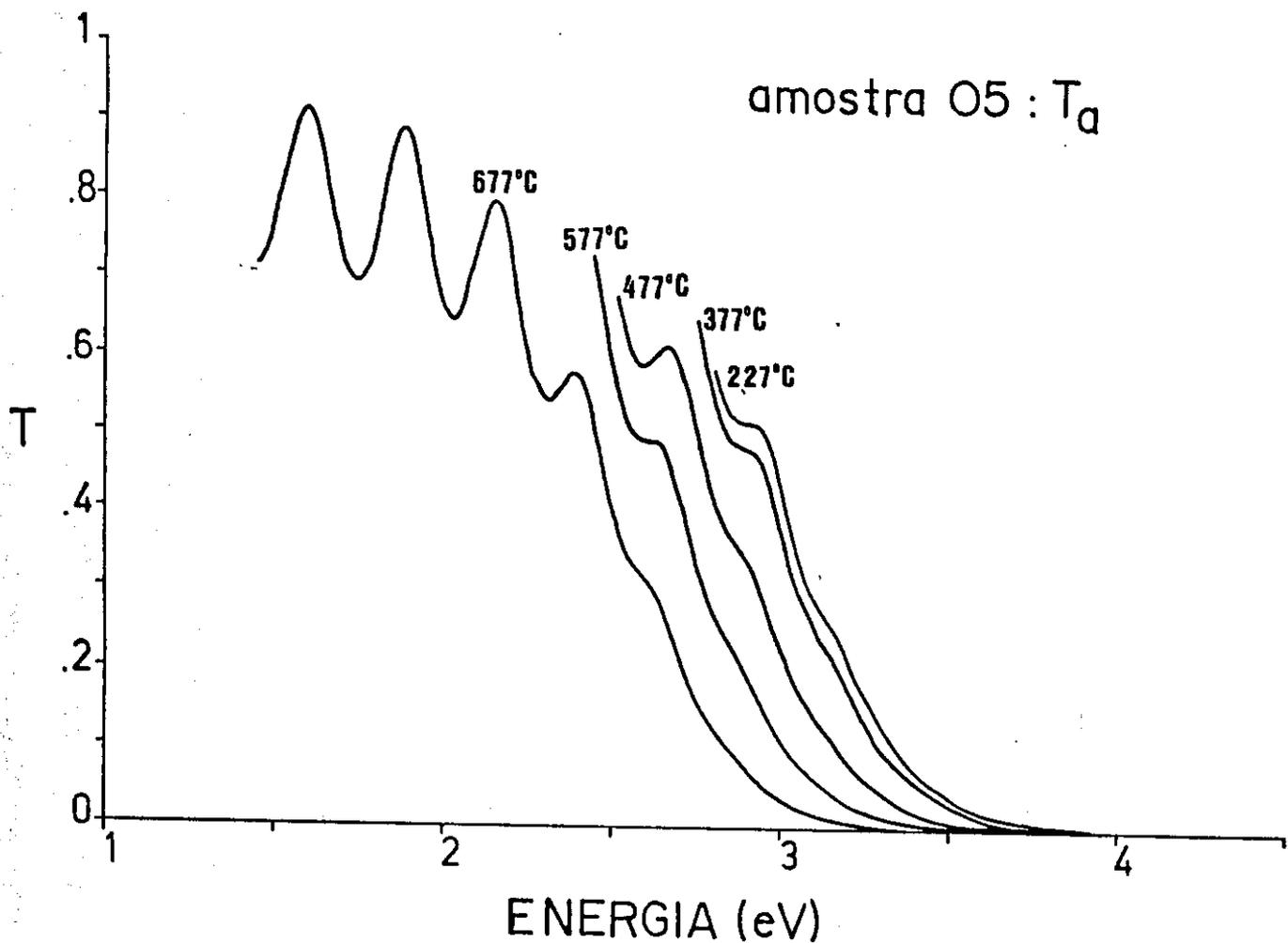


fig. III.5-Borda de absorção da amostra 105 em função da temperatura de tratamento térmico.

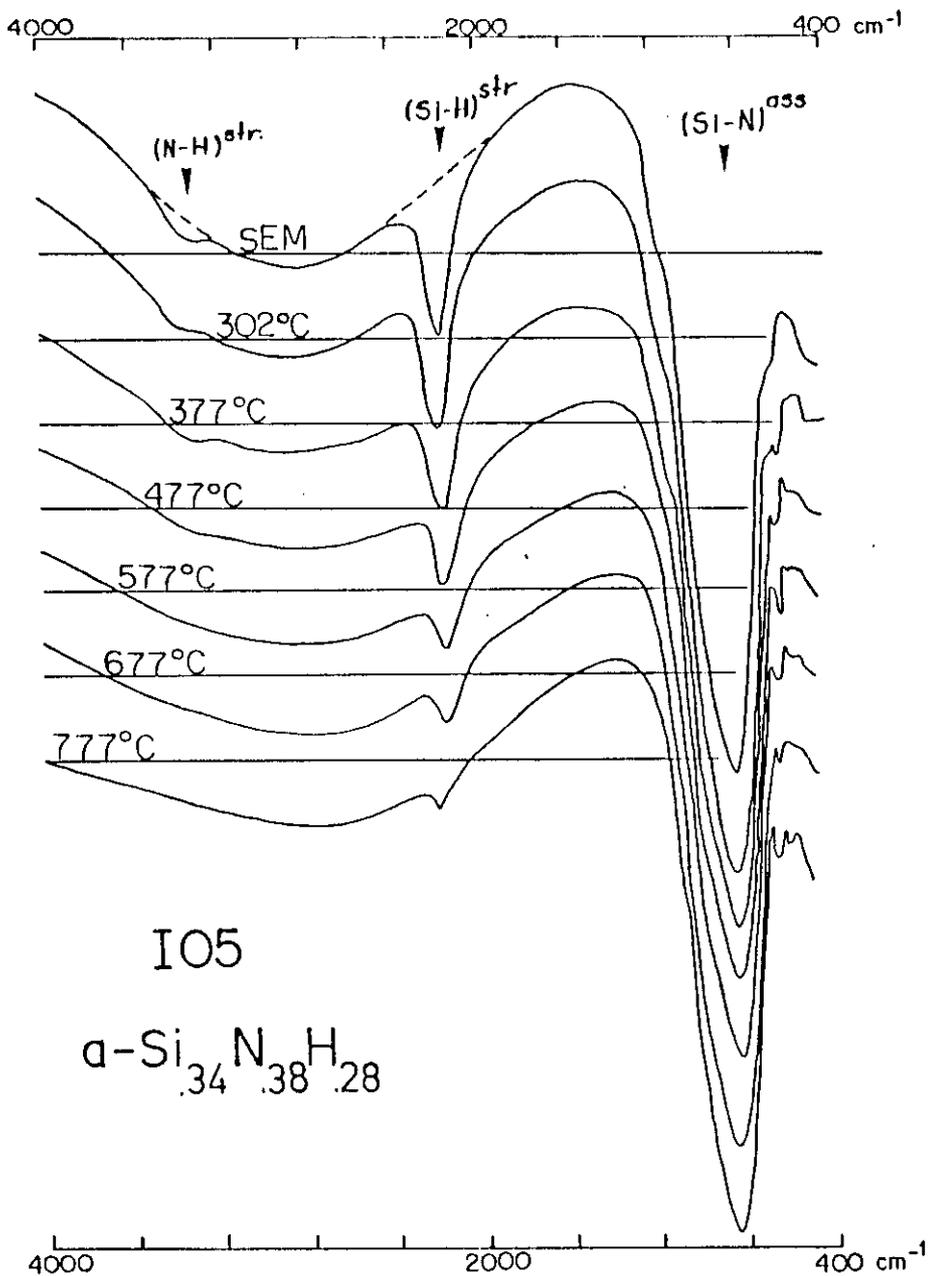


fig. III.6-Espectros de transmissão no IV da amostra I05, em função da temperatura de tratamento térmico.

Os espectros obtidos no infravermelho se modificam de duas maneiras durante os tratamentos térmicos:

- i) a intensidade das bandas correspondentes às ligações Si-H e N-H diminuem, o que é esperado já que há evolução de hidrogênio
- ii) a curva de transmissão é rebaixada em relação à transmitância do substrato. Normalmente os mínimos de transmissão devem tangenciar a transmitância do substrato (quando o índice do substrato é maior que o do filme).

Este efeito existe em todas as amostras, porém é menos notável quanto maior o conteúdo de nitrogênio. Observou-se também que a cada tratamento térmico os filmes, inicialmente com superfícies lisas, começavam a apresentar rugosidade. Esta rugosidade era menor nas amostras com maior conteúdo de nitrogênio. Através de uma lupa (aumento de 80x) vimos que a causa da rugosidade eram buracos formados na superfície dos filmes. Shanks e outros [31] observaram o mesmo fenômeno, ao qual sugeriram como causa a formação de bolhas de hidrogênio na interface filme-substrato que "explodem" para fora do filme durante a evolução, arrancando pedaços do material. Os buracos observados nas nossa amostras possuíam tamanhos que variavam entre 10 e 100  $\mu\text{m}$  e podem ser a causa do rebaixamento dos espectros IV. A razão é que parte da luz incidente é espalhada pelos buracos, uma vez que o comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza (2.5 a 25  $\mu\text{m}$ ).

Para o cálculo do coeficiente de absorção, descrito no Apêndice, simplesmente desprezamos o rebaixamento, somando na transmitância experimental a diferença entre a transmitância do substrato e do mínimo de interferência, iguais teoricamente.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos, ou seja, os parâmetros ópticos determinados conforme procedimento descrito no Apêndice, além dos outros parâmetros já descritos no capítulo II. A apresentação foi dividida para as amostras antes e depois do tratamento térmico.

#### IV.1- Amostras Antes do Tratamento Térmico

##### IV.1.a- Transmissão na Região do Visível-UV

A figura IV.1 apresenta o coeficiente de absorção  $\alpha$  em função da energia  $E$  na região do gap óptico. De acordo com a seção II.2.c, observamos a divisão de cada curva em três regiões: uma de potenciação de  $\alpha$  em  $E$  ( $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), outra onde  $\alpha$  varia exponencialmente com  $E$  (entre  $10^3$  e  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) e por fim a região da absorção subgap (abaixo de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ). As duas amostras mais nitrogenadas possuem a borda de absorção bem mais deslocada para altas energias que as demais, o que indica o seu caráter isolante.

O índice de refração está mostrado na figura IV.2. A influência do aumento do conteúdo de nitrogênio é diminuir o índice e a sua dispersão em energia, porém esta influência não se dá de maneira brusca como no caso de  $\alpha(E)$ .

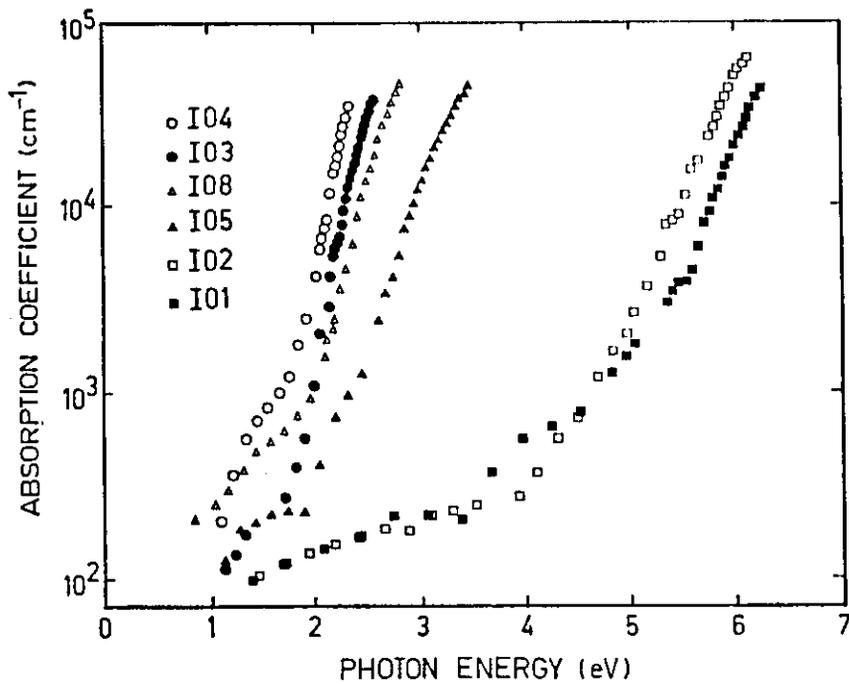


fig. IV.1-Coeficiente de absorção em função da energia incidente para as amostras sem tratamento térmico. As condições de preparação das amostras são dadas na tabela III.1.

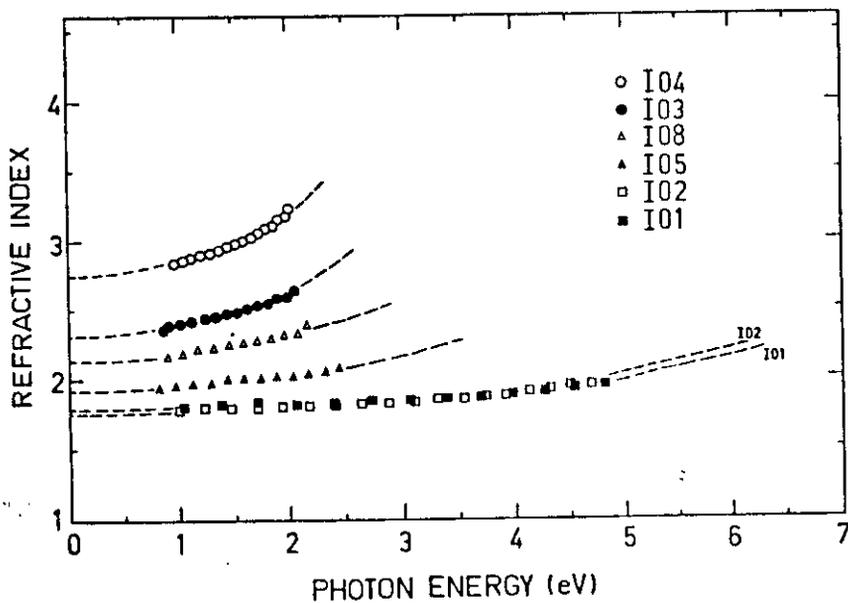


fig. IV.2-Índice de refração das amostras sem tratamento. Os pontos correspondem aos valores calculados a partir dos espectros de transmissão enquanto as linhas tracejadas indicam valores extrapolados (seção II.2.a).

Na figura IV.3 é dado o gap óptico em função da razão da pressão parcial de nitrogênio pela pressão total na câmara de deposição (tabela III.1). Aqui se evidencia a transição brusca

entre as amostras semicondutoras ( $E_{OPT} < 3$  eV) e isolantes ( $E_{OPT} > 5$  eV), transição que será explicada no próximo capítulo por um modelo baseado nos dados de espectroscopia infravermelha.

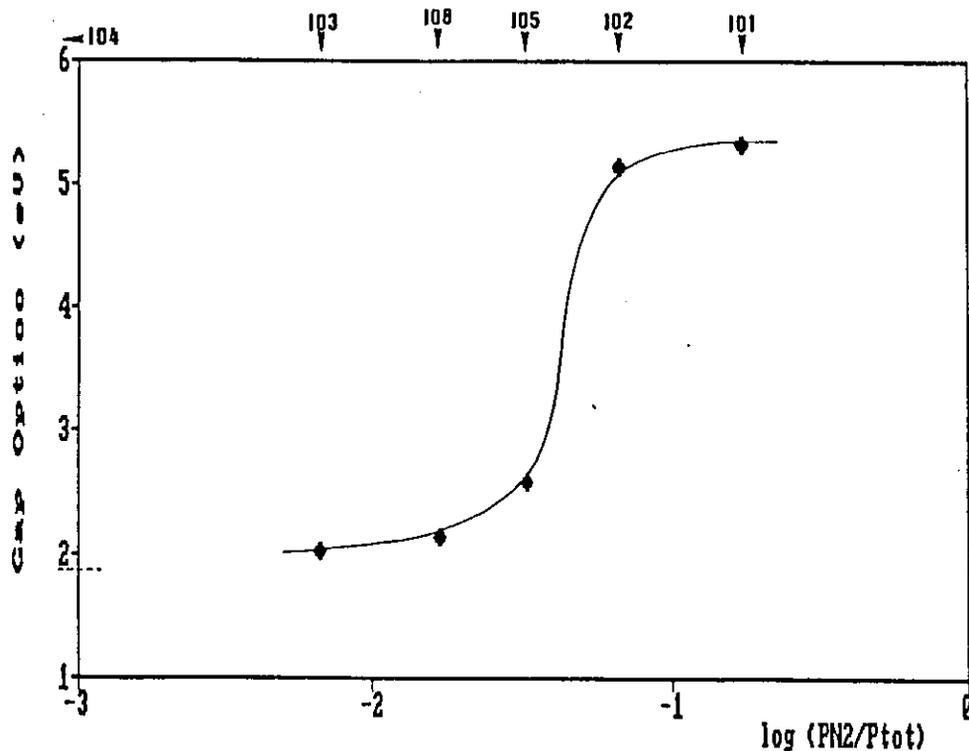


fig. IV.3-Gap óptico das amostras sem tratamento. A linha pontilhada indica o valor de  $E_{OPT}$  para a amostra 104 ( $P_{N_2} = 0$ ).

Os parâmetros de desordem  $\gamma^{-1}$  (equação II.9) e  $E_0$  (equação II.10) são apresentados na figura IV.4, também em função da razão de pressões. Nas amostras semicondutoras os dois parâmetros têm o mesmo comportamento, ou seja, a desordem aumenta com o conteúdo de nitrogênio. Nas amostras isolantes  $\gamma^{-1}$  apresenta uma descontinuidade ao passo que  $E_0$  tende a um valor de "saturação", e assim os parâmetros devem indicar diferentes tipos de desordem, como será discutido no próximo capítulo.

