ELVIRA LETICIA ZEBALLOS VELÁSQUEZ

1280
Vermelho

**CARACTERIZAÇÃO DE SUPER-REDES
SEMICONDUTORAS AMORFAS
POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

Iberê Luiz Caldas

Prof. Iberê Luiz Caldas
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

*Tese submetida ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Doutor.*

SBI-IFUSP

305M810T2293

São Paulo, Junho de 1995.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO DE SUPER-REDES
SEMICONDUCTORAS AMORFAS
POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

*Tese de Doutorado submetida
ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo.*

**Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Márcia Carvalho
de Abreu Fantini.**

Márcia C. de Abreu Fantini

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adalberto Fazzio (IFUSP)

Prof. Dr. Frank Missell (IFUSP)

Prof^ª. Dr^ª. Iris L. Torriani (UNICAMP)

Prof. Dr. Fernando Alvarez (UNICAMP)

537.622

V434c

D

e.1

FICHA CATALOGRÁFICA

**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Velásquez, Elvira Leticia Zeballos

**Caracterização de super-redes semicondutoras
amorphas por difração de raios-x . São Paulo, 1995.**

**Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Departamento de Física Aplicada
Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Profa. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini**

**Unitermos: 1. Difração de raios-x; 2. Super-redes;
3 . Semicondutores amorfos.**

USP/IF/SBI - 23/95

*A esse futuro que é nosso,
pois esse dia poderemos saborear
os frutos da Ciência e Tecnologia avançada
que hoje nos são negados.*

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Marcia C.A. Fantini, pela orientação do presente trabalho e pela oportunidade brindada.

À Prof^a. Inés Pereyra, do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e ao Prof. Paulo V. Santos, pelo fornecimento das amostras.

Ao Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas, em especial, à Prof^a. Iris C.L. de Torriani, pela gentil colaboração e facilidades concedidas no Laboratório de Cristalografia.

Ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, pelas condições proporcionadas no Laboratório de Cristalografia para a execução da pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo suporte financeiro.

Aos amigos e colegas, pela convivência, amizade e estímulo durante estes anos de estadia no Brasil; particularmente aos brasileiros, pela sua hospitalidade, alegria, simpatia e “jeitinho”, características impossíveis de esquecer.

À Faculdade de Ciências Físicas da Universidad Nacional Mayor de San Marcos, de Lima, pela confiança e apoio durante todo este período.

Aos meus amigos de sempre, pelo estímulo e confiança durante estes anos de transformações e reafirmações no rumo escolhido.

TRABALHOS DECORRENTES DESTA DISSERTAÇÃO

1. E.L.Z. Velásquez e M.C.A. Fantini, "Cálculo da Refletividade dos Raios-X através de Modelos de Super-redes reais". XIV ENFMC, Caxambu, MG (1991).
2. E.L.Z. Velásquez, M.C.A. Fantini, M.N.P. Carreño, I. Pereyra, H. Takahashi e R. Landers, "Os efeitos dos parâmetros de deposição sobre a qualidade de multicamadas de a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H". XV ENFMC, Caxambu, MG (1992).
3. E.L.Z. Velásquez e M.C.A. Fantini, "Caracterização por Difração de Raios-X de Super-redes de a-Si:H/a-Ge:H". XII Reunião da Sociedade Brasileira de Cristalografia, São Paulo, S.P. (1992).
4. E.L.Z. Velásquez e M.C.A. Fantini, "Caracterização de Super-redes de a-Si:H/a-Ge:H por Difração de Raios-X". XVI ENFMC, Caxambu, MG (1993).
5. E.L.Z. Velásquez e M.C.A. Fantini, "Modelamento da Refletividade Experimental de Super-redes de a-Si:H/a-Ge:H medidas por Difração de Raios-X". XVII ENFMC, Caxambu, MG (1994).
6. E.L.Z. Velásquez, M.C.A. Fantini, M.N.P. Carreño, I. Pereyra, H. Takahashi e R. Landers, "Effect of plasma etching, carbon concentration, and buffer layer on the properties of a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H multilayers", J. Appl. Phys. **75**, 543-548 (1994).
7. E.L. Zeballos Velásquez e M.C.A. Fantini, "Small Angle X-Ray Diffraction study of a-Si:H/a-Ge:H Multilayers: reflectivity modelling and thermal stability" [submetido ao J. Non-Cryst. Solids (1995)].

RESUMO

Neste trabalho foram investigados dois sistemas de multicamadas de semicondutores amorfos, $a\text{-Si:H}/a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ e $a\text{-Si:H}/a\text{-Ge:H}$, crescidos pela técnica de "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition" (PECVD).

A difração de raios-X a baixo ângulo (SAXRD) foi a técnica utilizada para estudar as propriedades estruturais destas super-redes.

Os objetivos deste trabalho foram : a) determinar as propriedades estruturais destes sistemas, no que tange à periodicidade da super-rede, uniformidade em espessura e tipo de interface; b) desenvolver modelos teóricos de simulação das intensidades difratadas; e c) avaliar o processo de difusão e cristalização dos componentes das multicamadas, através de tratamentos térmicos.

As multicamadas de $a\text{-Si:H}/a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ foram crescidas variando-se dois parâmetros de deposição : a concentração de metano na mistura gasosa e o tempo de "plasma etching" de hidrogênio entre deposições consecutivas. A combinação dos resultados de espectroscopia de elétrons Auger (AES) e SAXRD permitiram avaliar a espessura das interfaces. Interfaces mais abruptas foram obtidas em sistemas crescidos sobre uma camada "buffer", tempos de "plasma etching" de hidrogênio de, pelo menos, 2 min., e camadas de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ crescidas com mais alta concentração de CH_4 na mistura gasosa e em condições de baixo fluxo de silano.

As multicamadas de $a\text{-Si:H}/a\text{-Ge:H}$ foram depositadas com diferentes períodos e sobre dois tipos de substrato (vidro e silício monocristalino). A partir dos resultados experimentais, elaborou-se o modelamento da refletividade, com base na teoria dinâmica da difração de raios-X, incluindo efeitos de interface e de inomogeneidade na distribuição das espessuras. Neste sistema, também foram investigados os processos de difusão e cristalização dos materiais componentes da super-rede, por meio de tratamentos térmicos. Os resultados mostraram que a estabilidade térmica é melhor em sistemas de menor espessura de camada individual, e que a cristalização ocorre após o processo de difusão dos materiais constituintes.

ABSTRACT

In this work, two types of amorphous semiconductor multilayers were investigated, $a\text{-Si:H}/a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ and $a\text{-Si:H}/a\text{-Ge:H}$, deposited by the Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) method.

The Small Angle X-Ray Diffraction (SAXRD) technique was used to study the structural properties of these super-lattices. The aim of this work was: a) to determine the structural properties of these systems, including the periodicity, thickness uniformity and interface sharpness; b) to develop theoretical models to simulate the diffracted intensities; and c) to evaluate the diffusion and crystallization processes of the multilayer components, by means of heat treatments.