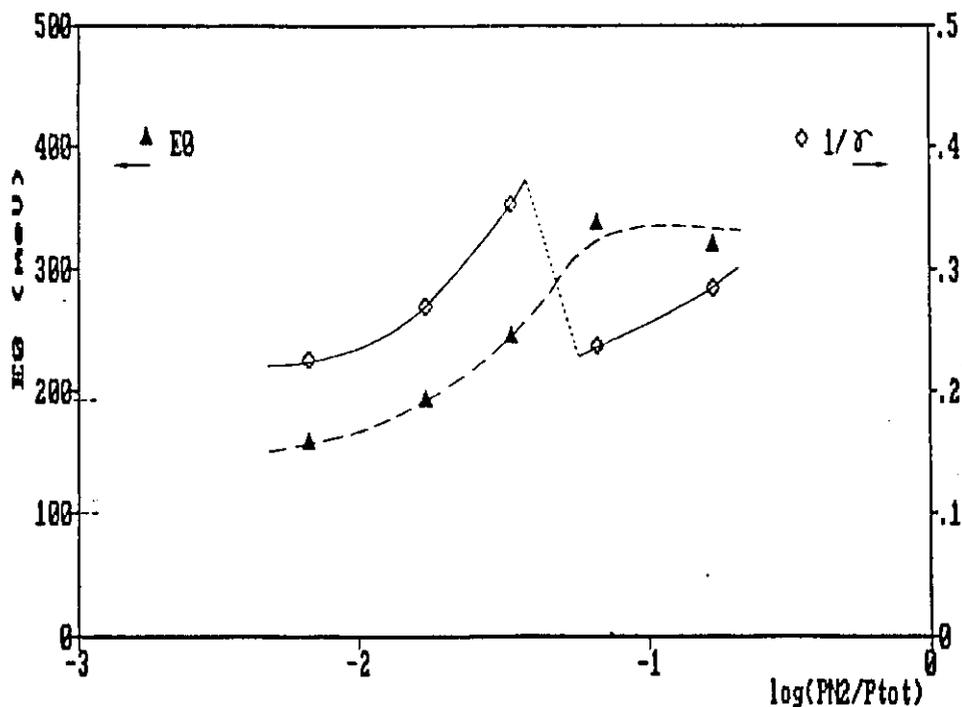


fig. IV.4-Parâmetros de desordem definidos nas seções II.2.b e c. As linhas pontilhadas no eixo das ordenadas indicam os valores de  $E_0$  e  $\gamma^{-1}$  para a amostra 104 ( $P_{N2}=0$ ).

Encerrando esta seção apresento na tabela IV.1 os parâmetros ópticos obtidos dos espectros no visível-UV.

amostra	$h(\mu m)$	$n_0$	$E_{OPT}$ (eV)	$E_M$ (eV)	$E_D$ (eV)	$\gamma^{-1}$	$E_0$ (meV)
I04	1.23	2.76	1.89	3.8	24.8	0.192	99
I03	1.14	2.33	2.04	4.0	17.9	0.226	156
I08	0.96	2.15	2.14	4.9	17.8	0.270	190
I05	0.98	1.93	2.56	6.0	16.3	0.352	244
I02	0.71	1.77	5.16	9.5	20.2	0.237	334
I01	0.50	1.79	5.33	10.4	22.8	0.286	317
6SiH	1.45	2.70	1.74	3.2	20.2	—	—

Tabela IV.1

#### IV.1.b- Transmissão na Região do Infravermelho

Na figura IV.5 apresentamos a absorção integrada, ou seja, a integral  $\int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$  das bandas (Si-H)<sup>str</sup>, (N-H)<sup>str</sup> e (Si-N)<sup>assim</sup>. Vimos na equação (II.11) que a densidade de ligações é proporcional à absorção integrada, sendo que a constante de proporcionalidade depende do material, da ligação e modo de vibração, e do campo local efetivo.

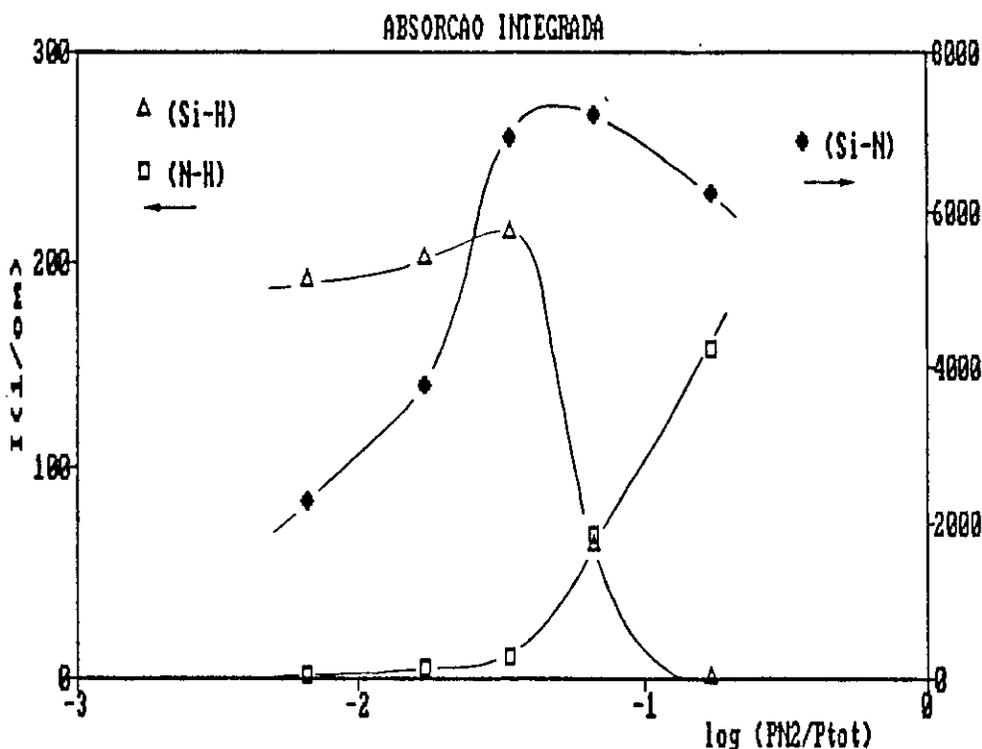


fig. IV.5-Absorções integradas  $I = \int \alpha(\omega) \omega^{-1} d\omega$ , correspondentes ao modo stretching (Si-H) e (N-H) e stretching assimétrico (Si-N).

As constantes correspondentes às ligações Si-H e N-H são conhecidas com boa precisão. Seus valores para o modo stretching são  $A_{SiH} = 1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  (obtida de dados de reação nuclear [33] e evolução [34]) e  $A_{NH} = 2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  (calibrada por reação nuclear

[38]). Estes valores foram determinados para  $a\text{-Si:H}$  e  $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$  ( $y/x \sim 1.33$ ) respectivamente, e corrigidos por um modelo de campo local [26]. Já  $A_{\text{SiN}}$  é apresentada com valores discrepantes na literatura [36]. Os dados de Morimoto [36.a] parecem ser os mais adequados para o nosso caso. A partir destes dados Dias da Silva [10] obteve valores de  $A_{\text{SiN}}$  para nossas amostras, que variaram entre  $8.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  e  $1.44 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ .

As densidades de átomos e ligações devem satisfazer as seguintes equações:

$$\begin{aligned}
 (1) \quad & 4[\text{Si}] = 2[\text{Si-Si}] + [\text{Si-N}] + [\text{Si-H}] \\
 & 3[\text{N}] = [\text{Si-N}] + [\text{N-H}] \\
 & \rho N_A = 28[\text{Si}] + 14[\text{N}] + [\text{H}]
 \end{aligned}$$

onde  $\rho$  é a densidade do material,  $N_A$  o número de Avogadro e  $[\text{H}] = [\text{Si-H}] + [\text{N-H}]$ . Estas equações se baseiam nas seguintes suposições: densidade de ligações pendentes desprezível para silício [37] e nitrogênio [38]; número de coordenação 4 para o silício e 3 para o nitrogênio; não há ligações =N-N=; todos os átomos de hidrogênio estão vinculados à matriz através das ligações Si-H e N-H.

As densidades de ligações [Si-H], [N-H] e [Si-N] são calculadas a partir das bandas no infravermelho. Os valores de [Si-N], no entanto, não são confiáveis pelas seguintes razões:

- constante  $A_{\text{SiN}}$  não está bem definida (dados discrepantes da literatura);
- absorção integrada  $I_{\text{SiN}}$  apresenta problemas (v. figura III.4): a banda (Si-N) é muito larga e se mistura com a banda (Si-H)<sup>wag</sup>;

-para o cálculo do coeficiente de absorção é preciso conhecer a curva teórica de transmissão, que deve se ajustar à curva experimental nos pontos em que não haja absorção (linhas tracejadas da figura III.6). Como a banda (Si-N) está no fim do espectro é difícil saber se a curva teórica usada é adequada.

A densidade  $\rho$  usada foi obtida da literatura [39], pois não foi medida para nossas amostras. Este é um fator limitante do nosso cálculo, uma vez que não se pode garantir que nossas amostras sejam iguais às da ref. 39.

Portanto temos 3 equações para determinar 4 incógnitas: [Si], [N], [Si-N] e [Si-Si]. A seguir apresento três procedimentos para eliminar uma delas:

(a) usar o dado do infravermelho  $[Si-N] = A_{SiN} \frac{I}{I_{SiN}}$ , da maneira já descrita;

(b) tomar  $\frac{[N]}{[Si]} = \frac{y}{x}$  da literatura. Kurata [40] determinou experimentalmente  $y/x$  e também o gap óptico; partindo de  $E_{OPT}$  das nossas amostras determinamos  $y/x$  para aquelas cujo gap é menor que 3eV (I03, I08 e I05), pois a curva de Kurata não permite encontrar  $y/x$  para valores maiores de  $E_{OPT}$ ;

(c) desprezar [Si-Si] para as amostras mais nitrogenadas.

Na próxima seção veremos que dados experimentais independentes ( $y/x$  medido por fotoemissão) concordam com os procedimentos (b) e (c), mas não com (a), o que reforça a idéia de que a densidade [Si-N] obtida a partir da banda (Si-N)<sup>assim</sup> não é um dado confiável.

Na figura IV.6 apresentamos as densidades de ligações e na tabela IV.2 as densidades atômicas, calculadas com os procedimentos (b) para I04, I03 e I08 e (c) para I05, I02 e I01.

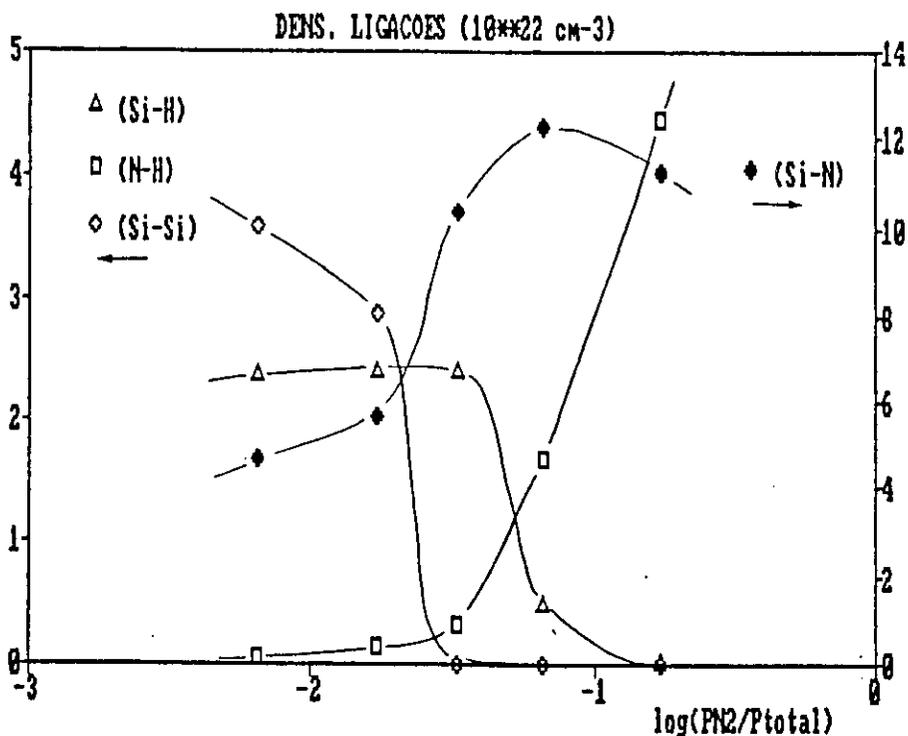


fig. IV.6-Densidades de ligações obtidas a partir dos espectros IV. Para calculá-las usou-se procedimentos descritos no texto.

Tabela IV.2

amostra	$\rho^a$	[Si]	[N]	[H]	x	y	z	y/x
I04	1.95	$4.15 \times 10^{22}$	0	$1.18 \times 10^{22}$	0.78	0	0.22	0
I03	2.07	3.58 "	$1.57 \times 10^{22}$	2.42 "	0.47	0.21	0.32	0.44 <sup>b</sup>
I08	2.14	3.54 "	1.95 "	2.53 "	0.44	0.24	0.32	0.55 <sup>b</sup>
I05	2.35	3.18 "	3.56 "	2.70 "	0.34	0.38	0.28	1.12
I02	2.60	3.19 "	4.65 "	2.17 "	0.32	0.46	0.22	1.46
I01	2.60	2.81 "	5.23 "	4.45 "	0.22	0.42	0.36	1.86

<sup>a</sup>ref. 39

$\rho$  em g/cm<sup>3</sup>

<sup>b</sup>ref. 40

[Si], [N] e [H] em  $10^{22}$  cm<sup>-3</sup>

Por fim a posição em energia da banda stretching (Si-H) é apresentada na tabela IV.3, para todas as amostras:

amostra	I04,6SiH	I03	I08	I05	I02	I01
$\bar{\nu}_{\max}$ (cm <sup>-1</sup> )	2100 (2000)	2130	2130	2170	2200	ausente

Tabela IV.3

A banda relativa às duas amostras sem nitrogênio (I04 e 6SiH) possui um ombro em 2000 cm<sup>-1</sup>, indicado entre parênteses (v. figuras III.4 e IV.12). Com o aumento do conteúdo de nitrogênio o pico se desloca para energias maiores, o que se explica pela maior eletronegatividade do nitrogênio em relação ao silício, como segue. Suponhamos que um átomo de silício se ligue a um de hidrogênio e a outros três de silício; a energia da ligação Si-H terá então um certo valor  $E_L$ . À medida que formos substituindo os átomos de silício em torno da ligação Si-H por átomos mais eletronegativos haverá um deslocamento de carga negativa da ligação para estes átomos, diminuindo a blindagem entre o silício e o hidrogênio e conseqüentemente aumentando  $E_L$ . Classicamente isto é equivalente a trocar uma mola que une duas massas por outra de constante elástica maior, fazendo com que as massas vibrem em uma frequência maior.

#### IV.1.c- Fotoemissão

Medidas de XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy) foram realizadas nas nossas amostras no Laboratório de Colisões Atômicas do Centro Atômico Bariloche (CNEA). O experimento consiste em bombardear o material a ser estudado com raios X com energia de 1486.6 eV (linha  $K\alpha$  do alumínio), os quais conseguem arrancar elétrons do material com uma certa energia cinética. A diferença entre as energias do fóton incidente e do fotoelétron arrancado é igual à energia de ligação do elétron. Podemos assim determinar a distribuição energética dos estados ocupados de caroço e da banda de valência.

No caso da nossa série de amostras, foram medidas as intensidades dos picos Si2p e N1s; o primeiro é mostrado na figura IV.7 para as amostras I04, I03, I05 e I02. Vemos aqui também que a energia de ligação aumenta com o conteúdo de nitrogênio, e isto se deve a redistribuição de carga e perda de blindagem, como no caso da banda (Si-H)<sup>stret</sup>. Na tabela IV.4 se encontram os valores da energia de ligação  $E_L$  e da largura a meia altura do pico (FWHM) obtidos com XPS.

amostra	$E_L$ (eV)		FWHM (eV)	
	Si2p	N1s	Si2p	N1s
I04	98.3	—	1.84	—
I03	98.7	396.5	2.45	1.90
I05	101.3	397.8	2.74	2.05
I02	102.1	398.2	2.46	2.25

Tabela IV.4-Dados dos espectros de fotoemissão.  $E_L$  é a energia de ligação do elétron nos estados de caroço Si2p e N1s, e FWHM é a largura a meia altura do pico de emissão.

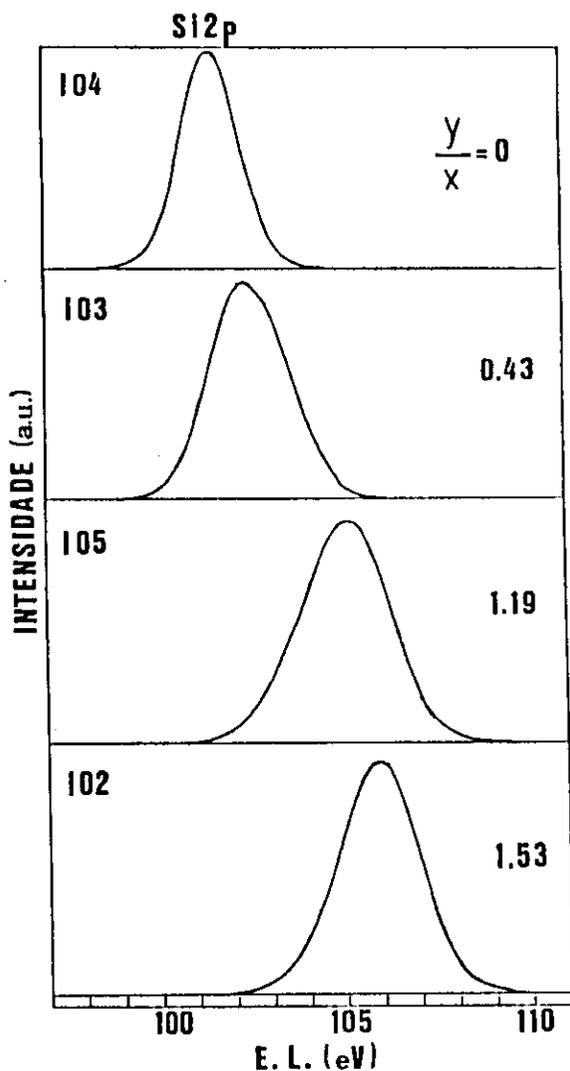


fig. IV.7-Espectros de fotoemissão de elétrons Si2p, obtidos para nossas amostras. Os valores  $y/x$  indicados foram determinados pela razão entre as intensidades dos picos Ni e Si2p (v. texto). E.L. é a energia de ligação dos elétrons no estado Si2p.

A concentração relativa  $y/x$  é determinada pela fórmula:

$$\frac{y}{x} = \frac{[N]}{[Si]} = \frac{I_N}{I_{Si}} \frac{\sigma_{Si}}{\sigma_N}$$

onde  $I_{Si}$ ,  $I_N$  são as intensidades e  $\sigma_{Si}$ ,  $\sigma_N$  são as seções de choque dos níveis Si2p e Ni. Usou-se  $\sigma_{Si}/\sigma_N = 0.683$ , medido por Kärcher e outros [41] em uma amostra estequiométrica  $Si_3N_4$ . Na tabela IV.5 são dadas as concentrações relativas  $y/x$  fornecidas pelos experimentos com fotoemissão. Para efeito de comparação são

mostrados  $y/x$  obtidos a partir dos dados do infravermelho mediante os três procedimentos descritos na seção anterior.