The $a\text{-Si:H}/a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ multilayers were deposited, varying two growth parameters: the methane concentration in the gaseous mixture and the intermediate-plasma etching time between consecutive depositions. The Auger Electron Spectroscopy (AES) and SAXRD results were combined to evaluate the interface thickness. The sharpest interfaces were obtained on samples deposited on top of a buffer layer, plasma etching times of at least 2 min. and $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ layers deposited with a higher CH_4 concentration in the gaseous mixture and in conditions of low silane flow.

The $a\text{-Si:H}/a\text{-Ge:H}$ multilayers were deposited with different periods and over two types of substrate (glass and silicon single crystal). From the experimental results, a reflectivity model was elaborated, based on the dynamical theory of the X-ray diffraction, including interface effects and inhomogeneities in thickness distribution. In this system, the diffusion and crystallization processes of the multilayer components were investigated by means of heat treatments. The results showed a better thermal stability in systems having smaller layer thickness, and a crystallization process that occurs after the diffusion of the constituent materials.

ÍNDICE

	<u>Pág.</u>
INTRODUÇÃO	
i. Retrospectiva das Super-redes.	1
ii. O presente trabalho. Objetivos.	3
 CAPÍTULO I. SUPER-REDES SEMICONDUTORAS AMORFAS.	 7
 I.1 INTRODUÇÃO.	 8
 I.2 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO.	 9
I.2.1 Deposição por PECVD (ou Descarga Luminescente)	9
I.2.2 Deposição por bombardeio com feixe de íons.	11
 I.3 PARÂMETROS RELEVANTES AO CRESCIMENTO DOS FILMES.	 11
 I.4 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E ELÉTRICAS.	 12

I.5 TRANSIÇÃO DA ESTRUTURA AMORFA À CRISTALINA.	16
I.5.1 Aspectos termodinâmicos da cristalização.	16
I.5.2 Interdifusão.	21
I.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.	22
I.6.1 Difração de raios-X.	22
I.6.2 Espalhamento Raman.	23
I.6.3 Espectroscopia de elétrons Auger (AES).	24
 CAPÍTULO II. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X POR SUPER-REDES.	 26
II.1 INTRODUÇÃO.	27
II.2 REFLETIVIDADE.	27
II.2.1 Caso livre de absorção.	29
II.2.2 Caso incluindo absorção.	33
II.2.3 Efeitos das imperfeições.	35
II.2.3.1 Interface não-abrupta.	36
II.2.3.2 Variação na espessura das camadas.	36
II.2.3.3 Rugosidade na interface.	36

III.2 AMOSTRAS DE a-Si:H/a-Ge:H.	66
III.2.1 Introdução.	66
III.2.2 Preparação das amostras.	66
III.2.3 Medidas da refletividade.	68
III.2.4 Análise dos resultados e conclusões.	74

CAPÍTULO IV. MODELAMENTO DA REFLETIVIDADE EXPERIMENTAL.	76
--	-----------

IV.1 INTRODUÇÃO.	77
IV.2 SIMULAÇÃO USANDO O MODELO DE BICAMADAS.	77
IV.3 SIMULAÇÃO USANDO O MODELO DE TRICAMADAS.	79
IV.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES.	84

CAPÍTULO V. CRISTALIZAÇÃO DAS SUPER-REDES DE a-Si:H/a-Ge:H.	86
V.1 INTRODUÇÃO.	87
V.2 TRATAMENTO TÉRMICO.	87
V.3 MEDIDAS DA REFLETIVIDADE.	89
V.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES.	102
CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS.	104
APÊNDICE A : SOBRE OS PROGRAMAS COMPUTACIONAIS.	106
APÊNDICE B : SOBRE OS ARTIGOS.	111
LISTA DE FIGURAS.	112
LISTA DE TABELAS.	118
REFERÊNCIAS.	122

INTRODUÇÃO

i. RETROSPECTIVA DAS SUPER-REDES.

É inegável a importância e a influência da tecnologia sobre a humanidade. Particularmente, a microeletrônica tornou-se nas últimas décadas parte decisiva de inúmeras atividades, seja através da fabricação de microcomputadores cada vez mais sofisticados, como também no que diz respeito à produção de formas alternativas de energia, como a fabricação de dispositivos fotovoltaicos a partir de materiais semicondutores cristalinos ou amorfos.^(a)

O aproveitamento de materiais semicondutores cristalinos, como o silício e o germânio, entre outros, alcançou um novo patamar já na década de 70, com a fabricação de novas estruturas semicondutoras, as super-redes.^{(b),(c)} Estas estruturas, formadas por camadas de materiais diferentes e depositadas alternadamente, quando crescidas com uma periodicidade que vai de dezenas a centenas de angstroms, funcionam como eficientes difratores de raios-X. Um esquema destas estruturas é mostrado na figura ao lado, onde a super-rede é formada por camadas alternadas de materias diferentes A e B.

^(a) M.J. Thompson, *Amorphous silicon electronic devices and their applications*. IEE AES Magazine, 25 (1987).

^(b) L. Esaki e R. Tsu, *IBM J. Res. Dev.* 14, 61 (1970).

^(c) Neste trabalho usamos como sinónimos as palavras super-redes, multicamadas e heteroestruturas, uma vez que o enfoque se faz em relação as características estruturais das amostras investigadas.

O alto custo envolvido na fabricação de dispositivos com materiais cristalinos, embora consideravelmente reduzido nos últimos anos, sempre representou e ainda representa um fator limitante para sua utilização comercial. Novas pesquisas foram direcionadas para a obtenção de filmes finos, por processos relativamente mais simples e baratos, que mantivessem características semicondutoras comparáveis às dos materiais cristalinos. O crescimento de super-redes semicondutoras de alta qualidade crescidas com materiais amorfos^(d) abriu novas perspectivas à investigação de mecanismos de crescimento de filmes, pela enorme redução nos custos de fabricação, ao contrário do que acontece nos materiais cristalinos equivalentes. Entre os materiais usados estão os derivados do grupo IV da Tabela Periódica (C, Si e Ge) e as ligas de Si (SiN_x , SiC_x , SiO_x). Dependendo da técnica e das condições de deposição, podem ser obtidas super-redes hidrogenadas, usando o silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) e o germânio amorfo hidrogenado (a-Ge:H), alternadamente.

Desde a produção das primeiras películas de silício amorfo hidrogenado^(e), grandes avanços foram alcançados na solução do problema de alta densidade de estados na banda proibida. Foi assim que películas depositadas a partir da decomposição de silano (SiH_4) e hidrogênio (H_2), ativada por plasma de rádio-frequência (r.f.), passaram a ser produzidas com considerável redução na quantidade de estados na banda proibida, isto devido à passivação, por hidrogênio, das ligações incompletas.