	1	2	3	4
amostra	$y/x$ (XPS)	$y/x$ (a)	$y/x$ (b)	$y/x$ (c)
I03	0.43	0.16	0.44	—
I08	—	0.31	0.55	—
I05	1.19	0.84	1.07	1.12
I02	1.53	1.17	—	1.46
I01	—	2.00	—	1.86

Tabela IV.5

O procedimento (a) apresenta uma discordância clara (de 20 a 60% em relação aos demais) enquanto (b) e (c) concordam muito bem com os dados de XPS (dentro de 5%). Para a amostra I05 podemos comparar os resultados dos três procedimentos com as medidas de fotoemissão. A conclusão é que:

i) a banda (Si-N) -procedimento (a), coluna 2- não é adequada para o cálculo de densidade de ligações [Si-N] pelas razões descritas em IV.1.b;

ii) as amostras de Kurata [40] foram preparadas por descarga luminescente e a relação  $E_{OPT}$  versus  $y/x$  que o autor encontrou forneceu valores de  $y/x$  adequados às nossas amostras (coluna 3), portanto o gap óptico tem uma dependência em composição que parece não ser influenciada pelo processo de deposição;

iii) a partir de uma certa concentração relativa  $y/x$  a densidade de ligações [Si-Si] diminui bruscamente, cessando, portanto, a

conectividade entre os átomos de silício. No nosso caso isto ocorre para  $y/x \sim 1.1$ .

A boa concordância entre os valores de  $y/x$  das colunas 1, 3 e 4 da tabela IV.5 indica que o uso das equações (1) é justificado e que os valores de  $\rho$ ,  $A_{SiH}$  e  $A_{NH}$  tomados da literatura são satisfatórios.

#### IV.2- Amostras Depois do Tratamento Térmico

Foram tratadas termicamente as seguintes amostras: I04, I08, I05, I02 e 6SiH. As quatro primeiras foram medidas na faixa do visível-UV. Devido às características do equipamento utilizado para medir os espectros nesta faixa de energia (conforme seção III.3) a borda de absorção da I02 não pôde ser estudada e apenas  $n_0$  foi encontrado.

Na faixa do infravermelho foram analisadas as I04, I05, I02 e 6SiH em função da temperatura. A amostra 6SiH foi incluída por apresentar espectros bem melhores que a I04, cujo tamanho dificultou a realização de algumas medidas (a amostra se quebrou após o primeiro recozimento).

##### IV.2.a- Transmissão na Região do Visível-UV

O gap óptico em função da temperatura de tratamento  $T_a$  é dado na figura IV.8 e o índice de refração estático na IV.9.  $E_{OPT}$  tem o comportamento similar para as três amostras: pouca variação até  $\sim 300^\circ C$  e a partir daí uma diminuição aproximadamente linear

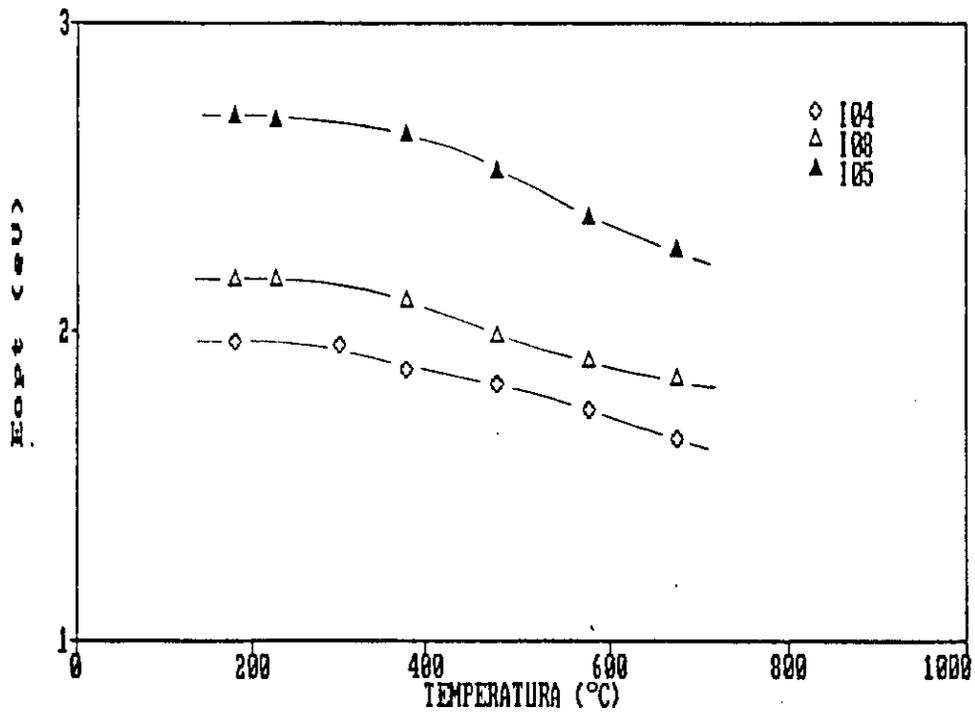


fig. IV.8-Gap óptico em função de  $T_a$  para três amostras.

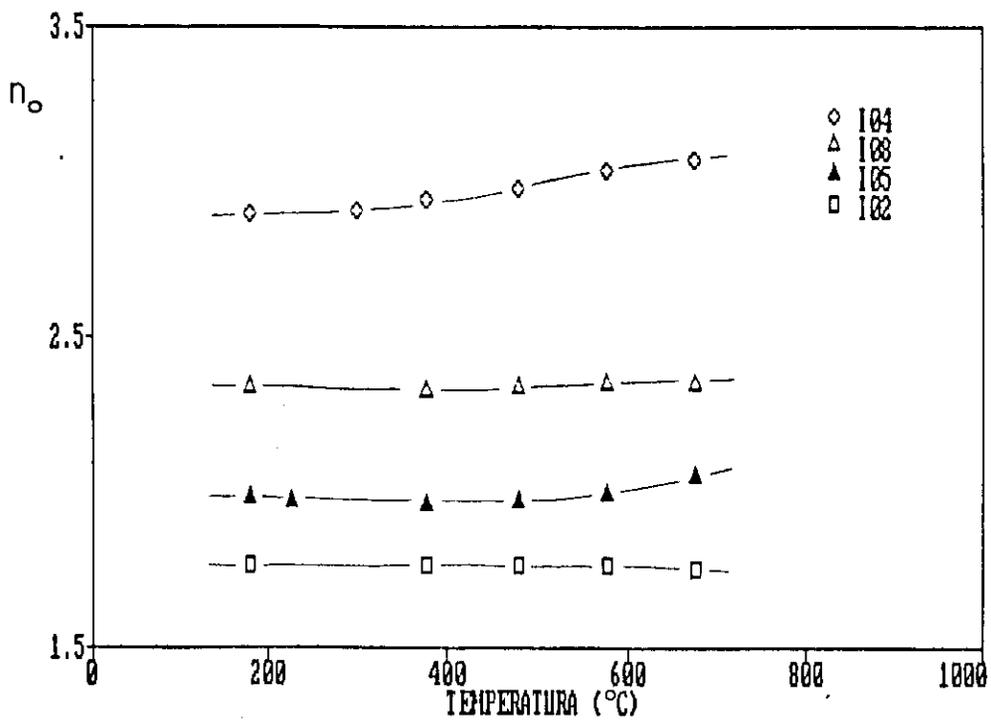


fig. IV.9-Índice de refração estático em função de  $T_a$ .

com  $T_a$ .  $n_0$  possui comportamento inverso ao do gap nas amostras I04 e I05: enquanto  $E_{OPT}$  diminui  $n_0$  aumenta com  $T_a$ . Para a I08 o índice aumenta pouco e para a I02 é praticamente constante.

Uma análise mais detalhada na faixa do visível foi feita para a amostra I05. Na figura IV.10 são apresentadas as curvas de  $Tauc$  da amostra I05 obtidas após cada tratamento térmico, a partir das quais determinamos  $E_{OPT}$  em função de  $T_a$ . Notamos claramente que o efeito do tratamento térmico, isto é, a diminuição do gap, ocorre principalmente a temperaturas  $T_a$  superiores a  $377^\circ C$ .

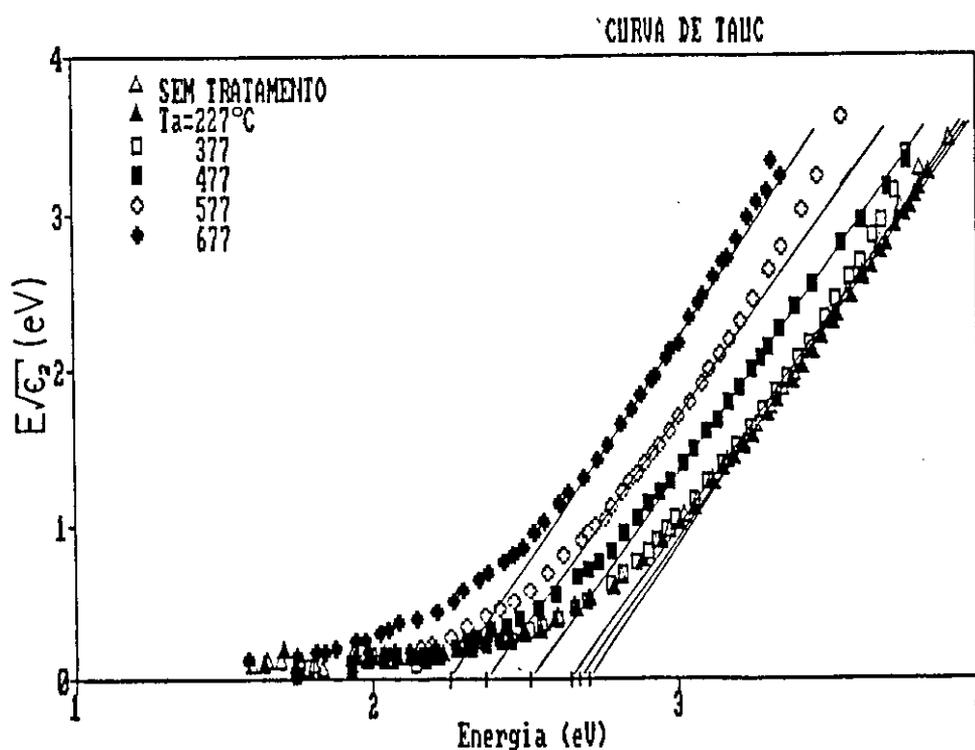


fig. IV.10-Curvas de Tauc (seção II.2.b) para a amostra I05, tratada termicamente. O cruzamento de cada linha com o eixo x corresponde a um valor do gap óptico.

A figura IV.11 completa a análise da amostra I05 com os parâmetros  $\gamma^{-1}$  e  $E_0$  (equações II.9 e 10), ao lado da espessura  $h$ , em função de  $T_a$ . É interessante notar que os parâmetros de

desordem têm comportamento contrário com o tratamento térmico. A causa será discutida mais adiante e se relaciona com a natureza distinta dos parâmetros (como já havíamos apontado ao comentar a figura IV.4). Também é preciso ressaltar que a variação mais pronunciada das três grandezas (3% para  $h$ , 10% para  $\gamma^{-1}$  e 30% para  $E_0$ ) se dá no mesmo intervalo de  $T_a$ , ou seja, entre 577 e 677°C.

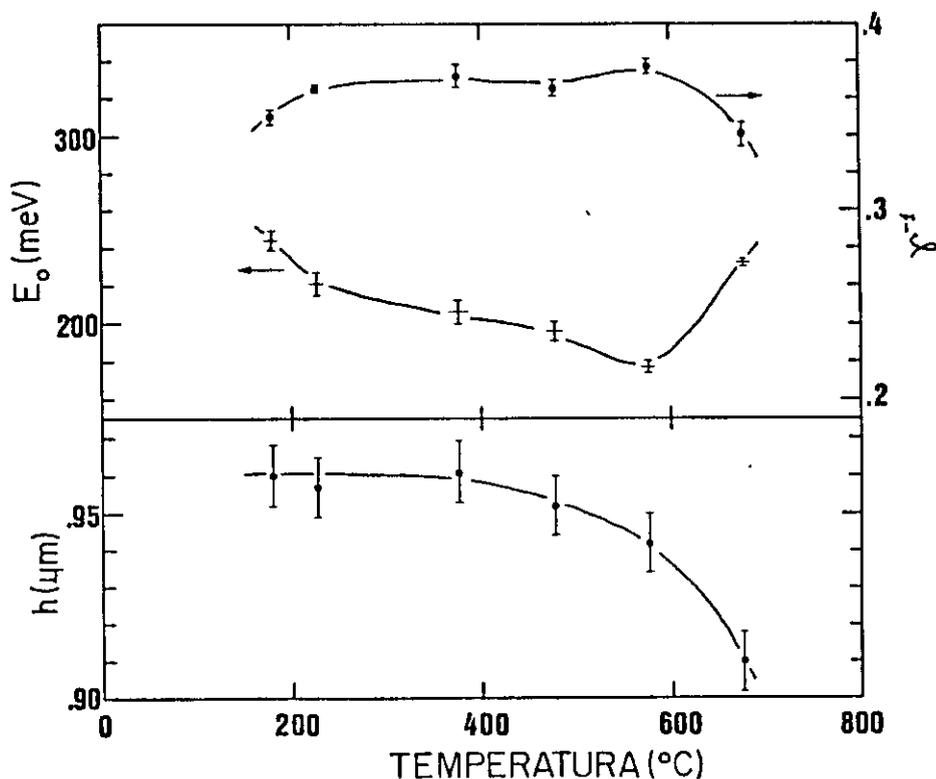


fig. IV.11-Parâmetros de desordem e espessura da amostra 105 em função de  $T_a$ . A variação mais pronunciada de  $E_0$  e  $\gamma^{-1}$  coincide com a maior contração do filme.

#### IV.2.b- Transmissão na Região do Infravermelho

A posição em energia e a forma da banda  $(\text{Si-H})^{\text{stret}}$  para três amostras são dadas na figura IV.12. Apenas o a-Si:H (amostra

6SiH) apresenta uma banda com um ombro ao lado do pico para todas as  $T_a$ , enquanto a 106 e a 102 são mais simétricas.

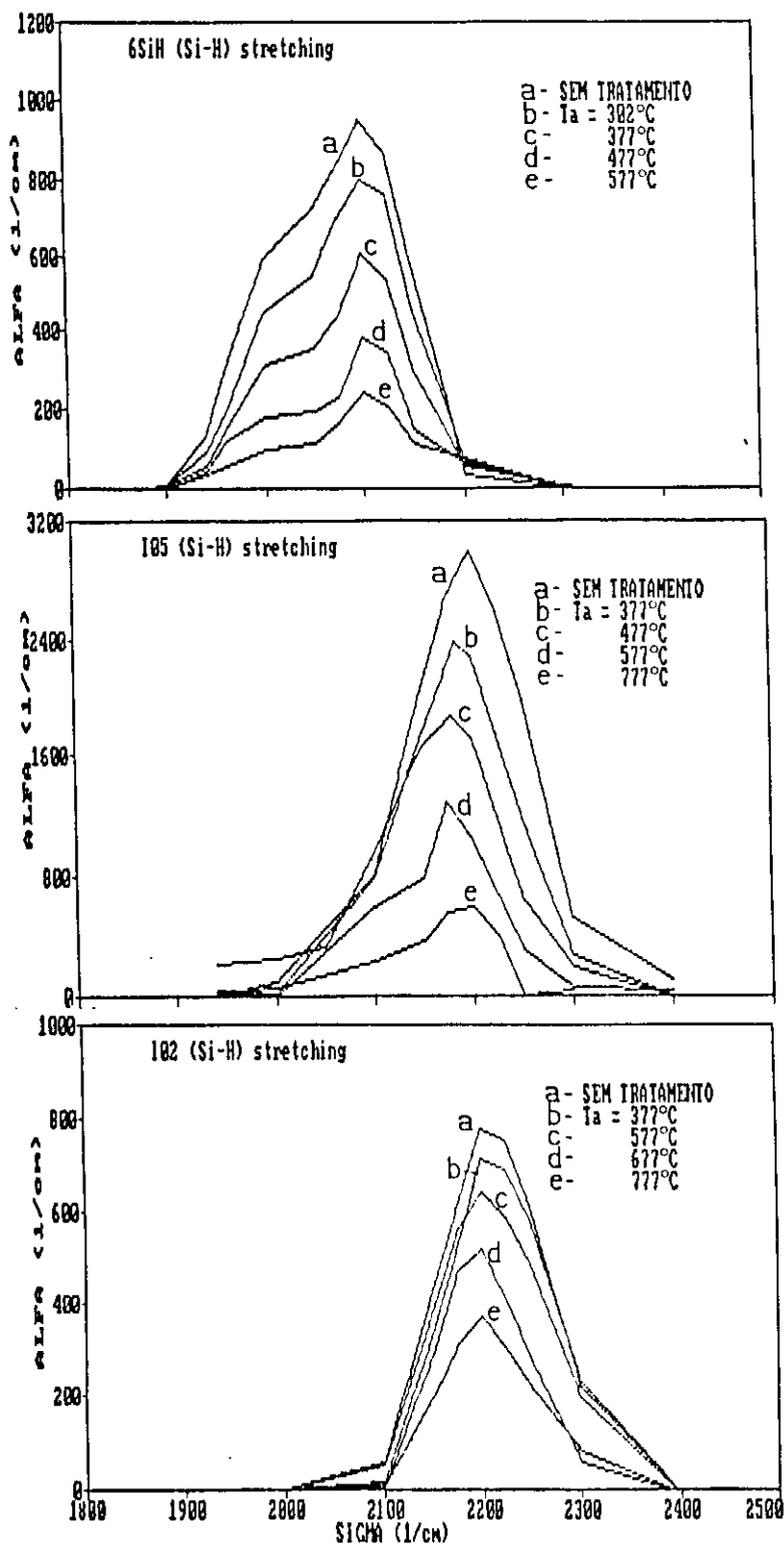


fig. IV.12-Coeficiente de absorção devido à banda (Si-H)<sup>stret</sup> para três amostras tratadas termicamente. Na amostra sem nitrogênio (6SiH) vemos que o pico se divide em dois, independente de  $T_a$ . Quando cresce o conteúdo de nitrogênio a banda desloca-se para frequências maiores. Note que as escalas do coeficiente de absorção são diferentes.

Já vimos que a absorção integrada  $I_{AB}$  é proporcional à densidade de ligações A-B. Por conseguinte a espectroscopia de infravermelho, ao lado do tratamento térmico, é importante para analisar a evolução do hidrogênio de uma amostra. Outras técnicas podem ser usadas para este estudo, inclusive com precisão maior. É o caso dos experimentos de evolução de hidrogênio, nos quais mede-se a variação de pressão ou o fluxo de moléculas de hidrogênio enquanto se aquece a amostra [42,43,44]. Em geral estes experimentos levantam uma curva de quantidade evoluída de hidrogênio versus temperatura, sem se preocupar com a variação do espectro IV durante o tratamento. Um exemplo são os experimentos de Beyer e Mell [45]: ao medirem a evolução de hidrogênio em amostras de  $GD-Si_xN_yH_z$  os autores usaram um fluxo conhecido de  $H_2$  e uma taxa constante de aquecimento, obtendo a quantidade de hidrogênio que sai daquelas amostras com um espectrômetro de massa. Suas amostras devem ser aquecidas ininterruptamente e assim os autores não puderam obter espectros IV durante o tratamento térmico. Com este procedimento obtém-se curvas de evolução confiáveis, mas perde-se a informação contida na figura IV.12.

O procedimento utilizado (tratamento a  $T_a$  constante por 1 hora, seguido de medição do espectro IV) permite o estudo da evolução do hidrogênio, embora de modo indireto, mas permite também verificar a modificação sofrida pelo espectro durante o tratamento.

Agora vamos definir como é feita a análise da evolução por infravermelho. Chamemos de  $I_{AB}^0$  a absorção integrada de uma banda (A-B) antes do tratamento térmico e  $I_{AB}(T_a)$  a mesma após tratamento à temperatura  $T_a$ .

Tomando a ligação Si-H, como exemplo, a diferença  $I_{\text{SiH}}^0 - I_{\text{SiH}}(T_a)$  é proporcional à quantidade de átomos de hidrogênio ligados a silício que evoluiu da amostra quando esta foi tratada a  $T_a$ . Chamaremos a diferença  $I_{\text{SiH}}^0 - I_{\text{SiH}}(T_a)$  de  $I_{\text{SiH}}^*(T_a)$ , por convenção.

Vamos chamar de  $\Delta I_{\text{SiH}}^*$  a diferença entre dois valores consecutivos de  $I_{\text{SiH}}^*$ . Deste modo a razão  $\Delta I_{\text{SiH}}^*/\Delta T_a$  é uma medida da derivada  $dN/dT$ , a taxa de evolução dos átomos de hidrogênio ligados a silício.

As figuras IV.13, 14 e 15 mostram  $I_{\text{SiH}}^*(T_a)$  e  $\Delta I_{\text{SiH}}^*/\Delta T_a$  para as bandas (Si-H)<sup>stret</sup> e (N-H)<sup>stret</sup> das amostras 6SiH, I04, I05 e I02. A evolução de hidrogênio do a-Si:H é dada diretamente pela variação da banda (Si-H), enquanto para a liga silício-nitrogênio também a banda (N-H) deve ser levada em conta.

Nas tabelas IV.6.a e 6.b estão colocados todos os valores das absorções integradas para as quatro amostras analisadas.

(a)

$T_a$ (°C)	I04	I05			I02		
	(Si-H)	(Si-H)	(N-H)	(Si-N)	(Si-H)	(N-H)	(Si-N)
sem	84	214	11	6940	63	68	7210
302	79	196	11	6740	54	64	6940
377	53	162	8	5860	51	63	7000
477	38	145	3	5250	48	61	6800
577	37	78	0	4930	43	56	6260
677	0	60		4920	28	46	6170
777		36		4880	21	35	6200

(b)

$T_a$ (°C)	6SiH (Si-H)		
	stret	bend	wagg
sem	76	20	472
302	62	12	389
377	43	7	313
477	26	6	214
577	18	4	101
677	0	0	0

Tabela IV.6-Absorções integradas (em  $\text{cm}^{-1}$ ) em função de  $T_a$ . Na tabela IV.6.a as absorções se referem às bandas (Si-H) e (N-H) stretching, e (Si-N) stretching assimétrica.

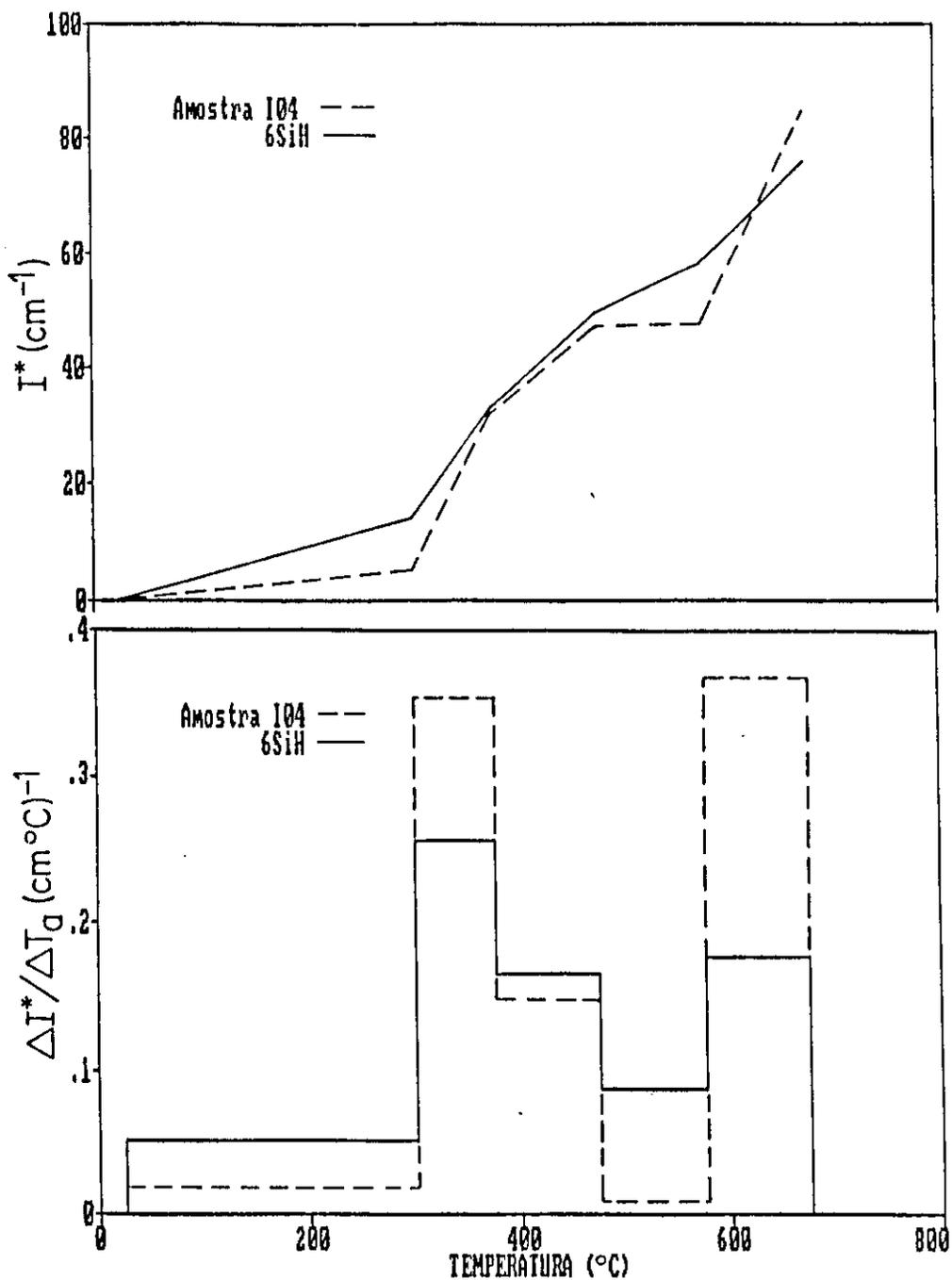


fig. IV.13-Acima, a variação da absorção integrada (corresponde à quantidade de hidrogênio evoluída). Abaixo, a inclinação de cada segmento de reta (equivale à taxa de evolução).

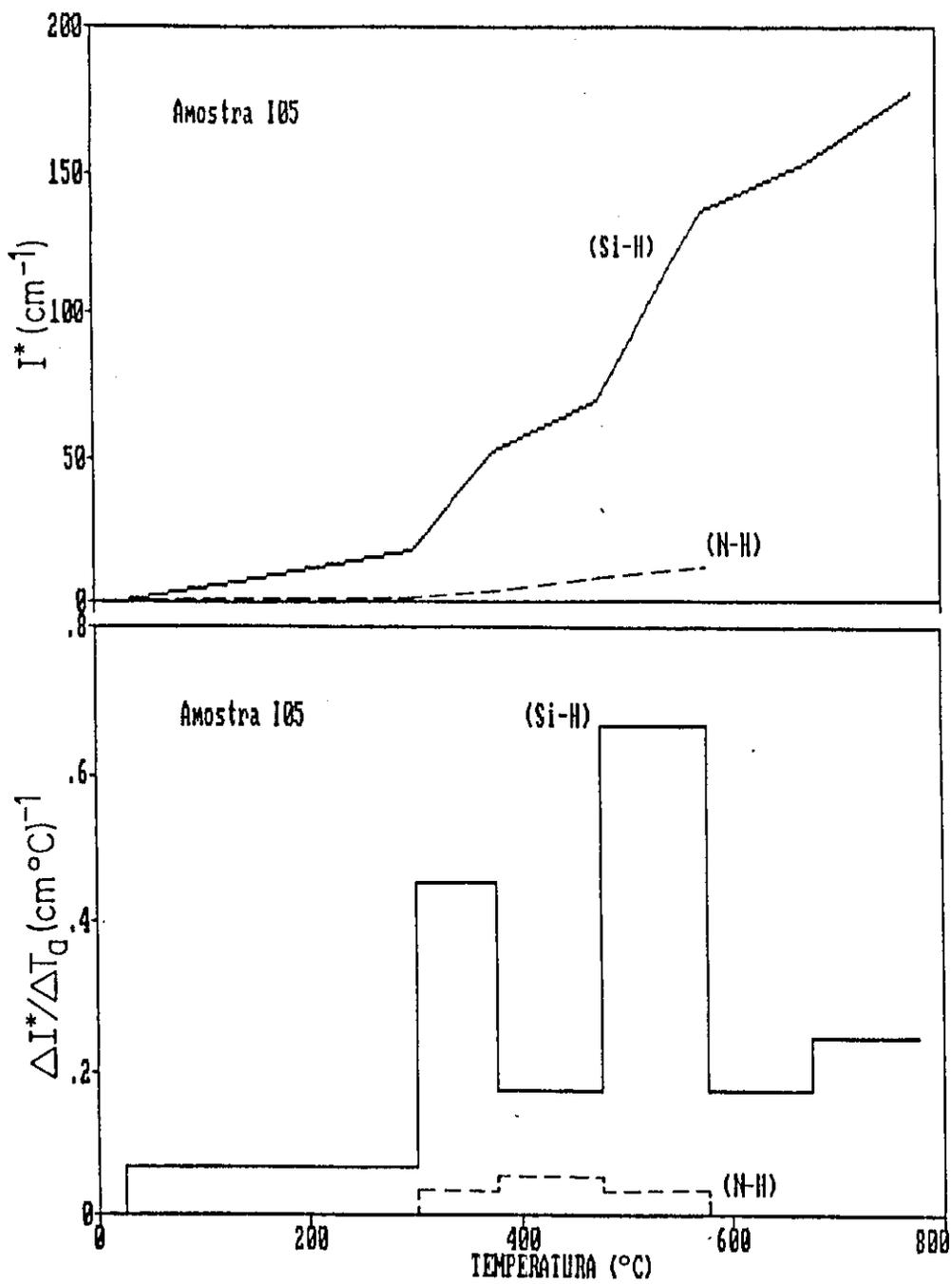


fig. IV.14-*idem* fig. IV.13, para a amostra 105.

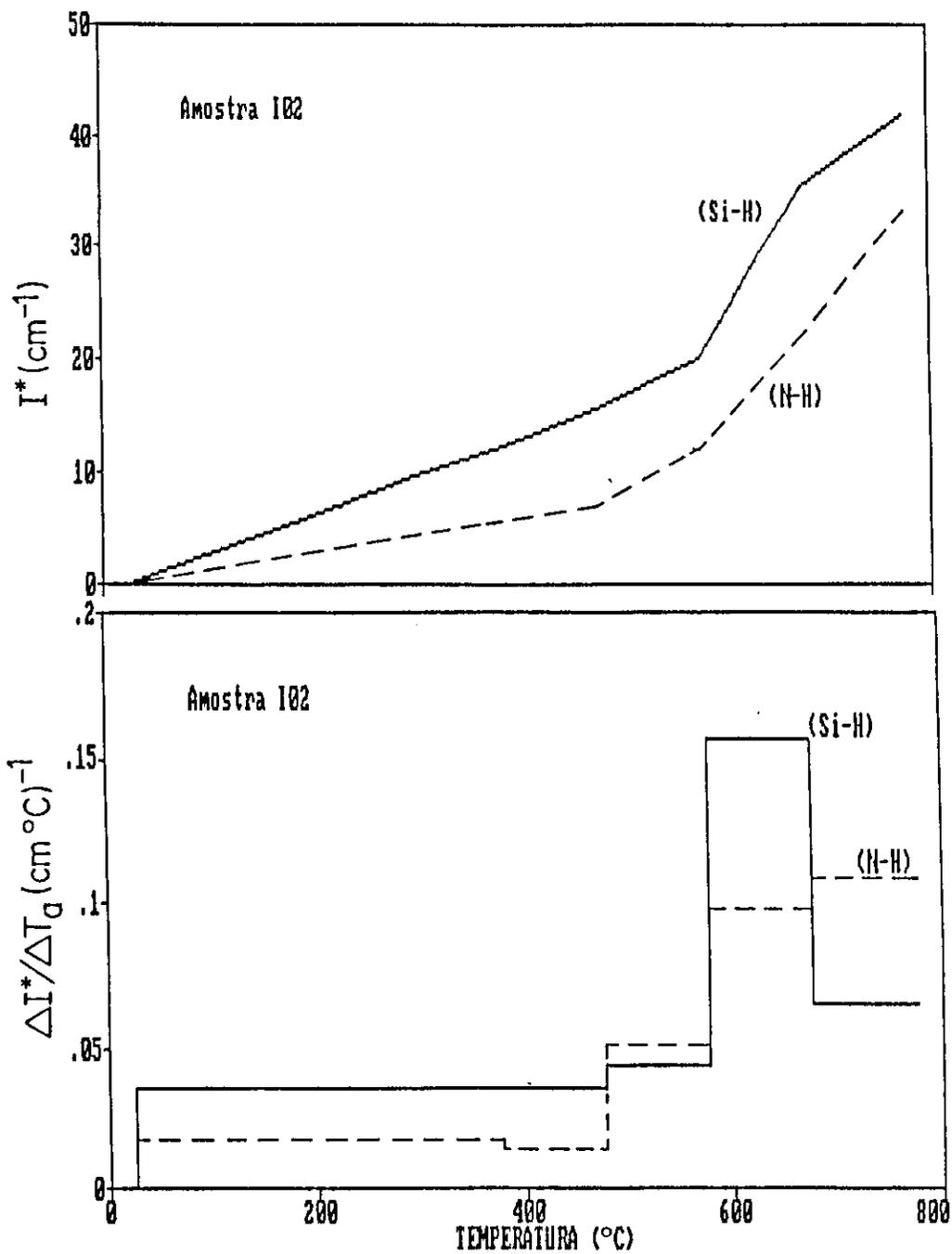


fig. IV.15-*idem* fig. IV.13, para a amostra 102.

A figura IV.13 mostra dois picos de evolução para o a-Si:H, um localizado em 340°C e o outro em 630°C. Outros experimentos apontam picos de evolução em 370 e 570°C [42,43] e 370 e 650°C [44,46]. As amostras nitrogenadas têm comportamento mais complicado, com picos não tão definidos. Podemos comparar as figuras IV.14 e 15 com os dados da ref. 45. Neste artigo Beyer e Mell observaram que a evolução de hidrogênio em amostras de GD-Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub> apresenta dois picos, como no a-Si:H. Para uma amostra com y/x = 1.0 (I05: y/x = 1.2) encontraram picos em 550 e 950°C, e para outra com y/x = 1.9 (I02: y/x = 1.5) em 650 e 1050°C. Nossas amostras concordam grosseiramente com estes dados.

A máxima taxa de evolução da amostra I05 ocorre entre os tratamentos feitos a 477 e 577°C, coerente com os 550°C de Beyer e Mell. No entanto, a figura IV.14 mostra um segundo pico entre 302 e 377°C, aparentemente sem significado físico. Quanto à I02 vemos um pico que inicia em 577°C e se estende para além dos 777°C, desde que seja considerada a ligação N-H. O pico em 650°C observado por Beyer e Mell termina em ~850°C e assim I02 também é coerente com os dados da ref. 45.

Por fim na tabela IV.6 vemos que o nitrogênio tende a dificultar a evolução do hidrogênio: este evolui totalmente do a-Si:H à temperatura de 677°C, enquanto no nitreto ele permanece ligado a silício (e também a nitrogênio, no caso da amostra I02) até pelo menos 777°C.

## CAPÍTULO V

### DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

No capítulo anterior apresentamos dados sobre as propriedades ópticas (gap óptico, índice de refração, parâmetros de desordem) e vibracionais (bandas de absorção no IV) das amostras de nitrato de silício amorfo hidrogenado. Propriedades vibracionais se relacionam com a estrutura do material, através da absorção integrada (densidade de ligações e composição) e da forma das bandas de absorção, enquanto as propriedades ópticas dizem respeito à distribuição dos estados eletrônicos ocupados e vazios. Observamos que as propriedades variam com a temperatura de recozimento.

Neste capítulo procuramos determinar as propriedades estruturais das amostras e a partir delas explicar as propriedades opto-eletrônicas observadas.

#### V.1- Estrutura Local do $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$

Vários fatores determinam a estrutura de um filme durante o seu crescimento: os elementos químicos que compõe a amostra, o processo de crescimento e os parâmetros de deposição. Já foi dito no capítulo I que é intrínseco dos processos de deposição de materiais amorfos o acúmulo de tensões internas no filme, devido à distribuição aleatória dos átomos que o compõe.

Resultante disto é que podemos esperar o surgimento de "voids", ou pequenas cavidades, no volume da amostra. Estudos de raios-X mostraram a presença destes voids em vários materiais (para o a-Ge Temkim encontrou voids com não mais que 7 Å [47]). Processos com baixa velocidade de deposição e alta temperatura do substrato permitem a diminuição e talvez a eliminação dos voids [43]. O conteúdo de hidrogênio também determina o surgimento de voids: Beyer e Wagner observaram que quando [H] é baixo (menos de 20%at., porcentagem atômica) filmes de SP e GD-Si:H são compactos, mesmo para baixas temperaturas de deposição [48]. Quando [H] > 20%at. os filmes apresentam voids [idem].

Medidas de evolução de hidrogênio no a-Si:H mostram comportamento semelhante ao indicado na figura IV.13, ou seja, a presença de dois picos, um localizado em 370 e outro em 570 ou 650°C [42,43,44,46], cuja interpretação sempre foi motivo de controvérsia. A análise das curvas de evolução feita por Beyer [43] permitiu afirmar que o pico de temperatura mais baixa (LT, *low temperature*) se deve à presença de voids interligados, pelos quais o hidrogênio evolui na forma molecular. O outro pico (HT, *high temperature*) ocorre pela evolução de hidrogênio atômico através do filme compacto, sem voids (o hidrogênio atômico se recombina na superfície formando H<sub>2</sub>). A mesma explicação foi dada para amostras de GD-Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub>, em outro trabalho [45].