A utilização destes materiais na produção de dispositivos fotovoltaicos e sensores é muito explorada. No caso do silício amorfo, por exemplo, seu uso na fabricação de células solares tem atraído muita atenção. Além das aplicações fotovoltaicas, este material tem sido empregado em transistores de filmes finos, sensores de imagem, fotoreceptores e circuitos. Estes dispositivos têm sido incorporados em diversos produtos comerciais como televisores portáteis de tela plana, moduladores de luz, impressoras, máquinas fotocopadoras, etc.^(f)

^(d) B.Abeles e T.Tiedje, *Phys. Rev. Lett.* 51, 2003 (1983).

^(e) R.C. Chittick, J.H. Alexander and H.F. Sterling, *J. Electrochem. Soc.* 116, 77 (1969).

^(f) P.G. Le Comber, *J. of Non-Cryst. Sol.*, Vol. 115, p.1 (1989).

Constantemente novas técnicas são desenvolvidas para melhorar a qualidade destes sistemas e diminuir os custos de produção. Com este objetivo, diversos métodos de caracterização são utilizados, sendo a difração de raios-X empregada para determinar, por exemplo, a periodicidade de multicamadas e a qualidade das interfaces. Esta técnica iniciou-se em 1912 quando Von Laue publicou sua descoberta de que os efeitos de difração seriam produzidos quando um feixe de raios-X incide sobre um cristal. Os primeiros registros fotográficos das manchas de difração marcaram o início do estudo da determinação da estrutura cristalina por este método. Desde então, cada avanço experimental neste sentido tem revelado a eficácia desta técnica para obter informação muito precisa em escala microscópica.

ii. O PRESENTE TRABALHO. OBJETIVOS.

Estruturas de multicamadas como as descritas no item (i), nas quais o índice de refração varia periodicamente ao longo da espessura, reflete seletivamente ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda específicos. Como as propriedades destes sistemas (distância interplanar, refletividade integrada, largura de difração, etc.) podem ser obtidas com uma grande variedade de opções por técnicas de crescimento de filmes finos, elas apresentam um potencial de utilização em muitas áreas de pesquisa e tecnologia de raios-X, bem como na fabricação de dispositivos semicondutores.

Estas estruturas, quando formadas por materiais semicondutores amorfos, combinam a isotropia e homogeneidade dos materiais dentro de uma camada com uma periodicidade na direção perpendicular à superfície, devido ao processo de crescimento.

Neste trabalho investigamos estruturas de multicamadas amorfas de $a\text{-Si:H}/a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ e de $a\text{-Si:H}/a\text{-Ge:H}$ crescidas por descarga luminescente com plasma de radio frequência (*rf-glow discharge*). Esta técnica de deposição de filmes finos é também conhecida como PECVD (*Plasma Enhanced Chemical*

Vapor Deposition). As amostras de a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H foram produzidas pela Prof^a. Inés Pereyra e pelo Dr. Marcelo N.P. Carreño, do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; as amostras de a-Si:H/a-Ge:H foram cedidas pelo Prof. Paulo V. Santos, na época pesquisador do Laboratório de Conversão Fotovoltáica do Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas.

Com este trabalho pretendemos atingir os seguintes objetivos : (a) determinar as propriedades estruturais de multicamadas de semicondutores amorfos utilizadas em dispositivos opto-eletrônicos, como, por exemplo, as células solares e os transistores de filmes finos; (b) desenvolver modelos teóricos que possibilitem simular as intensidades difratadas pelos raios-X obtidas neste estudo; e (c) avaliar o processo de difusão e cristalização dos componentes das multicamadas através de tratamentos térmicos.

A técnica básica de análise das amostras produzidas é a difração de raios-X a baixo ângulo, com geometria de reflexão θ - 2θ (SAXRD), devido à condição de difração ser satisfeita para ângulos pequenos ($0,3^\circ \leq 2\theta \leq 5^\circ$) quando os períodos das multicamadas variam entre 20 e 250 Å, utilizando-se radiação CuK α . Os períodos obtidos a partir dos dados de difração de raios-X são comparados com os valores calculados a partir das taxas de deposição dos reatores e com medidas em perfilômetros. Além da informação sobre a periodicidade dos sistemas, a difração de raios-X nos permite investigar a qualidade do material produzido no que diz respeito à formação das interfaces (rugosidade e interdifusão dos materiais que compõem a super-estrutura) e à inomogeneidade na espessura das camadas. Tais informações são de fundamental importância porque as espessuras nominais variam com o processo de crescimento das camadas (por exemplo, tempo de residência dos gases nos reatores), e porque as características das interfaces (abrupta ou não, largura da interface e estados de superfície) interferem na obtenção de efeitos quânticos em dispositivos de poços quânticos.^(g)

De forma a melhorar a qualidade da interface investigamos a introdução de um passo extra na deposição de camadas consecutivas : um plasma de hidrogênio sem interrupção da potência rf. Analisamos o efeito deste plasma como “*etching*”

^(g) P.F. Fewster, *Philips J. Res.* 41, 268 (1986).

de espécies indesejáveis entre as camadas de materiais diferentes, de forma a determinar as condições de operação do reator que produzem as melhores interfaces. Comparamos os resultados experimentais com os sistemas crescidos sem este plasma adicional.

Com base nos resultados experimentais, elaboramos o modelamento da refletividade a partir da teoria dinâmica da difração de raios-X, considerando os limites aplicáveis às amostras analisadas, incluindo efeitos de interface e de inhomogeneidade na distribuição das espessuras.

Por último, investigamos a difusão das fases envolvidas no crescimento das estruturas através do estudo da variação das intensidades de difração com o tratamento térmico das amostras, bem como acompanhamos o processo de cristalização.

Na apresentação do trabalho seguimos o seguinte esquema:

No Capítulo I são descritas as características gerais das super-redes semicondutoras amorfas, bem como as técnicas de deposição comumente utilizadas em amostras similares às estudadas neste trabalho. As propriedades estruturais, elétricas e ópticas, assim como os fatores que influenciam estas propriedades são abordadas de modo a relacioná-las às técnicas e condições de deposição. Também descrevemos aqui os aspectos termodinâmicos da transformação estrutural amorfa-cristalina e a interdifusão nestes sistemas. Incluímos também a descrição dos métodos de caracterização freqüentemente utilizados em super-redes deste tipo.

Os aspectos teóricos da refletividade na difração de raios-X e os efeitos das imperfeições nas super-redes reais são tratados no Capítulo II, onde incluímos os modelos teóricos elaborados para o cálculo da refletividade.

No Capítulo III apresentamos e discutimos os resultados experimentais das medidas de difração das amostras investigadas.

A partir da discussão dos resultados e das conclusões derivadas, elaboramos o modelamento da refletividade; os detalhes são explicados no Capítulo IV.

No Capítulo V apresentamos os resultados referentes ao tratamento térmico das super-estruturas, no que se refere aos aspectos termodinâmicos deste processo: a cristalização e a interdifusão dos materiais componentes.

Finalmente, apresentamos as conclusões gerais decorrentes da avaliação dos resultados e as projeções do trabalho desenvolvido. Comentários sobre os programas computacionais usados são incluídos no Apêndice A. Uma cópia dos trabalhos publicados e submetidos à publicação, decorrentes desta dissertação, são incluídos no Apêndice B.