Comparamos nossas curvas de evolução (figuras IV.13, 14 e 15) com os dados da literatura [42-45] e verificamos que todas as nossas amostras possuem o pico LT: em ~340°C para o a-Si:H (amostras I04 e 6SiH); em ~530°C para a I05; e em ~630°C para a I02. Portanto, de acordo com Beyer [43] e Beyer e Mell [45], todas

as nossas amostras apresentam voids. Observa-se um deslocamento dos picos de evolução na direção de temperaturas maiores com o aumento da concentração de nitrogênio, concordando com o que Beyer e Mell observaram, na ref. 45. No nosso experimento não atingimos o pico HT dos filmes de nitreto de silício.

Os espectros de infravermelho mostrados na figura III.4 fornecem outros detalhes da estrutura das amostras. Por exemplo, sabemos que não há átomos de nitrogênio ligados a mais de um átomo de hidrogênio pois não ocorre o modo (N-H)<sup>bend</sup>. Ao contrário, na amostra I04 ocorre o modo (Si-H)<sup>bend</sup> e portanto devem existir ligações do tipo =SiH<sub>2</sub> e talvez -SiH<sub>3</sub>. Na amostra I01 o silício não se liga com o hidrogênio, já que não vemos o modo (Si-H)<sup>stret</sup>.

A banda (Si-H)<sup>stret</sup> do silício amorfo hidrogenado pode fornecer informações acerca da estrutura do material. Vemos na figura IV.12 que a banda relativa à amostra 6SiH se deve à absorção em duas frequências: 2000 e 2100 cm<sup>-1</sup>. A intensidade da absorção nestas frequências depende das condições de preparação. Pode ocorrer que a amostra apresente absorção numa ou noutra frequência [43] ou em ambas [34], como no nosso caso.

Existem duas correntes de pensamento que tentam explicar as frequências de vibração do modo stretching (Si-H). Uma delas se baseia nos possíveis tipos de ligação entre o silício e o hidrogênio: ≡SiH, =SiH<sub>2</sub>, -SiH<sub>3</sub>, cadeias de (SiH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; o princípio utilizado é que a frequência de vibração depende da eletronegatividade dos elementos próximos à ligação (variação da energia de ligação). A outra corrente diz que a frequência de vibração depende da constante dielétrica do meio em torno da ligação Si-H, qualquer que seja o tipo desta.

Esta última corrente de pensamento é devida a Beyer [43]. Se baseia nos cálculos de Cardona [49] que predizem que uma ligação Si-H vibra em  $2000\text{ cm}^{-1}$  caso ela esteja numa matriz compacta de silício, cuja constante dielétrica é  $\epsilon \sim 12$ . Se esta ligação se encontra na superfície de uma cavidade deve haver um deslocamento na frequência de vibração, que depende da constante dielétrica e do tamanho da cavidade (equação (10) da ref. 49). Resultados obtidos por EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) mostram que ligações  $=\text{SiH}_2$  e  $\equiv\text{SiH}$  vibram com a mesma frequência ( $2100\text{ cm}^{-1}$ ) na superfície do c-Si [50].

A isto Beyer somou seus resultados experimentais. Antes de mais nada ele associou, como já vimos, o pico de evolução a baixas temperaturas, LT, com a existência de voids e o pico a altas temperaturas, HT, com a difusão de hidrogênio atômico através do filme compacto. Além disso Beyer obteve espectros IV antes do experimento de evolução (dissemos, na seção IV.2.b, que seus experimentos não permitem medir a transmissão no IV durante a evolução). O que ele observou foi que:

- i) amostras cujos espectros mostravam absorção apenas em  $2100\text{ cm}^{-1}$  apresentam curvas de evolução com picos LT e HT;
- ii) amostras que absorvem apenas em  $2000\text{ cm}^{-1}$  apresentam curvas de evolução com o pico HT somente.

Sua conclusão é que a vibração em  $2100\text{ cm}^{-1}$  se deve às ligações Si-H ( $\equiv\text{SiH}$  ou  $=\text{SiH}_2$ ) existentes na superfície de voids. A vibração em  $2000\text{ cm}^{-1}$  ocorre quando o material é compacto.

A interpretação de que o pico LT se deve à presença de voids no filme e o pico HT à ausência dos mesmos parece-nos válida para nossas amostras. Comparando as figuras IV.11 e 14, relativas

À amostra I05, vemos que após a evolução do pico LT o filme se contrai. Isto é coerente com a idéia de que durante a deposição se formam voids no interior do filme. À medida que o hidrogênio evolui ligações Si-Si vão se reconstruindo, até que num determinado momento a estrutura com voids se torna instável. Os voids então colapsam e o filme se torna mais compacto, diminuindo a espessura. O mesmo efeito do tratamento térmico foi observado em amostras de GD-Si:H [48].

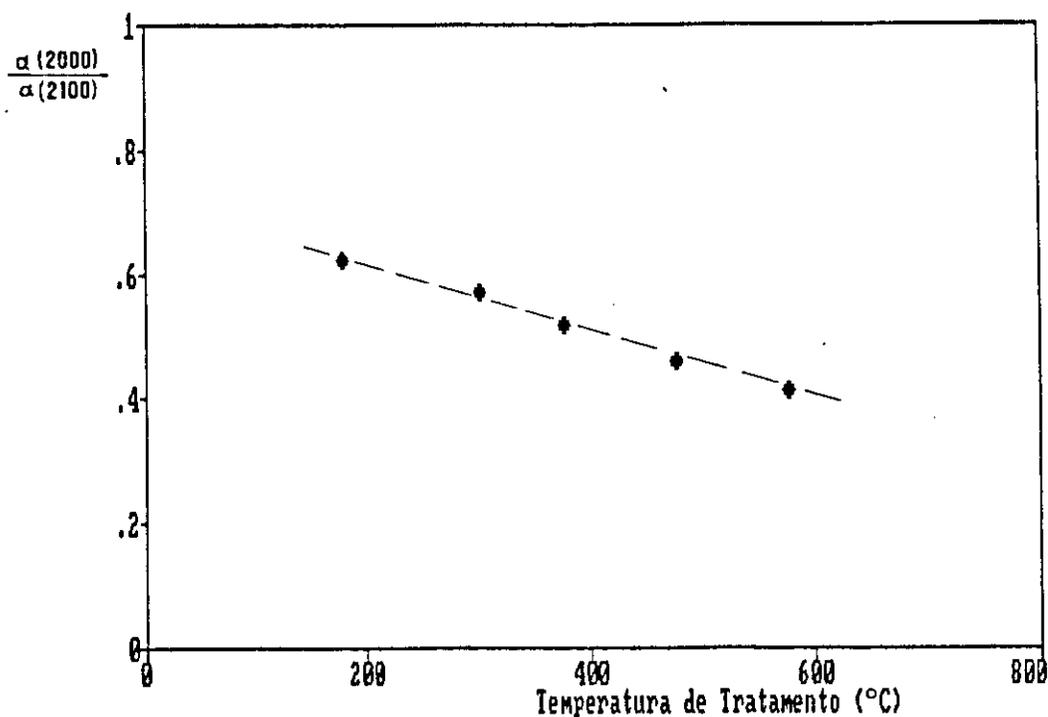


fig. V.1-Razão entre os coeficientes de absorção encontrados nas frequências de 2000 e 2100  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes à banda (Si-H)<sup>str</sup> da amostra 6SiH (fig. IV.12).

Considerando que a associação pico LT-voids é válida, a outra associação, voids-absorção em 2100  $\text{cm}^{-1}$ , não pode ser, ao menos para nossas amostras. A verificação é direta: se, para as nossas amostras de a-Si:H, a vibração em 2100  $\text{cm}^{-1}$  se

correlacionasse com o pico LT então ela deveria desaparecer após recozimento a  $T_a = 477^\circ\text{C}$ . Contudo a figura V.1 mostra que a vibração em 2100 é menos afetada por  $T_a$  que a vibração em 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

Uma vez que a separação 2000-2100  $\text{cm}^{-1}$  da banda (Si-H)<sup>stret</sup> não pode ser explicada pelo modelo de voids para as nossas amostras, vamos considerar o outro modelo.

Na figura V.2 vemos três tipos de moléculas de silano ( $\text{SiH}_4$ ) alteradas: alguns átomos de hidrogênio foram substituídos por radicais  $R_i$ , que podem ser átomos ou grupos de átomos.

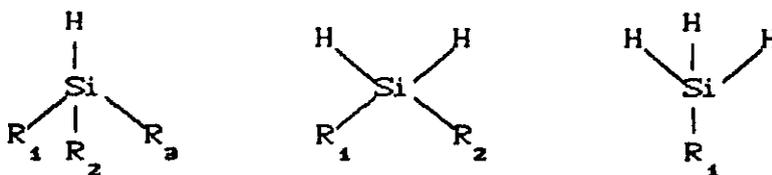


fig. V.2-Moléculas alteradas de silano, indicando os grupos de ligação Si-H.

Lucovsky [51] verificou que existe uma relação linear entre a frequência  $\omega_{\text{SiH}}$  do modo (Si-H)<sup>stret</sup> e a soma das eletronegatividades dos radicais  $R_i$ . Esta relação é única para cada tipo de molécula, isto é,  $R_1 R_2 R_3 \text{SiH}$  (monohidreto),  $R_1 R_2 \text{SiH}_2$  (dihidreto) e  $R_1 \text{SiH}_3$  (trihidreto). A seguir o autor argumenta que no sólido a influência dos segundos vizinhos sobre a frequência de vibração da ligação é desprezível. Portanto as retas obtidas com os dados moleculares devem ser satisfatórias quando usadas para ligas amorfas de silício hydrogenado. Isto vale para  $a\text{-SiO}_2\text{:H}$  e  $a\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ , onde as ligações Si-H são do tipo  $(R_i)_3\text{SiH}$ , com  $R_1 = \text{O}$  e N, respectivamente.

Fazendo  $R_1 = \text{Si}$ , Lucovsky encontrou que no a-Si:H as ligações Si-H vibram nas seguintes frequências:

-monohidreto [(Si) <sub>3</sub> SiH]:	$\omega_{\text{SiH}} = 2000 \text{ cm}^{-1}$
-dihidreto [(Si) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub> ]:	$\omega_{\text{SiH}} = 2100 \text{ cm}^{-1}$
-trihidreto [(Si)SiH <sub>3</sub> ]:	$\omega_{\text{SiH}} = 2140 \text{ cm}^{-1}$

que são as frequências do modo (Si-H)<sup>stret</sup> apontadas na literatura em geral. A última frequência, 2140 cm<sup>-1</sup>, foi observada por Freeman e Paul [34], mas não está presente nas nossas amostras.

Usando as retas  $\omega_{\text{SiH}}$  versus eletronegatividade da ref. 51 encontramos que:

- as amostras de a-Si:H, I04 e 6SiH, apresentam dois grupos de ligação Si-H: monohidreto e dihidreto;
- as amostras com nitrogênio apresentam principalmente o grupo dihidreto. Os radicais  $R_1$  e  $R_2$  da figura V.2 são silício e nitrogênio para as amostras I03, I08 e I05 e dois átomos de nitrogênio para I02.

Os dados de fotoemissão, seção IV.1.c, além da concentração relativa fornecem outra informação acerca da estrutura do material. Seguindo a argumentação de Kärcher e outros [41] o pico Si2p do nitreto de silício é mais largo pois deriva da superposição de componentes quimicamente deslocados. Cada componente corresponde à emissão de elétrons a partir de átomos de silício numa certa configuração SiN<sub>n</sub>, ou seja, átomos de silício ligados a n átomos de nitrogênio. Os componentes estão indicados na figura V.3 junto com o respectivo valor de n.

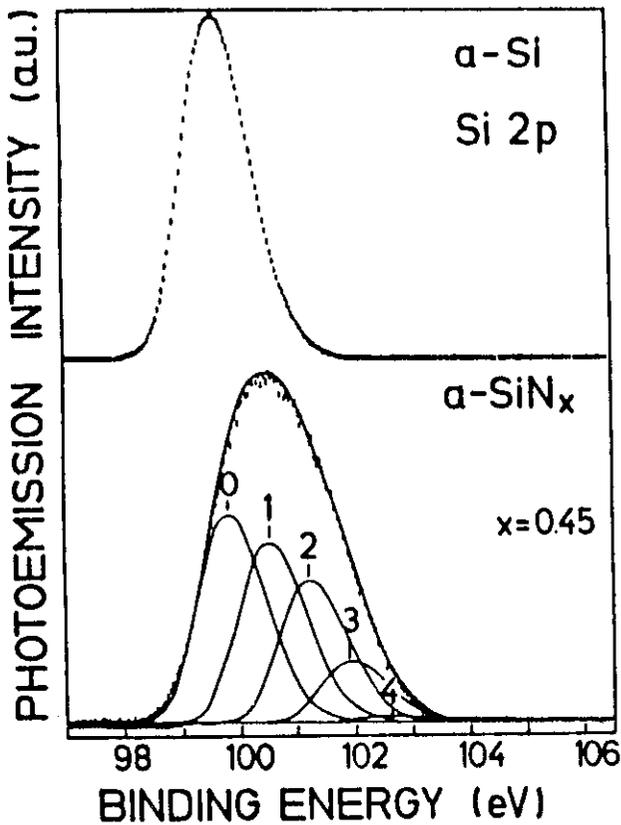


fig. V.3-Picos de fotoemissão obtidos por Kärcher [41] para o silício e nitreto de silício amorfos. No nitreto o pico se alarga pois os átomos de silício se encontram em diferentes configurações  $\text{SiN}_n$ , onde  $n$  é o número de átomos de nitrogênio ligados ao átomo de silício ( $n$  varia de 0 a 4). Os autores deconvoluiram o pico experimental em cinco componentes, cada um correspondente a um valor de  $n$ .

Não foi tentado calcular a intensidade de cada componente quimicamente deslocado no nosso caso. No entanto podemos relacionar esta intensidade com a largura a meia altura (FWHM) do pico Si2p, pois se um dos componentes deste for muito mais intenso que os outros resulta que o pico Si2p será mais estreito do que se os componentes fossem igualmente intensos. Usando este raciocínio concluímos, com os valores de FWHM da tabela IV.4, que a distribuição nas configurações  $\text{SiN}_n$  aumenta com o conteúdo de nitrogênio até uma certa composição (amostra I05) a partir da qual passa a haver predominância de um dos componentes. Esta predominância, quando a concentração de nitrogênio é alta, é explicada pela coordenação de quase todos os átomos de silício com o nitrogênio, como mostra a figura IV.6. Voltaremos a esta

conclusão quando discutirmos a distribuição dos estados na BV.

A última informação que o experimento de fotoemissão nos dá é a de que o nitreto de silício amorfo hidrogenado não segrega nas fases Si e  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , durante a deposição. A razão é que os picos Si2p do silício puro e do nitreto de silício estequiométrico estão separados por uma energia de aproximadamente 3 eV. Se as nossas amostras fossem compostas das duas fases deveríamos obter dois picos com diferentes intensidades ao invés de um, como mostra a figura IV.7. Portanto o que vale para as nossas amostras é o modelo da rede aleatória contínua, resultado também encontrado por Kärcher e outros [41].

Não foram feitas medidas de fotoemissão nas amostras recozidas, o que nos mostraria se o tratamento térmico provoca ou não segregação, e a que temperatura. Morimoto e colaboradores procuraram observar este efeito, através de espalhamento Raman e ressonância paramagnética, em duas amostras de  $\text{SP-Si}_x\text{N}_y$  [52]. Seus resultados mostram que para  $y/x \sim 0.28$  não ocorre segregação, mesmo após cristalização, a  $T_a \sim 900^\circ\text{C}$ . Entretanto, para  $y/x \sim 0.78$  os autores concluíram que ocorre segregação nas fases Si e  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a partir de  $600^\circ\text{C}$  (nenhuma das fases cristaliza até, pelo menos,  $1000^\circ\text{C}$ ).

A partir destes resultados poderíamos esperar que a amostra I05 segregasse devido a recozimento. O mesmo não podemos dizer das amostras I03 e I08, cujos valores de  $y/x$  são intermediários aos das amostras analisadas na ref. 52. As amostras I02 e I01 são superestequiométricas ( $y/x > 4/3$ ) e, portanto, não devem segregar.

Nada podemos concluir a respeito da densidade de ligações pendentes e "erradas" ( $=\text{N}-\text{N}=\text{}$ , por exemplo). No cálculo da

composição a partir do infravermelho desprezamos a densidade de ligações pendentes (l.p.) de silício, o que realmente pode ser feito pois [l.p.]  $\approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  para o a-Si [37] e com certeza bem menor para o a-Si:H. No entanto a densidade de ligações pendentes é importante como indicador de desordem, e pode ser relacionada com o parâmetro de Urbach  $E_0$  [32.b]. Outro aspecto é que podemos depositar amostras com estequiometria  $y/x > 4/3$ . Isto pode ser em parte explicado pela presença do hidrogênio na liga: o silício tende cada vez mais a se coordenar totalmente com o nitrogênio, enquanto este procura aumentar o número de ligações com o hidrogênio. Porém, o fenômeno é observado mesmo quando não há hidrogênio na liga a-Si  $N_x Y_y$  [41] e então as hipóteses de ligações do tipo =N-N= e de ligações pendentes de nitrogênio ganham força. Entretanto, medidas de ressonância paramagnética não confirmam a existência de spins não emparelhados nos átomos de nitrogênio [38].

Por fim vamos discutir a influência da temperatura sobre a estrutura do material.

Começamos pela diminuição da absorção integrada da banda (Si-N)<sup>assim</sup> com o tratamento térmico. Em princípio isto indicaria quebra de ligações Si-N, com conseqüente evolução de nitrogênio. Beyer e Mell [45] observaram evolução de  $N_2$  e  $NH_3$  em GD-Si  $N_x H_y Z_z$ , porém a  $T_u > 700^\circ C$  e com magnitude duas ordens de grandeza menor que a evolução de hidrogênio. Mais provável é que a diminuição de  $I_{SiN}$  se deva a problemas de cálculo: a banda é muito larga, dificultando a determinação do coeficiente de absorção. Além disso a banda (Si-N)<sup>assim</sup> coincide com a banda (Si-H)<sup>vag</sup>, que com certeza diminui com a evolução de hidrogênio.

A principal influência da temperatura sobre a estrutura do material é a evolução do hidrogênio. Voltando à tabela IV.6 vemos que no a-Si:H (amostras I04 e 6SiH) praticamente todo o hidrogênio evoluiu após tratamento a 677°C. Na amostra I05 todo o hidrogênio ligado a nitrogênio evoluiu a 577°C, porém, após recozimento a 777°C a banda (Si-H)<sup>stret</sup> se reduz a 17% do valor inicial, sem contudo desaparecer. Na I02, a mais nitrogenada das quatro, a absorção integrada da banda (Si-H)<sup>stret</sup> é 33% e da banda (N-H)<sup>stret</sup> 51% dos valores iniciais, para a mesma temperatura de tratamento. Maeda e Nakamura [53] observaram comportamento parecido em amostras de a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:H: após recozimento a 1000°C a banda (Si-H)<sup>stret</sup> se reduz a 35% e a de (N-H)<sup>stret</sup> a 11% dos valores iniciais.