CAPÍTULO I

SUPER-REDES SEMICONDUTORAS AMORFAS

*Não podemos dominar a natureza
como um conquistador domina um povo estrangeiro,
como alguém situado fora da natureza;
mas sim que lhe pertencemos,
com a nossa carne, nosso sangue, nosso cérebro;
que estamos no meio dela;
e que todo nosso domínio sobre ela consiste
na vantagem que levamos sobre os demais seres
de poder chegar a conhecer suas leis
e aplicá-las corretamente.*

F. Engels

I.1 INTRODUÇÃO.

Como explicamos na parte introdutória do presente trabalho, heteroestruturas podem ser formadas a partir da combinação em camadas de materiais diferentes, o que dá origem a uma periodicidade na densidade eletrônica. As assim conhecidas super-redes, multicamadas ou heteroestruturas, em função do método de preparação podem ser: monocristalinas, policristalinas e amorfas (ou amorfo-hidrogenadas). Nos filmes amorfos, a separação entre os primeiros vizinhos e os comprimentos de ligação são praticamente iguais aos correspondentes materiais cristalinos¹, entretanto, a ordem estrutural de longo alcance, característica dos materiais cristalinos, inexistente.

As super-redes amorfas reúnem vantagens interessantes, como a possibilidade de fazer muitas combinações de materiais diferentes, sem restrição imposta aos parâmetros de rede, pois estas estruturas apresentam homogeneidade no plano horizontal e uma periodicidade na direção perpendicular ao substrato,²⁻⁷ exatamente as características que são registradas nos difratogramas de raios-X. Em particular na última década, multicamadas de semicondutores como a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H e a-Si:H/a-Ge:H têm sido muito pesquisadas.⁸⁻¹³ Estes sistemas, como muitos outros, são fabricados por técnicas de PECVD (*Plasma Enhanced CVD*, também conhecida como descarga luminescente, *glow discharge*), e bombardeio com feixe de íons (*ion-beam sputtering*), sendo usados na fabricação de dispositivos eletrônicos, sistemas ópticos e células solares, dentre outras aplicações.^{1,14-21} As propriedades destes materiais são fortemente dependentes das condições de deposição e da presença ou não de hidrogênio ou outros elementos, durante o processo de crescimento.

Neste capítulo descrevemos algumas das técnicas mais empregadas na deposição deste tipo de super-redes.

A estabilidade estrutural de multicamadas amorfas é outro assunto que tem ocupado a atenção dos pesquisadores, dada a sua importância na preparação de dispositivos. Entretanto, esta questão, ainda hoje, continua sendo pouco entendida.

Neste trabalho descrevemos os aspectos de cristalização e estabilidade de multicamadas amorfas em função de tratamentos térmicos.

Dentre as técnicas de análise utilizadas no estudo deste tipo de estruturas estão: difração de raios-X, espalhamento Raman, espectroscopia de elétrons Auger, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de infra-vermelho, difração de elétrons e nêutrons. Neste capítulo descrevemos brevemente algumas destas técnicas, e deixaremos para um capítulo posterior uma apresentação mais detalhada da técnica empregada na caracterização das amostras usadas neste trabalho, a difração de raios-X.

1.2 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO.

1.2.1 Deposição por PECVD (ou Descarga Luminescente).

Para a obtenção de multicamadas de $a\text{-Si:H}/a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ e $a\text{-Si:H}/a\text{-Ge:H}$ é comumente utilizado o processo de decomposição de silano por descarga luminescente,^{3,13} atualmente conhecido como PECVD. Neste processo, um campo elétrico é usado para produzir, através de um plasma, as espécies reativas que se depositam em substratos aquecidos a temperaturas baixas, entre 100 e 300°C; assim, os átomos não têm suficiente mobilidade superficial para alcançar configurações de mais baixas energias, i.e., de estados cristalinos. Quando comparada com outros métodos de deposição, esta técnica permite obter materiais com menor densidade de defeitos na região do hiato óptico (*optical band gap*) devido à passivação por hidrogênio de ligações incompletas (*dangling bonds*). Na Fig.1.1 mostramos o esquema da configuração do sistema de PECVD utilizado para a preparação das amostras de $a\text{-Si:H}/a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ investigadas.

FIGURA 1.1 Sistema de PECVD para deposição de filmes.

Nestes sistemas de multicamadas, a deposição é feita por decomposição de plasma de misturas gasosas apropriadas de SiH_4 e CH_4 (GeH_4) alternadamente, sem interromper a descarga. A cinética do processo de nucleação depende, dentre outros fatores, das condições do substrato, portanto, é de se esperar taxas de crescimento diferentes para as primeiras camadas, e, como consequência, a não homogeneidade na espessura dos filmes depositados.

Uma descrição das condições de preparação das amostras utilizadas neste trabalho, depositadas por esta técnica, é apresentada no Capítulo III.

I.2.2 Deposição por bombardeio com feixe de íons.

Bombardeio com feixe de íons²² (feixe com energias de $\sim 2\text{-}20\text{keV}$) é outra técnica de deposição freqüentemente utilizada. O processo é similar àquele de bombardeio de cátodo (*cathode sputtering*), com a diferença que neste caso, a energia, ângulo e tipo de incidência dos íons são rigorosamente definidos e o substrato se mantém limpo para uma melhor adesão dos filmes.

Devido à baixa pressão usada, é possível fazer diagnósticos *in situ* por meio de métodos de alto vácuo (microscopia eletrônica, difração de elétrons, etc.), simultaneamente ao processo de deposição. Em processos não reativos, são usados íons de Ar^+ ; em bombardeio reativo são incluídos gases reativos apropriados. Filmes de muito boa qualidade são preparados por este método. O filme é formado principalmente por partículas que têm energias iguais ou menores que algumas dezenas de eV. Porém, partículas (íons, “clusters”) com uma energia mais alta, entre eles íons primários retro-espalhados, também incidem na superfície, criando defeitos e re-bombardeio. Entretanto, o coeficiente de retro-espalhamento não é alto: por exemplo, para alvos com baixo número atômico é no máximo $\sim 1\%$.²²

I.3 PARÂMETROS RELEVANTES AO CRESCIMENTO DOS FILMES.

Grande parte das propriedades de filmes finos utilizados em aplicações práticas depende da estrutura do filme. Daí a importância em estabelecer os fatores que influenciam o crescimento do filme.

Na formação da estrutura final de filmes finos é importante tanto a nucleação como o processo de crescimento. Os detalhes microestruturais e topográficos de um filme fino dependem da cinética de crescimento e, portanto, da temperatura do substrato, como também da natureza química e topografia do substrato. Estes parâmetros influenciam a mobilidade superficial das espécies

absorvidas, a energia cinética das espécies incidentes, a taxa de deposição e o nível de impurezas.

A presença de contaminantes na superfície do substrato pode aumentar ou diminuir a adesão do filme. Esta adesão pode ser melhorada aquecendo o substrato antes da deposição, ou aumentando a temperatura do mesmo durante a deposição.

Impurezas na superfície influenciam não apenas a energia de ligação entre a substância depositada e o substrato, mas também o tamanho e condições de crescimento do núcleo crítico. Além disso, podem provocar nucleação secundária, o que não acontece com substratos limpos.

A influência destes fatores no processo de crescimento do filme determinará não só sua estrutura (monocristalina, policristalina ou amorfa), mas também outras características particulares como, por exemplo, a rugosidade. A formação de poucos e grandes núcleos dão como resultado filmes rugosos que provocam o espalhamento da luz. A rugosidade pode ser medida por perfilômetro, ou determinada a partir de medidas de espalhamento; as técnicas utilizadas dependem da aplicação que se dá ao material cuja rugosidade é medida.

I.4 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E ELÉTRICAS.

As propriedades composicionais e estruturais de super-redes amorfas podem ser investigadas por diversas técnicas, entre elas, a espectroscopia de infravermelho, a difração de raios-X e a espectroscopia Raman. Um modelo esquemático da estrutura de filmes de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) é mostrado na Fig.1.2.

FIGURA 1.2 Rede aleatória contínua do a-Si:H. (DB: *dangling bonds*).

O hidrogênio cumpre um papel muito importante neste tipo de estrutura; seu efeito é reduzir a concentração de defeitos de níveis profundos, como as ligações incompletas. Desta forma, influencia as propriedades elétricas e ópticas do material resultante.

Muito esforço tem sido dedicado à caracterização e compreensão das propriedades ópticas e eletrônicas das estruturas de super-redes amorfas. Efeitos de tamanho quântico,^{2,23,24} mudanças na fotoluminescência,^{2,25} absorção de “band-tail”⁵ devido a defeitos na interface, e a fotocondutividade^{26,27} têm sido muito estudados em super-redes de a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H, a-Si:H/a-Ge:H e a-Si:H/a-Si_{1-x}N_x:H.

O interesse principal no estudo das propriedades ópticas de materiais amorfos é determinar a região do gap óptico e a densidade de estados dentro dessa região.

Das medidas de absorção e transmissão, usando a aproximação descrita por Tauc²⁸, pode-se obter o valor para a energia do gap óptico. Tauc formula uma relação entre a absorção da luz no semicondutor amorfo com a energia dos fótons incidentes da forma

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = c (h\nu - E_{\text{opt}}) \quad (1.1)$$

onde c é um fator que descreve a largura da banda de absorção, α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ a energia dos fótons incidentes e E_{opt} a diferença entre as energias das bandas de condução e valência (gap óptico). O valor do gap óptico é obtido da extrapolação dos valores de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ (Fig.1.3).

FIGURA 1.3 Estimativa do valor do gap óptico pela extrapolação da parte linear do espectro de absorção.

Além do hidrogênio, outro fator que influencia as propriedades ópticas é a espessura dos filmes, como foi verificado por Rava et al.²⁹ em filmes de a-Si:H. Eles encontraram que os valores do gap óptico aumentavam com a diminuição da espessura dos filmes, independentemente da concentração de hidrogênio, confirmando, assim, resultados anteriores^{2,3}. A explicação deste efeito se deve ao fato de que, em presença de inhomogeneidades, a concentração de material não homogêneo é maior em espessuras menores, o que está relacionado com o mecanismo de crescimento dos filmes (crescimento colunar e posterior coalescência das camadas depositadas).

O gap óptico também é influenciado pela temperatura de deposição, reduzindo seu valor quando esta aumenta, à medida que a concentração de hidrogênio e a desordem estrutural dos filmes diminui.³⁰

O estado cristalino é caracterizado pela periodicidade regular das posições atômicas ou iônicas a longas distâncias. Em semicondutores cristalinos, a banda de energia proibida é bem definida. A faixa de condução e a faixa de valência são descritas por estados de Bloch. Esta estrutura de bandas determina as propriedades de transporte elétrico, como a condutividade elétrica.

No caso de semicondutores amorfos, onde a ordem a longo alcance está ausente, a estrutura de bandas é influenciada por esta desordem; portanto, as propriedades elétricas também são afetadas.

As flutuações espaciais no potencial causadas pela desordem configuracional em materiais amorfos pode conduzir à formação de estados localizados³¹ que não ocupam todos os níveis de energia da banda, mas formam caudas próximo ao fundo da banda de condução e ao topo da banda de valência.

Na banda proibida podem ser identificados três tipos de estados localizados: estados devido a defeitos no material decorrentes das vacâncias (ligações incompletas); estados de cauda próximos às bandas de valência e condução, provocados por distorções da rede (variações nos ângulos e comprimentos das ligações atômicas); e estados devido a impurezas, como dopantes ou contaminantes residuais no processo de deposição. O limiar de mobilidade corresponde à energia

de separação entre os estados localizados e os estados estendidos nas bandas de valência e condução.

Em semicondutores cristalinos com baixa densidade de estados entre as bandas de valência e condução, os níveis doadores liberam seus elétrons diretamente para a banda de condução; nos semicondutores amorfos, a maior parte dos elétrons condensa-se nos estados vazios próximos do nível de Fermi.

I.5 TRANSIÇÃO DA ESTRUTURA AMORFA A CRISTALINA.

I.5.1 Aspectos termodinâmicos da cristalização.

A descoberta de super-redes semicondutoras amorfas despertou muito interesse no estudo da estrutura, estabilidade e propriedades eletrônicas de materiais semicondutores amorfos de dimensões atômicas. Embora nos últimos anos a estabilidade térmica, interdifusão e transições de fase amorfa-cristalina³²⁻⁴⁵ em semicondutores amorfos tenham sido muito investigadas, relativamente pouco é conhecido sobre as propriedades térmicas deste tipo de materiais. Vários destes trabalhos apontam transições de fase a temperaturas que diminuem à medida em que a espessura da camada diminui. Outros investigadores^{8,46,47} encontram uma relação inversa entre estes parâmetros, a temperatura de cristalização dos materiais é maior para estruturas com menor espessura de camada.

Para compreender este comportamento, Tanaka et al.,⁴¹ usando um modelo de energia livre, estudaram a estabilidade térmica de estruturas de multicamadas amorfas em termos das temperaturas de cristalização, chegando à conclusão que, tanto a espessura da camada como a natureza da interface determinam a estabilidade nestes sistemas.

Segundo a teoria de cristalização, esta ocorre por processo de nucleação e crescimento. Na nucleação homogênea, a cristalização é alcançada quando os embriões atingem um raio superior ao raio crítico r_c , que no caso de núcleos esféricos é dado pela relação

$$r_c = 2\gamma / \Delta G_v \quad (1.2)$$

onde γ é a energia livre interfacial por unidade de área e ΔG_v é o decréscimo da energia livre por unidade de volume. Portanto, a temperatura de cristalização do material vai depender do raio crítico do núcleo gerado. Porém, no caso de filmes finos com espessuras menores que r_c , outros fatores devem ser levados em conta.