Portanto, a presença do nitrogênio dificulta a quebra da ligação Si-H. Isto é coerente com o aumento da energia desta ligação com o conteúdo de nitrogênio, como indicado anteriormente por outros dados do infravermelho (tabela IV.3), de fotoemissão (tabela IV.4, energia de ligação do elétron no estado de caroço Si2p) e de evolução de hidrogênio (deslocamento do pico LT para temperaturas maiores).

Já afirmamos anteriormente que um outro efeito da temperatura é a contração do filme (figura IV.11, amostra I05). A espessura desta amostra diminuiu 5%, dos quais 3% entre 577 e 677°C. Dissemos também que a contração nesta faixa de temperatura se deve à colapso dos voids.

## V.2- Propriedades Eletrônicas do $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$

Nesta seção discutirei a distribuição em energia dos estados nas bandas de valência e condução, BV e BC, e no gap óptico. A discussão é estritamente qualitativa, baseada nos dados ópticos obtidos e em acordo com as propriedades estruturais apresentadas.

### V.2.a- Gap Óptico e Índice de Refração

Na figura V.4 apresentamos um cálculo, feito por Adler [54.a] com o método de tight-binding, representando a densidade de estados do  $a\text{-Si}$  e do  $a\text{-Si:H}$ . No primeiro caso temos as bandas ligante e antiligante Si-Si e os estados devidos às ligações pendentes. O efeito do hidrogênio é passivar a maior parte das ligações pendentes e quebrar ligações distorcidas Si-Si, retirando estados do gap e das caudas e criando estados ligantes e antiligantes Si-H. Estes últimos estão pouco abaixo dos estados antiligantes Si-Si, na BC (figura V.4.b). Já os estados ligantes Si-H são mais profundos na BV, pois a energia da ligação Si-H é maior que a da ligação Si-Si (3.4 contra 2.4 eV, aproximadamente, conforme ref. 54.b, p.48). Como consequência espera-se que quanto mais hidrogênio no material maior o gap óptico, o que foi observado por Freeman e Paul [55] ao depositarem amostras de SP-Si:H com diferentes quantidades de hidrogênio. O mesmo efeito observamos nas nossas amostras, retirando hidrogênio por recozimento (figura IV.8).

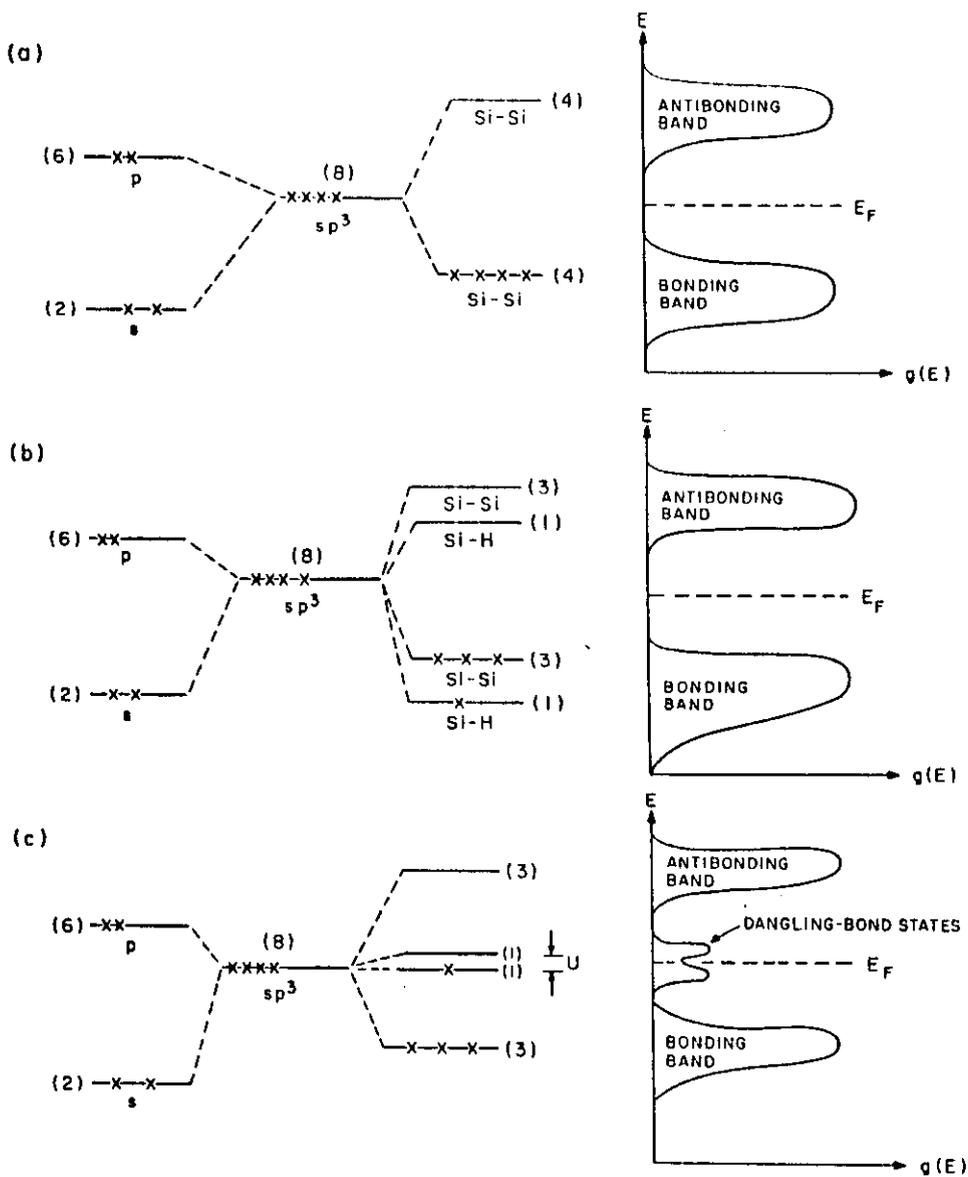


fig. V.4-Bandas do  $a\text{-Si:H}$  obtidas pelo modelo de *light-binding* [54.a]. (a) Silício amorfo sem hidrogênio e sem ligações pendentes; (b)  $a\text{-Si:H}$ , os estados anti-ligantes Si-H estão próximos dos Si-Si, porém os estados ligantes Si-H são profundos na BV; (c)  $a\text{-Si}$  com ligações pendentes.

Baseado nos dados de fotoemissão de Kärcher e outros [41] sabemos que a banda de valência se compõe dos seguintes estados, em ordem decrescente de energia: estados ligantes Si-Si, Si-H,

estados não ligantes  $N2p_z$  e estados ligantes Si-N. Uma vez que a separação entre os estados ligantes e antiligantes de uma ligação é dada pela energia desta ligação podemos inferir quais estados compõem a BC. São eles, em ordem crescente de energia: estados antiligantes Si-H, Si-Si e Si-N.

Desta forma podemos explicar a variação do gap óptico nas nossas amostras através das densidades de ligações da figura IV.6:

Nas amostras semicondutoras o gap abre devido ao aumento de [Si-H] e diminuição de [Si-Si]; a partir da I03 começa a crescer a densidade de estados  $N2p_z$  e Si-N, porém estes permanecem mascarados pelos estados Si-H. Entre a I05 e I02 ocorre a brusca queda de [Si-H] o que provoca o grande aumento de  $E_{OPT}$  ([Si-Si] já é praticamente nula para a I05)

A transição semiconductor+isolante ocorre entre as amostras I05 e I02 pois nesta última o topo da banda BV é determinado pelos estados  $N2p_z$  e o fundo da BC pelos estados antiligantes Si-N. Estes estados são bem mais separados que os estados antiligantes Si-H e ligantes Si-Si.

A dependência de  $E_{OPT}$  com  $T_a$  é similar para as três amostras semicondutoras aquecidas: o gap se mantém constante até  $\sim 300^\circ C$  e então cai quase linearmente com  $T_a$ . Uma vez que as curvas de evolução são diferentes, como mostram as figuras IV.13 e 14, a dependência de  $E_{OPT}$  com o conteúdo de hidrogênio não deve ser a mesma para cada amostra, porém faltam elementos para esta discussão.

Enquanto o gap óptico se relaciona com a borda de absorção o índice de refração está ligado a toda a banda fundamental de absorção, isto é, com todo o espectro de  $\epsilon_2(\omega)$ . Isto significa que

o índice traz em si informação sobre os estados em toda a banda de valência e de condução.

O índice de refração estático é obtido da equação II.6.a, usando  $\epsilon_1(0) = n_0^2$ . O resultado é:

$$(1) \quad n_0^2 = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_2(\omega)}{\omega} d\omega$$

Na figura V.5 vemos como varia  $n_0^2$  em função da concentração relativa. A variação é monótona, porém, mais intensa para  $y/x \leq 0.55$ . Para tentar compreender a dependência de  $n_0^2$  em  $y/x$  vamos analisar como muda o espectro de  $\epsilon_2(\omega)$ . Como mostra a teoria das transições diretas (equação II.7)  $\epsilon_2(\omega)$  depende da densidade conjunta de estados,  $J_{vc}(\omega)$ , mediada pelo elemento de matriz destes estados,  $|p_{vc}(\omega)|^2$  (a dependência de  $|p_{vc}|^2$  em  $k$ , vetor de onda no cristal, foi desprezada na obtenção da equação II.7, porém foi mantida a dependência em  $\omega$ ).

No caso de sólidos amorfos vimos que  $J_{vc}(\omega)$  pode ser substituída pela convolução da densidade de estados nas bandas BV e BC, quando os estados estão separados pela energia  $\hbar\omega$ . Na figura V.6 apresentamos o espectro de  $\epsilon_2(\omega)$  do silício amorfo, medido por Pierce e Spicer [57], e a convolução das densidades de estados, também medida para a-Si. A densidade na banda de valência,  $g_v(E)$ , foi determinada por fotoemissão enquanto a densidade na banda de condução,  $g_c(E)$ , foi obtida por *Yield Spectroscopy* [58]. A partir da convolução das densidades de estados e do espectro de  $\epsilon_2(\omega)$ , Ley [58] determinou a dependência em energia de  $|p_{vc}(\omega)|^2$ , também mostrada na figura V.6.

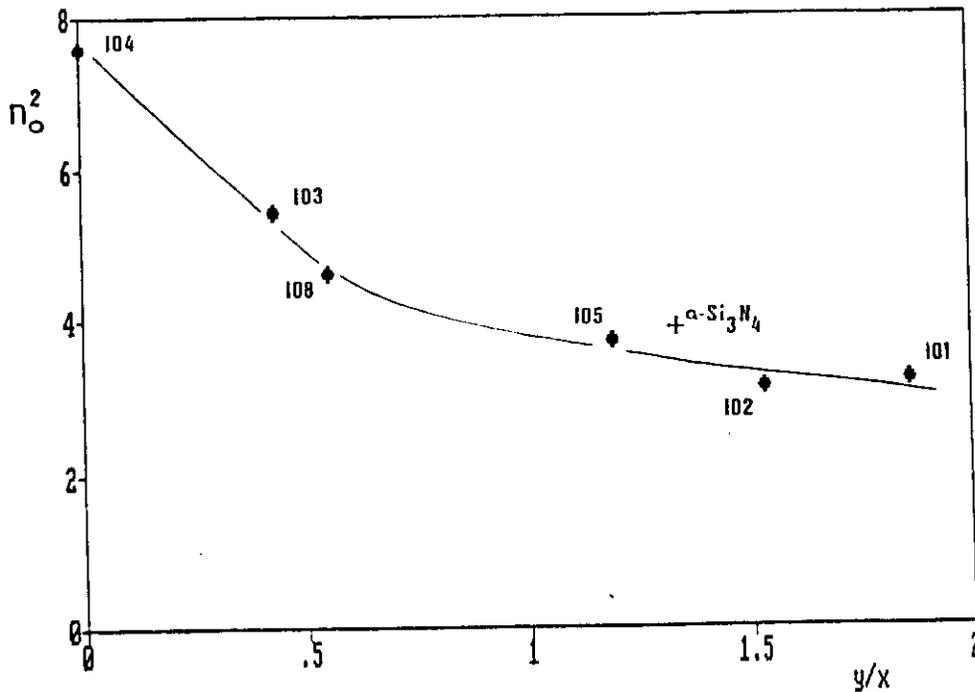


fig. V.5-Índice de refração estático em função da concentração relativa. A partir da amostra 108 a variação é mais suave. O valor obtido da literatura para  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  [56] concorda razoavelmente com os nossos dados.

O valor de  $\varepsilon_2^{\max}$  do nitreto de silício amorfo, obtido por Phillip [56] é bem menor que o do silício amorfo. Entretanto a convolução da densidade de estados deve ser maior no  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , já que existem mais ligações gerando estados de valência e de condução. Isto implica em que  $|p_{vc}|^2$  é menor no nitreto.

Nas nossas amostras a densidade total de ligações também cresce com o conteúdo de nitrogênio. Uma vez que  $n_0^2$  diminui com  $y/x$  deve ocorrer uma alteração no espectro de  $\varepsilon_2(\omega)$  similar à mostrada na figura V.6. Isto significa que, para nossas amostras,  $|p_{vc}|^2$  diminui com o aumento do conteúdo de nitrogênio.

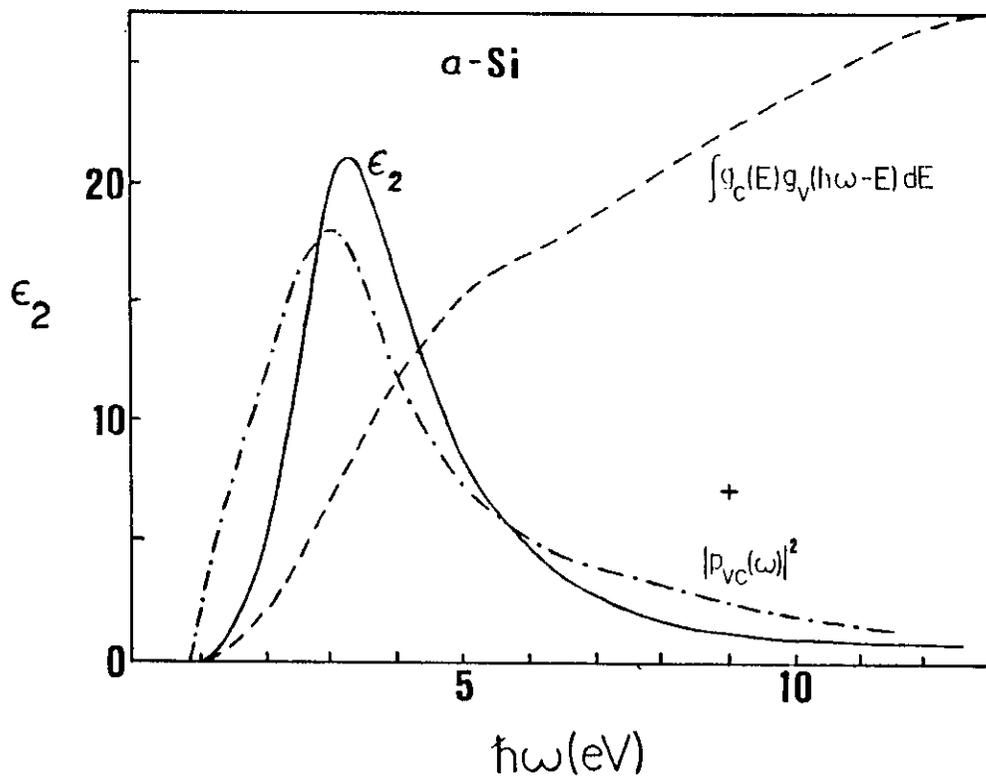


fig. V.6-Banda fundamental de absorção  $\epsilon_2(\omega)$  [57]. Também representados a convolução das densidades de estados e o elemento de matriz  $|p_{VC}|^2$ , em unidades arbitrárias. A cruz indica o valor  $\epsilon_2^{\max}$  do  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  [56].

A variação de  $n_0$  com a temperatura (figura IV.9) é entendida através da equação (1) e da figura IV.8 ( $E_{\text{OPT}} \times T_a$ ). Com o tratamento térmico quebram-se ligações Si-H, com reconstrução das ligações Si-Si e conseqüente diminuição de  $E_{\text{OPT}}$ . Menor gap óptico significa que a curva  $\epsilon_2(\omega)$  inicia em energias menores. Assim sendo, o integrando na equação (1) aumenta, e também  $n_0$ .

#### V.2.b- Parâmetros de Desordem

Os parâmetros de desordem,  $\gamma^{-1}$  e  $E_0$ , foram introduzidos no capítulo II. Eles tem origem em regiões diferentes da curva  $\alpha(E)$ ,

e foram associados com diferentes tipos de transição: banda-banda para  $\gamma^{-1}$  e cauda-banda para  $E_0$  (figura II.3). A interpretação destes parâmetros pode ser melhor compreendida usando um modelo introduzido por P.W. Anderson [59] e chamado de *Localização de Anderson*. A figura V.7 mostra um esquema do modelo [2].

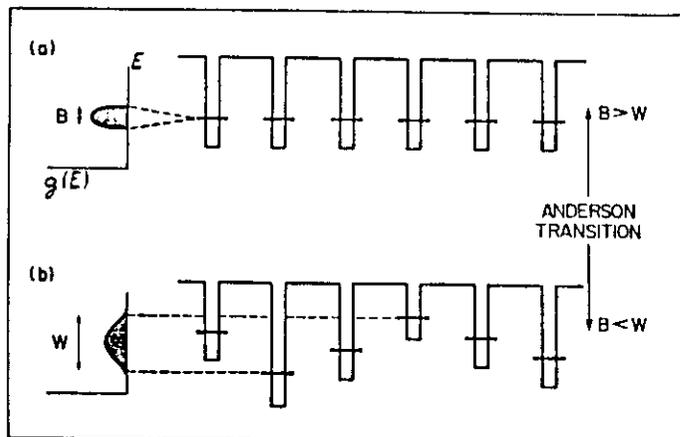


fig. V.7-Representação da Localização de Anderson dos estados de valência, no modelo tight-binding de um elétron.

A figura V.7(a) mostra uma rede cristalina onde os sítios atômicos são indicados por poços de potencial (os traços correspondem à energia de ligação do elétron de valência, para o átomo isolado). Num sólido cristalino os níveis de energia do átomo isolado originam uma banda de largura B, na qual todos os estados são estendidos; são os *estados de Bloch*.

Suponhamos agora que desordem seja introduzida na rede de tal forma que a profundidade dos poços de potencial (e portanto os níveis de energia dos elétrons de valência) varie aleatoriamente, como na figura V.7(b). A densidade de estados agora se distribui pela largura W e a borda da banda não é mais bem definida, resultado da distribuição aleatória. A função de onda do elétron em cada estado indicado em V.7(b) se estende numa certa região do

espaço, em torno do poço correspondente àquele estado. Se na extensão desta função de onda não houver um outro estado equivalente significa que o estado que o elétron ocupa é *localizado*. O fato que emerge do modelo de localização de Anderson é que se  $W$  for muito maior que  $B$ , após introdução de desordem, então todos os estados serão localizados.