Consideremos a cristalização do semiconductor amorfo A que forma o sistema de camadas alternadas com outro material amorfo B (Fig.1.4). Supondo que o núcleo cristalino do material A é de forma cilíndrica, ou seja, que o crescimento é colunar, a mudança de energia livre neste processo de transformação é dada por

$$\Delta G = -\pi r^2 d \Delta G_v + 2\pi r^2 \Delta\gamma + 2\pi r d \gamma_{ac} \quad (1.3)$$

com

$$\Delta\gamma = \gamma_{bc} - \gamma_{ba}$$

onde r é o raio do núcleo cristalino cilíndrico, ΔG_v o decréscimo da energia livre por unidade de volume na transição amorfo-cristalino, $\Delta\gamma$ o aumento da energia livre por unidade de área entre o material A e B quando o material A é cristalizado, γ_{ac} a energia livre por unidade de área entre a fase amorfa e cristalina do material A, d a espessura da camada A, γ_{bc} a energia livre entre B e o material cristalizado A e γ_{ba} a energia livre entre B e a fase amorfa de A.

FIGURA 1.4 Núcleo cristalino cilíndrico formado em uma camada fina do material A alternada com duas camadas do material B.⁴¹

Da relação (1.3) vemos que a cristalização só ocorrerá para $d > \frac{2\Delta\gamma}{\Delta G_v}$ (Fig.1.5); da relação (derivada) $\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0$ obtemos o valor para r_c , e, conseqüentemente o valor máximo (ΔG_M) de ΔG , então

$$r_c = d \gamma_{ac} / (d \Delta G_v - 2\Delta\gamma) \quad (1.4)$$

$$\Delta G_M = \pi(d \gamma_{ac})^2 / (d \Delta G_v - 2\Delta\gamma) \quad (1.5)$$

FIGURA 1.5 Mudança de energia livre da super-rede, acompanhada pela formação de núcleos cristalinos como função do raio (r) para diferentes espessuras de camadas (d).⁴¹

Graficando estes parâmetros em função de d (Fig. 1.6), notamos dois casos :

- Para $\Delta\gamma > 0$, tanto r_c como ΔG_M aumentam à medida em que d diminui até o valor crítico $2\Delta\gamma / \Delta G_v$.
- Quando $\Delta\gamma < 0$, os valores de r_c e ΔG_M diminuem para valores decrescentes de d .

FIGURA 1.6 Mudança máxima da energia livre ΔG_M e raio crítico r_c do embrião cilíndrico como função da espessura de camada (d) para diferentes valores $\Delta\gamma$.⁴¹

Podemos ver, então, que tanto d como $\Delta\gamma$ determinam os valores de r_c e ΔG_M , sendo que a temperatura de cristalização, T_c , pode ser deduzida de ΔG_M , pois $kT_c \propto \Delta G_M$, (k : constante de Boltzmann), assumindo que a cristalização é principalmente controlada pela taxa de nucleação.

Portanto, T_c aumentará com a diminuição de d quando $\Delta\gamma > 0$, aumentando a estabilidade térmica do material à medida em que a espessura da camada A diminui para valores menores que o tamanho do embrião. Pelo contrário, ambos os parâmetros, T_c e d , diminuirão ou aumentarão para $\Delta\gamma < 0$, diminuindo ou aumentando a estabilidade do material.

Medidas de difração de raios-X a alto e baixo ângulo, após cada tratamento térmico, permitem analisar a transição de fase e estimar a temperatura de cristalização do material. Na Fig.1.7 mostramos os difratogramas de raios-X para uma estrutura de multicamadas de a-Ge/a-GeN, antes e após a cristalização dos materiais. Na cristalização, o difratograma registra picos a alto ângulo como aquele que aparece no diagrama inserido na Fig.1.7.

FIGURA 1.7 Difração a baixo ângulo da multicamada a-Ge(160Å)/a-GeN(70Å) :(a) antes do tratamento térmico; (b) parcialmente cristalizada ($T=460^\circ\text{C}$). O pico a alto ângulo ($26^\circ\text{-}28^\circ$) corresponde à reflexão (111) do Ge.⁴¹

I.5.2 Interdifusão.

A difusão atômica em multicamadas semicondutoras amorfas tem sido pouco investigada.^{22,41,45,48} Uma das dificuldades encontradas é a instabilidade térmica da fase amorfa que, no caso do a-Ge e a-Si, por exemplo, cristaliza rapidamente a temperaturas acima de 420 e 620°C, respectivamente.

Prokes e Spaepen²² determinaram o coeficiente de interdifusão, D , de multicamadas de a-Si/a-Ge, por difração de raios-X a baixo ângulo. Medidas da intensidade integrada da reflexão de primeira ordem, como função do tempo de tratamento térmico, são graficadas segundo a relação

$$\frac{d}{dt}(\ln \frac{I}{I_0}) = -\frac{8\pi^2}{l^2} D \quad (1.6)$$

onde l é o período e I_0 a intensidade inicial. A intensidade do pico diminui com o tempo (dependendo da temperatura), mostrando, assim, a difusão dos elementos e, portanto, a mudança estrutural no regime de pré-cristalização do sistema de multicamadas.

No presente trabalho, apresentamos um estudo da estabilidade térmica de amostras de a-Si:H/a-Ge:H por processos térmicos sucessivos e medidas de raios-X, nas fases de pré-cristalização e de cristalização dos materiais.

I.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.

I.6.1 Difração de raios-X.

A difração de raios-X, na geometria convencional de varredura θ - 2θ ,⁴⁹ muito útil para analisar amostras espessas, tem também recebido considerável atenção teórica e experimental no estudo de filmes finos, convertendo-se em um poderoso método não-destrutivo de caracterização e análise da estrutura e composição de interfaces em super-redes amorfas hidrogenadas.^{2,5,50,51} A alternância regular das camadas e a magnitude dos períodos destas estruturas produzem difração de raios-X a baixo ângulo. A difração registrada em termos dos ângulos de difração e das intensidades difratadas é usada para determinar o período e outros parâmetros característicos. No Capítulo II discutiremos com mais detalhe a difração de raios-X, do ponto de vista das teorias cinemática e dinâmica.

Similarmente, no estudo de super-redes cristalinas, a difratometria de duplo cristal⁵²⁻⁵⁵ é uma técnica potencial para a determinação da perfeição cristalina. Um difratômetro de alta resolução é usado para as medidas “*rocking curve*” que investigam os desvios da perfeição cristalina, como, por exemplo, as flutuações na periodicidade da estrutura que alargam significativamente os picos. Um esquema deste tipo de difratômetro é mostrado na Fig.1.8. Como este trabalho tem por base o estudo de super-redes amorfas, não nos deteremos na discussão detalhada desta técnica.

FIGURA 1.8 Esquema do difratômetro de duplo cristal.

I.6.2 Espalhamento Raman.

O espalhamento Raman é uma das técnicas freqüentemente utilizadas para caracterizar e analisar interfaces amorfas.^{7,56} Sua característica fundamental é a observação de mudanças na freqüência da luz espalhada : a freqüência da radiação espalhada é diferente da freqüência de radiação primária incidente.