Tomemos o caso em que  $W$  não é muito maior que  $B$ . Na região central da densidade de estados indicada em V.7(b) haverá um grande número de estados equivalentes não muito afastados entre si, enquanto nas caudas os estados equivalentes serão bem menos numerosos e portanto bem mais distanciados. Entre os estados mais numerosos ocorre percolação, pois há grande superposição das funções de onda. Isto significa que os estados da região central de  $g(E)$  são estendidos, enquanto os estados das caudas são localizados. A separação entre estados localizados e estendidos é a *borda de mobilidade*, mostrada na figura II.3. Em realidade outros efeitos devem ser levados em conta, além da distribuição dos níveis de energia, como a correlação entre os elétrons de valência e a desordem decorrente da *posição* aleatória dos poços de potencial. Entretanto, este modelo serve bem como substrato para a discussão dos nossos parâmetros de desordem.

Voltando às seções II.2.b e II.2.c e à figura IV.10 vemos que  $\gamma^{-1}$  pode ser interpretado como a distribuição em energia dos estados estendidos. Pelo modelo de Anderson, quanto maior o valor de  $\gamma^{-1}$  maior será também o valor de  $W$ .

Por outro lado vimos que os níveis de energia dos estados  $Si2p$  são afetados pela proximidade dos átomos de nitrogênio, os quais aumentam a energia de ligação desses estados (figura V.3).

Mais que isso: quanto mais aleatórias as configurações  $\text{SiN}_n$  (isto é, maior flutuação de  $n$ ) maior, então, a distribuição em energia dos níveis. Usando novamente o modelo de Anderson: quando cresce a largura do pico de fotoemissão, FWHM, cresce também  $W$ .

Neste sentido  $\gamma^{-1}$  se relaciona com a largura FWHM do pico de emissão Si2p. Na figura V.8 comparamos  $\gamma^{-1}$  com FWHM para amostras com diferentes composições e o que vemos é que realmente existe uma correlação entre as duas grandezas. Isto indica que  $\gamma^{-1}$  também diz sobre a randomicidade da configuração  $\text{SiN}_n$  e que esta é, pelo modelo de Tauc, responsável pela distribuição em energia dos estados de valência.

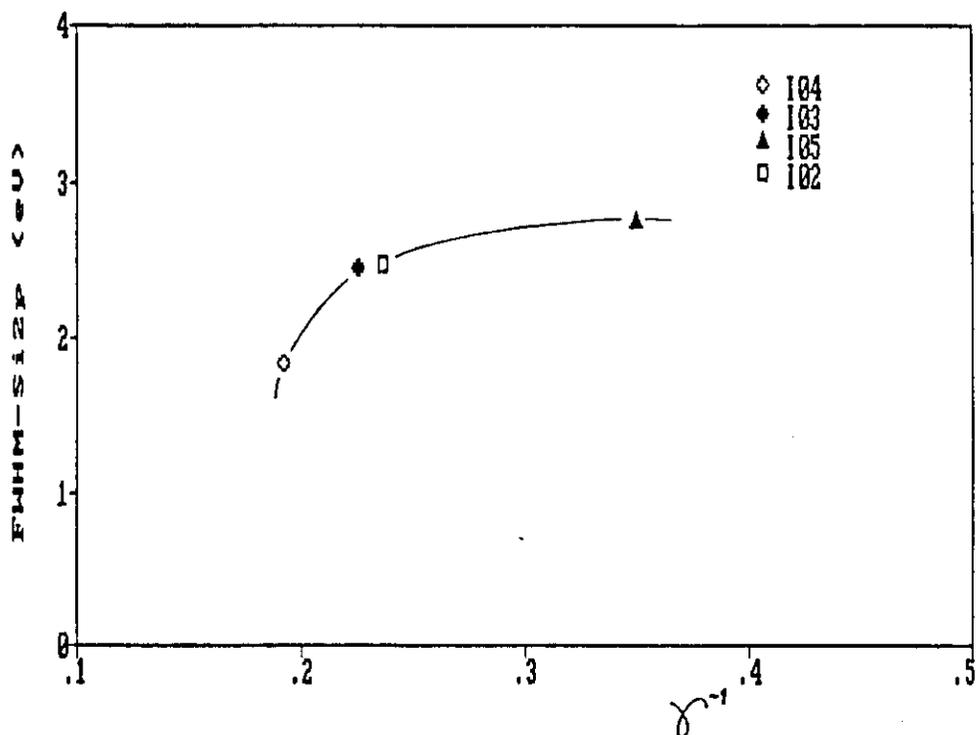


fig. V.8-Largura a meia altura do pico de emissão dos fotoelétrons Si2p, plotada contra o parâmetro de desordem de Tauc  $\gamma^{-1}$ .

Note que amostras com composições tão díspares quanto I03 e I02 ocupam quase o mesmo lugar na curva, ou seja a relação  $\gamma^{-1} \times \text{FWHM}$  não deve ser casual.

Agora vamos interpretar o parâmetro de desordem  $E_0$ . Como vimos na seção II.2.c  $E_0$  é definido a partir dos estados que formam as caudas, no topo da BV e no fundo da BC. Esses estados são localizados, segundo o modelo de Anderson.

Embora bem melhor determinado a partir do coeficiente de absorção que  $\gamma^{-1}$ ,  $E_0$  apresenta mais controvérsia na sua interpretação. Cody, por exemplo, mediu a absorção de amostras de GD-Si:H variando a temperatura de medição e de recozimento [32.b]. A partir da amostra sem tratamento térmico, mediu primeiro  $\alpha(E)$  a temperaturas abaixo da temperatura ambiente, diminuindo a desordem térmica. Em seguida fez tratamentos térmicos procurando introduzir desordem estrutural ao aumentar a densidade de ligações pendentes. Sua conclusão é de que as duas componentes -a térmica e a estrutural- existem e podem ser quantificadas.

Outros autores [20,54.b] associam este parâmetro com ligações distorcidas Si-Si, já que assim a energia de ligação é diminuída empurrando os estados ligantes mais para o topo da BV e os antiligantes mais para o fundo da BC, ou seja, nas caudas das bandas. Note que neste caso os estados também seriam localizados. Esta associação, do parâmetro  $E_0$  com ligações distorcidas, é coerente com a interpretação de transição cauda-banda ou banda-cauda para a região exponencial de  $\alpha(E)$ .

Uma comprovação indireta desta associação,  $E_0$  versus ligações distorcidas, foi obtida por Bustarret e Morgado [60] através de medições Raman. Usando resultados anteriores que

relacionavam a largura  $\Gamma$  do pico TO do silício com a flutuação média do ângulo das ligações Si-Si ( $\Gamma = 6.74 \overline{\Delta\theta}$ ,  $\Gamma$  em  $\text{cm}^{-1}$  e  $\overline{\Delta\theta}$  em graus [61]), Bustarret e Morgado encontraram que no caso do GD-Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub> semicondutor ( $y/x < 0.8$ )  $\Gamma$  era linear com  $E_0$ . Sua conclusão é que o parâmetro de Urbach é mesmo um indicador da densidade de ligações distorcidas.

Em vista do que foi discutido até agora sobre desordem algumas conclusões podem ser tiradas acerca das nossas amostras. Quando é baixo o conteúdo de nitrogênio, a influência deste é: primeiro, variar a energia das ligações Si-Si de modo tão aleatório quanto seja a distribuição dos átomos de nitrogênio no filme (variação da largura FWHM do pico de emissão Si2p, tab. IV.4, e de  $\gamma^{-1}$ , fig. IV.4); segundo, distorcer as ligações Si-Si pela diferença de raio e característica trigonal do nitrogênio (variação de  $E_0$ , fig. IV.4). Esta distorção parece continuar para as amostras isolantes até um valor de saturação, porém  $\gamma^{-1}$  sofre uma descontinuidade provavelmente devida a que com uma grande concentração de nitrogênio menos possibilidades de ligações tem o silício (menor flutuação nas configurações SiN<sub>n</sub>).

A figura IV.11 mostra a influência do tratamento térmico nos parâmetros de desordem. A variação de  $\gamma^{-1}$  é muito menor com  $T_a$  do que com a composição e além disso a determinação deste parâmetro é limitada pelo grande valor de  $\alpha$  (portanto pelo pequeno valor da transmissão) e pela extrapolação do índice de refração. Deste modo o comportamento de  $\gamma^{-1}(T_a)$  deve ser olhado com restrições. Podemos dizer que se mantém constante pelo menos até  $T_a = 577^\circ\text{C}$ , o que afinal é razoável pois a ligação Si-N é muito forte para ser afetada com este tratamento térmico (evolução de

$\text{NH}_3$  e  $\text{N}_2$  só foi observada a temperaturas acima dos  $700^\circ\text{C}$  [48].

Entre  $577$  e  $677^\circ\text{C}$  há uma pequena diminuição de  $\gamma^{-1}$ .

Enquanto isso,  $E_0$  possui um comportamento bastante distinto que pode ser dividido em dois processos: o primeiro até  $577^\circ\text{C}$ , no qual o parâmetro de Urbach diminui paulatinamente com  $T_a$ , e o segundo entre  $577$  e  $677^\circ\text{C}$ , no qual  $E_0$  cresce bruscamente até quase o valor inicial. No capítulo anterior (seção IV.2.a) já havia apontado que neste intervalo de temperatura ocorre a maior variação tanto de  $E_0$  quanto de  $\gamma^{-1}$  e da espessura  $h$ . A seguinte interpretação é levantada para o fenômeno:

i)  $T_a$  até  $577^\circ\text{C}$  - a evolução do hidrogênio provoca pequena contração do filme ( $\Delta h=2\%$  num intervalo de  $550^\circ\text{C}$ ) o que parece não ser suficiente para alterar a distribuição de configurações  $\text{SiN}_n$ , e assim  $\gamma^{-1}$  se mantém aproximadamente constante. Entretanto, o aquecimento permite que a rede relaxe diminuindo as tensões internas e, portanto,  $E_0$  diminui. A criação de ligações pendentes não parece afetar este processo, porém lembramos que a amostra I05 possui inicialmente  $28\%$ at. de hidrogênio e até  $577^\circ\text{C}$  ela ainda permanece com  $\sim 11\%$ at., um valor grande o suficiente para a passivação de ligações pendentes que devem ser da ordem de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [38].

ii)  $T_a = 677^\circ\text{C}$  - a contração agora é considerável ( $\Delta h=3\%$  num intervalo de  $100^\circ\text{C}$ ), o que se deve à colapso dos voids, como já vimos. A quantidade de hidrogênio é de  $\sim 8\%$ at. e não podemos afirmar que a densidade de ligações pendentes aumentou muito, porém, com a contração relativamente brusca da amostra as tensões internas devem ter se acumulado resultando em maior flutuação dos ângulos de ligação e portanto maior  $E_0$ . A diminuição de  $\gamma^{-1}$  pode

estar relacionada com a segregação da amostra I05 nas fases Si e  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (menor flutuação de  $\text{SiN}_n$  implica em menor distribuição dos estados de valência).

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSÕES

Para compreender as propriedades de um sólido amorfo é fundamental conhecer a sua estrutura. Diversas técnicas vêm sendo utilizadas para determinar a composição, homogeneidade, distâncias e ângulos interatômicos e outros dados estruturais. Dentre estas técnicas a espectroscopia na faixa do infravermelho é das mais simples e acessíveis, além de não ser destrutiva. Esta técnica é particularmente adequada na avaliação do papel do hidrogênio em ligas amorfas. As propriedades opto-eletrônicas, como gap óptico e índice de refração, podem ser determinadas através de espectroscopia na região do visível-UV.

O objetivo deste trabalho foi, em primeiro lugar, relacionar as propriedades opto-eletrônicas com os dados da estrutura, obtidos a partir do infravermelho. Assim pudemos compreender como as densidades de ligações e a composição influenciam o gap óptico e o índice de refração. Em segundo lugar, procuramos entender melhor o papel do hidrogênio nas amostras, variando seu conteúdo através de sucessivos tratamentos térmicos.

As propriedades estruturais observadas nas nossas amostras de nitreto de silício amorfo hidrogenado,  $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ , foram:

i) O material não segregou nas fases Si e  $\text{Si}_3\text{N}_4$  durante a deposição, qualquer que fosse a composição;

ii) verificamos ser possível variar bastante a composição do

$a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ . Nas nossas amostras  $y/x = [\text{N}]/[\text{Si}]$  variou entre 0.43 e 1.86, quando no nitreto de silício cristalino  $y/x$  assume um único valor:  $y/x = 4/3$ ;

iii) as ligações Si-H se dão na forma de dihidretos (um átomo de silício ligado a dois átomos de hidrogênio), enquanto as ligações N-H se dão apenas na forma de monohidretos. Monohidretos  $\equiv\text{SiH}$  só ocorrem nas amostras de silício amorfo hidrogenado,  $a\text{-Si:H}$ ;

iv) todas as amostras apresentam micro-superfícies -ou voids-, possivelmente devido ao grande conteúdo de hidrogênio (entre 22 e 36%at., porcentagem atômica);

v) o nitrogênio aumenta a desordem da rede, deformando ligações. Isto se deve a que o nitrogênio tem característica trigonal e o silício é tetraédrico. A configuração de menor energia interna é a do  $c\text{-Si}_3\text{N}_4$ , onde todo átomo N se liga a três átomos Si, e todo átomo Si se liga a quatro átomos N. No amorfo, mesmo quando  $y/x = 4/3$ , as ligações Si-N ocorrem nas formas  $\text{SiN}_n$  ( $0 \leq n \leq 4$ ) e  $\text{NSi}_p$  ( $1 \leq p \leq 3$ ). Esta variedade de configurações provoca flutuações nos ângulos de ligação.

O gap óptico depende da composição do material. Encontramos que as amostras com  $y/x \leq 1.2$  são semicondutoras, com  $E_{\text{OPT}}$  de até 2.6eV, enquanto para  $y/x \geq 1.5$  as amostras são isolantes, com  $E_{\text{OPT}} > 5\text{eV}$ . A transição é muito brusca e ocorre na região do nitreto de silício estequiométrico. Dois fatores concorrem para este grande aumento do gap: a perda de conectividade entre os átomos de silício e a queda da densidade de ligações [Si-H].

O tratamento térmico diminui o conteúdo de hidrogênio de todas as amostras. As isolantes são menos afetadas, ou seja, o nitrogênio aumenta a estabilidade térmica da liga. Nas amostras

semicondutoras o gap óptico diminui com o recozimento, pois a quebra de ligações Si-H dá origem à reconstrução de ligações Si-Si, e portanto origina estados ligantes Si-Si no topo da banda de valência.

O estudo mais detalhado de uma das amostras revela que ocorre contração durante tratamento térmico. A contração não é linear com a temperatura de recozimento: existe uma faixa onde ela é mais pronunciada. Esta faixa de  $T_a$  coincide com o fim do primeiro pico de evolução, o qual está associado à presença de voids. Deste modo encontramos que a contração mais intensa do filme se deve à colaptação dos voids. O parâmetro de desordem  $E_o$ , em função de  $T_a$ , indica que a contração menos pronunciada é provocada pela relaxação de tensões internas. Indica também que com a colaptação dos voids as tensões internas se intensificam.

A espectroscopia na faixa do IV mostrou-se adequada para a determinação da composição. Para esta determinação podem ser usados dados da literatura: densidade de massa, constantes de proporcionalidade entre absorção integrada e densidade de ligações, relação  $E_{OPT}$  versus  $y/x$ . Apenas a constante  $A_{SiN}$  mostrou ser imprópria para o cálculo da densidade de ligações. Entretanto, a comparação com medidas independentes (fotoemissão) apresenta boa concordância com resultados do IV, quando são seguidos os procedimentos de cálculo adequados.

Observamos, também, que os dados do infravermelho, somados aos tratamentos térmicos, reproduzem os experimentos de evolução de maneira razoável. A vantagem do procedimento que utilizamos é poder acompanhar a mudança dos espectros a cada recozimento. Deste modo pudemos descartar a associação entre absorção em  $2100 \text{ cm}^{-1}$  da

banda (Si-H)<sup>estreit</sup> com a presença de voids, pelo menos nas nossas amostras de a-Si:H. Acreditamos que a absorção em 2000 cm<sup>-1</sup> se deva à vibração de ligações Si-H na forma de monohidretos ≡SiH, ao passo que os dihidretos =SiH<sub>2</sub> devem originar a absorção em 2100 cm<sup>-1</sup>.

Finalmente gostaríamos de dizer que este trabalho foi calcado na análise de dados. O procedimento experimental utilizado foi relativamente simples, porém, nossa intenção foi tentar extrair a maior quantidade possível de informações dos dados acumulados. Ainda assim o trabalho não foi completo. Os espectros na faixa do visível-UV obtidos durante o tratamento térmico, em Montpellier, não foram analisados; também as curvas de fotoemissão da banda de valência das amostras foram deixadas de lado.

Nossa conclusão, acerca de todo o trabalho realizado, é que sólidos amorfos requerem caracterizações mais variadas. Isto porque dados da literatura para um determinado material, em geral não são reproduzíveis se o método de deposição e as condições de preparação forem diferentes. Além disso, quanto mais profunda é a análise dos dados obtidos por uma técnica de caracterização, mais questões surgem, requerendo outros dados para análise.

No nosso caso, não temos receio de afirmar que, apesar das diversas questões até aqui discutidas, muitas outras foram levantadas. Por exemplo, a distribuição da densidade de estados, apenas inferida dos nossos dados, é um aspecto importante e que pode ser melhor avaliado por diversas técnicas.

De resto, o trabalho científico não deve ser a busca de respostas fechadas para nossas dúvidas, mas sim gerar conhecimento e isto implica, também, em criar novas perguntas.

## APÊNDICE

### DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO

O processo mais comum para determinação do coeficiente de extinção  $k$  e do índice de refração  $n$  é através de medidas de reflexão [62,56]. Nele usam-se as relações de Kramers-Kronig entre  $R(\omega)$  e  $\theta(\omega)$ , onde  $R$  é a refletância, dada por  $R = |\rho e^{i\theta}|^2$ . Para tal procedimento é necessário um espectro de  $R(\omega)$  muito grande, até energias onde  $R$  tenda para zero, que para o  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  vai até  $\hbar\omega > 24$  eV [58]. Não é fácil medir refletância até esta energia, e além disso a superfície tem de ser extremamente limpa, caso contrário estaremos medindo a reflexão do material que se encontra na superfície (por exemplo um óxido do material que queremos examinar).

A medida de transmitância é usual em qualquer centro de pesquisa e muitos são os aparelhos que não dispõem da configuração para medir refletância. Sendo assim, muitos trabalhos procuraram obter um método que calculasse  $k(E)$  a partir apenas de  $T(E)$  [34,55,63].