Nesta técnica mede-se o espectro de fónons ópticos transversais de primeira ordem (densidade de estados vibracionais da rede) pela interação inelástica da radiação incidente (luz laser) com o material. Na interação, a radiação incidente perde energia devido à excitação de níveis vibracionais dos fónons e emerge do material com uma energia mais baixa. Outro feixe incidente pode ganhar energia pela interação com o meio e sair do material com uma freqüência maior. Os deslocamentos em energia dão informação sobre as energias de vibração e a estrutura do material. Uma ilustração do espectro Raman para materiais cristalinos e amorfos é mostrada na Fig.1.9.

FIGURA 1.9 Espectros Raman dos materiais c-Si, a-Si:H e $\mu c-Si:H$.

I.6.3 Espectroscopia de elétrons Auger (AES).

Esta técnica, realizada em condições de ultra-alto-vácuo ($\sim 10^{-10}$ Torr), se baseia na interação de um feixe de elétrons incidentes com os elétrons da superfície da amostra. Quando um feixe de elétrons com energia da ordem de 3 KeV incide sobre o material, uma fração significativa destes elétrons é retroespalhada elasticamente. Por outro lado, outros elétrons que penetram dentro do sólido perdem sua energia cinética principalmente em interações com elétrons da banda de valência do material. Nestas interações são produzidos elétrons secundários com uma certa energia cinética. Uma fração destes elétrons excitados abandonam o sólido dando origem a um *continuum* de energias entre ~ 3 KeV e ~ 0 .

Um outro tipo de interação decorre da transferência de energia a um elétron do caroço, ejetando-o do material. Neste caso, o íon excitado decai a um estado estável através de dois mecanismos.

1. por emissão de um fóton com energia igual à diferença de energia entre o estado final e inicial, característico de um processo de fluorescência de raios-X;
2. por decaimento de um elétron de uma camada mais externa (por exemplo, L_2) a uma camada mais interna (por exemplo, K) e a subsequente ejeção de um outro elétron mais externo (por exemplo, L_3) com uma energia cinética igual a

$$E = E_k - E_{L_2} - E_{L_3}$$

Quando $E_k \leq 4$ KeV, a probabilidade de decaimento fluorescente é bem menor que via elétron, e neste caso, a energia do elétron ejetado, que é chamado elétron Auger, é independente da energia do feixe incidente, dependendo apenas da energia do átomo em questão.

A medida do número $N(E)$ e a energia E dos elétrons emitidos pela superfície das amostras permite identificar a composição ou estequiometria da amostra em função da profundidade. Estes perfis são obtidos usando feixe de íons

acoplado ao sistema, para produzir o desbaste iônico da superfície da amostra, o que pode eventualmente acarretar mudanças químicas e estruturais. A técnica permite analisar uma região que varia entre 10 e 30Å, dependendo da distância de escape dos elétrons. Medidas de AES combinadas com SAXRD, proporcionam informação sobre a espessura da interface em sistemas de multicamadas.⁵¹

CAPÍTULO II

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X POR SUPER-REDES

*Toda reprodução mental do sistema do mundo
é limitada objetivamente pela situação histórica
e subjetivamente pela constituição física
e espiritual do seu autor.*

F. Engels

II.1 INTRODUÇÃO.

Desde os primeiros resultados positivos sobre a eficiência das super-redes como difratores de raios-X⁵⁷ e com a obtenção posterior de super-redes a partir de materiais amorfos, esta técnica tem-se constituído em uma das mais importantes na caracterização deste tipo de estruturas.

Modelos do comportamento difrativo destes sistemas de multicamadas, elaborados a partir de aproximações analíticas baseadas na teoria cinemática e dinâmica da difração de raios-X^{8,58-60}, têm explicado consistentemente os resultados experimentais de uma variedade de super-redes.

Aqui apresentamos dois modelos de refletividade,^{49,61} cinemático e dinâmico, a título de comparação entre as duas teorias, embora tenhamos, neste trabalho, utilizado um tratamento baseado na teoria dinâmica de difração, incluindo o efeito de imperfeições como : variação na espessura das camadas, rugosidade e mistura de materiais nas interfaces.

II.2 REFLETIVIDADE.

A super-rede é uma estrutura formada por, pelo menos, dois tipos de materiais, A e B, arranjados alternadamente em camadas de espessuras d_A e d_B , respectivamente. A estrutura é periódica na direção perpendicular às camadas (direção z), com período $d = d_A + d_B$. Os raios-X de comprimento de onda λ , incidem nos planos fazendo um ângulo θ e são espalhados pelos átomos das camadas. No ângulo de Bragg θ_m , dado pela relação

$$m\lambda = 2d \sin\theta_m \quad (2.1)$$

(onde m é a ordem da reflexão), as ondas se somam em fase, produzindo um

máximo de difração. Num sistema de N pares de camadas, o número total de camadas, incluindo o substrato e o vácuo (ar), é $n = 2N + 2$ (Fig.2.1).

FIGURA 2.1 Difração de raios-X por uma multicamada. O sistema de coordenadas usado é mostrado do lado direito. A coordenada x é perpendicular ao plano da figura.

Embora existam multicamadas com mais de duas camadas por período, nesta seção trataremos o caso mais simples, isto é, de duas camadas. Uma modificação é apresentada na seção II.3 para o modelamento dos resultados experimentais das amostras usadas neste trabalho.

O cálculo das intensidades das reflexões de Bragg de super-redes é análogo àquele para cristais, podendo-se usar duas aproximações. Na teoria cinemática, o espalhamento produzido por cada elemento de volume independe daquele provocado pelos outros elementos. Assim, as interações no interior da estrutura não são consideradas, em particular, a redução das amplitudes das ondas que são parcialmente refletidas por planos sucessivos. Pelo contrário, a teoria dinâmica

leva em conta todas estas interações e, dependendo do caso, uma de duas soluções pode-se adotar : a solução de Darwin ou a solução de Ewald.⁴⁹ No caso limite de um número infinito de camadas, livre de absorção, as duas soluções coincidem.

A teoria dinâmica é geralmente usada no caso de cristais perfeitos grandes, enquanto que o tratamento cinemático é mais apropriado para o estudo de cristais finos, tipo mosaico. Do ponto de vista cristalográfico, as super-redes são estruturas perfeitas, embora o processo de fabricação introduza algumas imperfeições, como variação na espessura das camadas, mas estas deficiências não são equivalentes às encontradas em cristais naturais. Portanto, um tratamento dinâmico para o estudo destes sistemas é o mais apropriado; mas, aproximações cinemáticas podem ser consideradas se a multicamada é suficientemente fina, como veremos posteriormente.

Dependendo do material, a absorção pode produzir um grande efeito na intensidade e na forma dos picos de reflexão; mas, ignorando este efeito, podemos derivar, como primeira aproximação, expressões simples e úteis para estimar propriedades como refletividade integrada e largura de pico. Então, inicialmente abordaremos o caso livre de absorção.

II.2.1 Caso livre de absorção.