O método que usamos [63] para determinar o coeficiente de absorção se baseia em que o sistema a ser analisado é um filme fino sobre substrato grosso, ou seja, no primeiro a luz sofre reflexões múltiplas com interferência e no segundo as reflexões são incoerentes. Além disso assumimos que o substrato é transparente ou pouco absorvente. A fórmula para transmitância de tal sistema é dada por Knittl [64]:

(1)

$$T = \frac{(1 - \rho_s) \tau}{1 - \rho_s \rho'}$$

onde  $\tau$  e  $\rho'$  são a transmitância e refletância do filme considerando que este está entre dois meios semi-infinitos, como mostra a figura A.1, e  $\rho_s$  é a refletividade da interface substrato/ar.

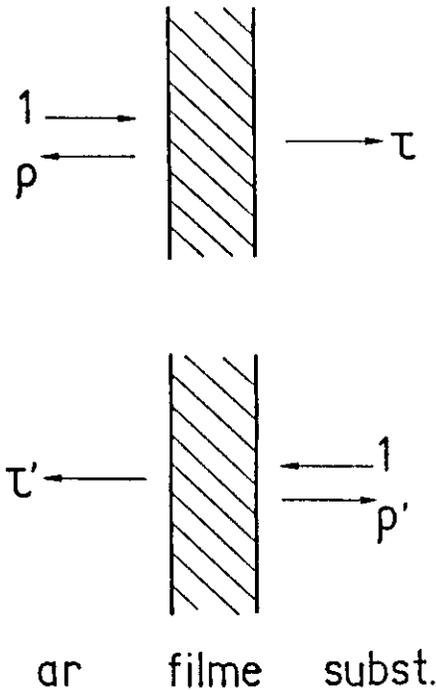


fig A.1-Refletâncias ( $\rho$ ,  $\rho'$ ) e transmitâncias ( $\tau$ ,  $\tau'$ ) para um filme colocado entre dois meios semi-infinitos. Quando o substrato é finito deve-se levar em conta a interface substrato/ar no cálculo da refletância e transmitância totais.

Os valores de  $\tau$ ,  $\rho'$  e  $\rho_s$  são dados em função dos coeficientes de Fresnel por Born e Wolf [65]. Apenas alterando a forma da equação (1) obtemos que a transmitância é dada por:

(2)

$$T = \frac{A \exp(\alpha h)}{B \exp(2\alpha h) + C \exp(\alpha h) + D}$$

$\alpha$  é o coeficiente de absorção e  $h$  a espessura do filme. Finalmente

chamamos  $\exp(\alpha h)$  de  $X$ , e obtemos uma equação de segundo grau cuja solução é:

$$(3) \quad X = \frac{1}{2B} \left\{ \left( \frac{A}{T_{\text{exp}}} - C \right) + \left[ \left( \frac{A}{T_{\text{exp}}} - C \right)^2 - 4BD \right]^{1/2} \right\}, \quad X = e^{\alpha h}$$

A seguir são dadas as funções  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$ , nas quais o índice e o coeficiente de extinção do filme são dados por  $n$  e  $k$  e os valores relativos ao substrato possuem o subíndice  $s$ :

$$A = 16n_s(1 - \rho_s)(n^2 + k^2)U$$

$$B = st - \rho_s s v U^2$$

$$C = 2(4n_s k^2 - ZY)\cos\phi + 4k^2(Z + n_s Y)\sin\phi - \\ - \rho_s U^2 [4k(Z - n_s Y)\sin\phi - 2(ZY + 4n_s k^2)\cos\phi]$$

$$D = uv - \rho_s t u U^2$$

$$\rho_s = \left[ \frac{(1 - n_s)}{(1 + n_s)} \right]^2$$

$$\phi = 4\pi n h / \lambda \quad (\lambda \text{ é o comprimento de onda da luz incidente, no vácuo})$$

$$U = \exp(-\alpha_s d) \quad (d \text{ é a espessura do substrato})$$

$$s = (1 + n)^2 + k^2$$

$$t = (n + n_s)^2 + k^2$$

$$u = (1 - n)^2 + k^2$$

$$v = (n - n_s)^2 + k^2$$

$$Y = n^2 + k^2 - 1$$

$$Z = n^2 + k^2 - n_s^2$$

Os dois lados da equação (3) dependem de  $\alpha$ , porém o lado direito de uma maneira bem mais fraca (polinômio de quarto grau) que a exponencial  $X$ . Assim partimos de um valor arbitrário  $\alpha_0$ , substituímos em  $A, B, C$  e  $D$  e encontramos um valor  $\alpha_1$ , o qual é

novamente substituído no lado direito e assim por diante. Em três ou quatro passos da iteração  $\alpha$  converge.

A determinação do índice de refração é feita na região transparente do filme, na qual a transmitância deste tangencia a transmitância do substrato (v. figuras III.3 e 4). A amplitude de interferência está diretamente relacionada com o índice, através da fórmula:

$$(4) \quad T^0(n_s, n) = \frac{4n_s n^2}{(n_s^2 + n^2)(1 + n^2)}$$

onde  $T^0$  é a transmitância mínima (na região do visível-UV, fig. III.3) ou máxima (na região do IV, fig. III.4), quando o filme é transparente. Calculados os valores de  $n$  a partir de  $T^0$  verificamos que no caso do infravermelho o índice é constante, enquanto na região do visível-UV ele varia mesmo quando o filme é quase transparente. Isto ocorre por dispersão e assim obtemos  $n(E)$  na borda de absorção -onde não há franjas de interferência- através da extrapolação descrita no capítulo II e que usa o modelo de Wemple-DiDomenico [13].

## REFERÊNCIAS

- 1-J. d'A. e Castro  
*Vidros Metálicos*  
Ciência Hoje 1, no.5, p.24 (1983)
- 2-R. Zallen  
*The Physics of Amorphous Solids*  
John Wiley and Sons, New York, 1983
- 3-S.R. Ovshinsky, in *Physical Properties of Amorphous Materials*,  
eds. D. Adler, B.B. Schwartz e M.C. Steele, Plenum Press, New  
York, 1985, p.105-155
- 4-J.T. Milek, in *Handbook of Electronic Materials*, IFI Plenum, New  
York, vol.6, 1972
- 5-R.C. Chittick, J.H. Alexander e H.F. Sterling  
*The Preparation and Properties of Amorphous Silicon*  
Journal of Electrochemical Society 116, 77(1969)
- 6-W.E. Spear e P.G. LeComber  
*Substitutional Doping of Amorphous Silicon*  
Solid State Communications 17, 1193(1975)
- 7-D.V. Lang, J.D. Cohen e J.P. Harbison  
*Measurement of the Density of Gap States in Hydrogenated  
Amorphous Silicon by Space Charge Spectroscopy*  
Physical Review B 25, 5285(1982)
- 8-F. Alvarez, I.E. Chambouleyron, C. Constantino e J.I. Cisneros  
*Doping Effects in Off-Stoichiometric Glow Discharge Amorphous  
Silicon Nitride*  
Applied Physics Letters 44, 116(1984)

9-P. A. B. Schulz

*Propriedades Vibracionais de Semicondutores Amorfo*

Tese de Mestrado, IFGW-UNICAMP, 1985

10-J.H. Dias da Silva

*Propriedades Ópticas e Vibracionais de Ligas Amorfas  $\text{Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$   
Preparadas por Sputtering RF*

Tese de Mestrado, IFGW-UNICAMP, 1987

11-L.R. Tessler

*Fotocondutividade no Nitreto de Silício Amorfo Hidrogenado Não Estequiométrico*

Tese de Mestrado, IFGW-UNICAMP, 1985

12-F. Wooten

*Optical Properties of Solids*

Academic Press, New York, 1972

13-S.H. Wemple e M. DiDomenico Jr.

*Behavior of the Electronic Dielectric Constant in Covalents and Ionic Materials*

Physical Review B 3, 1338(1971)

14-D. Weaire, in *Dynamical Properties of Solids*, eds. G.K. Horton

e A.A. Maradudin, North-Holland, Amsterdam, 1980, p.1-61

15-S. Abe e Y. Toyozawa

*Interband Absorption Spectra of Disordered Semiconductors in the Coherent Potential Aproximation*

Journal of the Physical Society of Japan 50, 2185(1981)

16.a-J. Tauc, in *Optical Properties of Solids*, ed. F. Abeles,

North Holland, Amsterdam, 1972, p.277-313

.b-J. Tauc, R. Grigorovici e A. Vancu

*Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*

Physica Status Solidi 15, 627(1966)

- 17-T.D. Moustakas  
*Photogeneration, Optical Absorption and Transport in Hydrogenated Sputtered Amorphous Silicon*  
Solid State Communications 35, 745(1980)
- 18-W.B. Jackson, N.M. Amer, A.C. Boccara e D. Fournier  
*Photothermal Deflection Spectroscopy and Detection*  
Applied Optics 20, 1333(1981)
- 19-M.H. Cohen, H. Fritzsche e S.R. Ovshinsky  
*Simple Band Model for Amorphous Semiconducting Alloys*  
Physical Review Letters 22, 1065(1969)
- 20-H. Fritzsche, in *Physical Properties of Amorphous Materials*, eds. D. Adler, B.B. Schwartz e M.C. Steele, Plenum Press, New York, 1985, p.313-341
- 21-M.V. Kurik  
*Urbach Rule (Review Article)*  
Physica Status Solidi (a) 8, 9(1971)
- 22-G. Lucovsky e W.B. Pollard, in *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II*, eds. J.D. Joannopoulos e G. Lucovsky, Springer-Verlag, Berlin, 1984, p.301-355
- 23-J.S. Lannin, in *Semiconductors and Semimetals*, eds R.K. Willardson e A.C. Beer, Academic Press, New York, 1984, vol.21B, p.159-195
- 24-N.L. Alpert, W.E. Keiser e H.A. Szymanski  
*IR-Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*  
Plenum Press, New York, 2a. ed., 1970, cap.5
- 25-N. Wada, S.A. Solin, J. Wong e S. Prochazka  
*Raman and IR Absorption Spectroscopic Studies on  $\alpha$ ,  $\beta$  and Amorphous  $Si_3N_4$*   
Journal of Non-Crystalline Solids 43, 7(1981)

- 26-M.H. Brodsky, M. Cardona e J.J. Cuomo  
*Infrared and Raman Spectra of the Silicon-Hydrogen Bonds in Amorphous Silicon Prepared by Glow Discharge and Sputtering*  
Physical Review B 16, 3556(1977)
- 27-G.A.N. Connell e J.R. Pawlik  
*Use of Hydrogenation in Structural and Electronic Studies of Gap States in Amorphous Germanium*  
Physical Review B 13, 787(1976)
- 28-B. Chapman  
*Glow Discharge Processes*  
John Wiley and Sons, New York, 1980
- 29-A. Divrechy, B. Yous, J.M. Berger, J.P. Ferraton, J. Robin e A. Donnadiou  
*Effet de la Température sur les Propriétés Optiques de Couches Minces de Silicium Amorphe Préparées par Décomposition en Phase Vapeur*  
Thin Solid Films 78, 235(1981)
- 30-J.M. Berger, C. Ance, F. de Chelle, J.P. Ferraton e A. Donnadiou  
J.I. Cisneros e J.H. Dias da Silva  
*Temperature Effects on the Optical Properties of Amorphous Hydrogenated Silicon Nitrogen Alloys Prepared by RF Sputtering*  
Journal of Non-Crystalline Solids 94, 353(1987)
- 31-H. Shanks, C. Fang, L. Ley, M. Cardona, F. Demond e S. Kalbitzer  
*Infrared Spectrum and Structure of Hydrogenated Amorphous Silicon*  
Physica Status Solidi (b) 100, 43(1980)
- 32.a-G.D. Cody, in *Semiconductors and Semimetals*, eds. R.K. Willardson e A.C. Beer, Academic Press, New York, 1984, vol. 21B, p.11-82

- .b-G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks & Y. Goldstein  
*Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon*  
Physical Review Letters 47, 1480(1981)
- 33-C.J. Fang, K.J. Gruntz, L. Ley & M. Cardona  
*The Hydrogen Content of a-Ge:H and a-Si:H as Determined by IR Spectroscopy, Gas Evolution and Nuclear Reaction Techniques*  
Journal of Non-Crystalline Solids 35/36, 255(1980)
- 34-E.C. Freeman & W. Paul  
*Infrared Vibrational Spectra of RF-Sputtered Hydrogenated Amorphous Silicon*  
Physical Review B 18, 4288(1978)
- 35-W.A. Lanford & M.J. Rand  
*The Hydrogen Content of Plasma-Deposited Silicon Nitride*  
Journal of Applied Physics 49, 2473(1978)
- 36.a-A. Morimoto, Y. Tsujimura, M. Kumeda & T. Shimizu  
*Properties of Hydrogenated Amorphous Si-N Prepared by Various Methods*  
Japanese Journal of Applied Physics 24, 1394(1985)
- .b-C. Chaussat, E. Bustarret, J.C. Bruyere & R. Groleau  
*Influence of Stoichiometry and Hydrogen Bonding on the Insulating Properties of PECVD Silicon Nitride*  
Physica 129B, 215(1985)
- .c-G. Sasaki, M. Kondo, S. Fujita & A. Sasaki  
*Properties of Chemically Vapor-Deposited Amorphous SiN<sub>x</sub> Alloys*  
Japanese Journal of Applied Physics 21, 1394(1982)
- 37-M.H. Brodsky & R.S. Title  
*Electron Spin Resonance in Amorphous Silicon, Germanium and Silicon Carbide*  
Physical Review Letters 23, 581(1969)

- 38-T. Shimizu, S. Oozora, A. Morimoto, M. Kumeda e N. Ishii  
*Defects in Amorphous Si-N Films Prepared by RF Sputtering*  
*Solar Energy Materials* 8, 311(1982)
- 39-A.K. Sinha, H.J. Levinstein, T.E. Smith, G. Quintana e  
 S.E. Hazco  
*Reactive Plasma Deposited Si-N Films for MOS-LSI Passivation*  
*Journal of Electrochemical Society* 125, 601(1978)
- 40-H. Kurata, M. Hirose e Y. Osaka  
*Wide Optical-Gap, Photoconductive  $\alpha$ -Si<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>:H*  
*Japanese Journal of Applied Physics* 20, L811(1981)
- 41-R. Kärcher, L. Ley e R.L. Johnson  
*Electronic Structure of Hydrogenated and Unhydrogenated*  
*Amorphous SiN<sub>x</sub> (0.5 ≤ x ≤ 1.6): A Photoemission Study*  
*Physical Review B* 30, 1896(1984)
- 42-J.A. McMillan e E.M. Peterson  
*Kinetics of Decomposition of Amorphous Hydrogenated Silicon*  
*Films*  
*Journal of Applied Physics* 50, 5238(1979)
- 43-W. Beyer, in *Tetrahedrally-Bonded Amorphous Semiconductors*, eds.  
 D. Adler e H. Fritzche, Plenum Press, New York, 1985, p.129-146
- 44-S. Oguz e M.A. Paesler  
*Kinetic Analysis of Hydrogen Evolution From Reactively*  
*Sputtered Amorphous Silicon-Hydrogen Alloys*  
*Physical Review B* 22, 6213(1980)
- 45-W. Beyer e H. Mell, in *Disordered Semiconductors*, eds. M.A.  
 Kastner, G.A. Thomas e S.R. Ovshinsky, Plenum Press, New York,  
 1987, p.641-658
- 46-W. Paul e D.A. Anderson  
*Properties of Amorphous Hydrogenated Silicon with Special*

*Emphasis on Preparation by Sputtering*  
Solar Energy Materials 5, 229(1981)

- 47-R.J. Temkin, W. Paul e G.A.N. Connell  
*The Structural and Optical Properties of Amorphous Germanium. II*  
Advances in Physic 22, 581(1973)
- 48-W. Beyer e H. Wagner  
*The Role of Hydrogen in  $\alpha$ -Si:H - Results of Evolution and Annealing Studies*  
Journal of Non-Crystalline Solids 59/60, 161(1983)
- 49-M. Cardona  
*Vibrational Spectra of Hydrogen in Silicon and Germanium (Review Article)*  
Physica Status Solidi (b) 118, 463(1983)
- 50-H. Wagner e W. Beyer  
*Reinterpretation of the Silicon-Hydrogen Stretch Frequencies in Amorphous Silicon*  
Solid State Communications 48, 585(1983)
- 51-G. Lucovsky  
*Chemical Effects on the Frequencies of Si-H Vibrations in Amorphous Solids*  
Solid State Communications 29, 571(1979)
- 52-A. Morimoto, T. Kataoka, M. Kumeda e T. Shimizu  
*Annealing and Crystallization Processes in Tetrahedrally Bonded Binary Amorphous Semiconductors*  
Philosophical Magazine B 50, 517(1984)
- 53-M. Maeda e H. Nakamura  
*Hydrogen Bonding Configurations in Silicon Nitride Films Prepared by Plasma-Enhanced Deposition*  
Journal of Applied Physics 58, 484(1985)

- 54.a-D. Adler, in *Semiconductors and Semimetals*, eds. R.K. Willardson e A.C. Beer, Academic Press, New York, 1984, vol.21A, p.291-318
- .b-D. Adler in *Physical Properties of Amorphous Materials*, eds. D. Adler, B.B. Schwartz e M.C. Steele, Plenum Press, New York, 1985, p.5-103
- 55-E.C. Freeman e W. Paul  
*Optical Constants of RF Sputtered Hydrogenated Amorphous Silicon*  
Physical Review B 20, 716(1979)
- 56-H.R Phillip  
*Optical Properties of Silicon Nitride*  
Journal of Electrochemical Society 120, 295(1973)
- 57-D.T. Pierce e W.E. Spicer  
*Electronic Structure of Amorphous Si from Photoemission and Optical Studies*  
Physical Review B 5, 3017(1972)
- 58-L. Ley, in *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II*, eds. J.D. Joannopoulos e G. Lucovsky, Springer-Verlag, Berlin, 1984, p.61-168
- 59-P.W. Anderson  
*Absence of Diffusion in Certain Random Lattices*  
Physical Review 100, 1492(1958)
- 60-E. Bustarret e E. Morgado  
*Angular Distortions and the Exponential Absorption Edge of Silicon Rich  $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$  Alloys*  
Solid State Communications 63, 581(1987)

61-R. Tsu, J.G. Hernandez e F.H. Pollak

*Determination of Energy Barrier for Structural Relaxation in  
a-Si and a-Ge by Raman Scattering*

Journal of Non-Crystalline Solids 66, 109(1984)

62-H.R. Phillip e E.A. Taft

*Optical Constants of Germanium in the Region 1 to 10 eV*

Physical Review 113, 1002(1959)

63-J.I. Cisneros, J.H. Dias da Silva, M.P. Cantão e F.C. Marques

*Optical and Vibrational Properties of RF Sputtered Amorphous  
Hydrogenated Silicon-Nitrogen Alloys*

A ser submetido

64-Z. Knittel

*Optics of Thin Films*

Wiley Pub., London, 1976

65-M. Born e E. Wolf

*Principles of Optics*

Pergamon Press, Oxford, 1970