Consideremos um sistema de multicamadas com uma espessura de camada de $10\text{\AA}$, por exemplo. O fator de espalhamento atômico é dado por

$$f = f_o + \Delta f' + i\Delta f'' \quad (2.2)$$

onde $\Delta f'$ e $\Delta f''$ são as correções de ressonância e absorção ao fator de espalhamento, devido à dispersão anômala (International Tables for X-Ray Crystallography). Como $2d > 10\text{\AA}$ e $(\sin\theta/\lambda) < 0,1\text{\AA}^{-1}$, então pode-se considerar que todos os elétrons do átomo espalham em fase e $f_o = Z$ (número atômico).

A amplitude de espalhamento é proporcional ao número de elétrons. Para cada camada ao longo da direção z , a partir do substrato, define-se uma densidade de elétrons dada por

$$\phi(z) = N(z) [(Z(z) + \Delta f'(z))^2 + (\Delta f''(z))^2]^{1/2} r_e \quad (2.3)$$

onde N é a densidade de átomos e r_e é o raio do elétron ($=2,818 \times 10^{-13} \text{cm.}$). No caso livre de absorção teremos $\Delta f'' = 0$.

No sistema de bicamadas, considerando apenas a difração da super-rede como tal (independente da estrutura da camada individual ser cristalina ou amorfa), a cela unitária estará representada pela área unitária do par de camadas de materiais diferentes. Logo, o fator de estrutura (em função do ângulo) da cela unitária tem a forma

$$F(\theta) = \int_0^d \phi(z) e^{iQz} dz \quad (2.4)$$

onde $Q = (4\pi \sin\theta)/\lambda$ e z é a direção perpendicular às bicamadas.

Segundo a teoria de Ewald, a refletividade $\mathfrak{R}_m$ para a m -éssima reflexão é definida como o máximo valor da razão $I(\theta)/I_o$ das intensidades da onda incidente, I_o , e refletida, $I(\theta)$, sendo calculada da relação

$$\mathfrak{R}_m = (\tanh A)^2 \quad (2.5)$$

onde

$$A = \frac{2Ndk}{m} |F(\theta_m)| \quad (2.6)$$

k é um fator de polarização do feixe incidente que tem o valor de $(1 + |\cos 2\theta_m|)/2$ para radiação não polarizada. A refletividade integrada é da forma⁶¹

$$\Re_m^I = \frac{\tan \theta_m}{mN} (A \tanh A) \quad (2.7)$$

Para filmes grossos ($A \gg 1$) (i.e., N grande), temos $\tanh A \approx 1$, então

$$\Re_m = 1 \quad \Re_m^I = \frac{A(\tan \theta_m)}{mN} \quad (2.8)$$

A largura do pico a meia altura é da forma⁶²

$$\Delta \theta_m = \frac{2,3A(\tan \theta_m)}{\pi mN} \quad (2.9)$$

No caso de filmes finos ($A \ll 1$) temos a aproximação $(\tanh A)^2 \approx A^2$, então

$$\Re_m = A^2 \quad \Re_m^I = \frac{A^2(\tan \theta_m)}{mN} \quad (2.10)$$

e da relação (2.6) pode-se ver que a refletividade do sistema de multicamadas aumenta com o número de bicamadas, N , e com o período d . A equação (2.9) é modificada para

$$\Delta \theta_m = \frac{\tan \theta_m}{mN} \quad (2.11)$$

Esta aproximação corresponde à teoria cinemática, ou seja, o limite de cristal “fino” da teoria dinâmica.

Podemos avaliar $|F(\theta)|$ para casos simples como, por exemplo, sistemas de camadas homogêneas A e B, com fatores de espalhamento ϕ_A e ϕ_B e interfaces abruptas, então

$$|F(\theta)| = \frac{\sqrt{2}}{Q} [\phi_A^2 (1 - \cos Qd_A) + \phi_B^2 (1 - \cos Qd_B) + \phi_A \phi_B (\cos Qd_A + \cos Qd_B - \cos Qd - 1)]^{1/2} \quad (2.12)$$

e para espessuras de camadas iguais, $d_A = d_B$, temos

$$|F(\theta)| = \frac{2}{Q} [\sin(\frac{Qd}{4})] [\phi_A^2 + \phi_B^2 + 2\phi_A \phi_B \cos(\frac{Qd}{2})]^{1/2} \quad (2.13)$$

No ângulo de Bragg θ_m , $Q = 2\pi m/d$, então

$$|F(\theta)| = \frac{d}{m\pi} [\sin(\frac{m\pi d_A}{d})] (\phi_A - \phi_B) \quad (2.14)$$

Portanto, quando as camadas são de espessuras iguais, somente reflexões de ordem ímpar ($m = 1, 3, 5, \dots$) são permitidas.

II.2.2 Caso incluindo absorção.

O material da camada é caracterizado pelo índice de refração

$$\eta = 1 - \delta - i\beta \quad (2.15)$$

onde δ e β são a parte real e imaginária do índice de refração, respectivamente, e podem ser calculadas de⁵⁸

$$\delta = \frac{N_e \lambda^2}{2\pi} (Z + \Delta f') \quad (2.16.a)$$

$$\beta = \frac{N_e \lambda^2}{2\pi} (\Delta f'') = \frac{\mu \lambda}{4\pi} \quad (2.16.b)$$

onde μ é o coeficiente de absorção linear (o valor de δ para o mesmo material pode variar em até 20%, dependendo dos valores adotados para $\Delta f'$ e $\Delta f''$).⁶³ Para o caso de camada formada por mistura de materiais, as constantes $\bar{\delta}$ e $\bar{\beta}$ são calculadas das relações^{63,64}

$$\bar{\delta} = \frac{\lambda}{4\pi} \bar{\rho} \sum g_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \left(\frac{z_i + \Delta f'_i}{\Delta f''_i} \right) \quad (2.16.c)$$

$$\bar{\beta} = \frac{\lambda}{4\pi} \bar{\rho} \sum g_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (2.16.d)$$

onde $\bar{\rho}$ é a densidade da mistura e g_i é a fração em peso dos constituintes que tem coeficientes de absorção mássico $\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$.

A relação de Bragg (2.1) ignora os efeitos de refração na posição angular das reflexões. O efeito do índice de refração provoca um desvio entre o ângulo θ_m calculado desta relação e aquele medido (θ_{obs}), sendo este último ligeiramente maior que o primeiro, segundo $\theta_{obs} - \theta_m = 2\delta/(\sin\theta_m)^2$. Este efeito é aparente quando as reflexões de Bragg ocorrem em ângulos pequenos, como para o caso de estrutura de multicamadas ou super-redes. Portanto, nesses casos a relação (2.1) deve ser corrigida por refração para $\beta \ll 1$, na forma⁴⁹

$$m\lambda = 2d \left[1 - \frac{\delta}{(\sin\theta_{obs})^2} \right] (\sin\theta_{obs}) \quad (2.17)$$

Outra relação para determinar δ é dada em função dos índices de refração (δ_A, δ_B) e das espessuras (d_A, d_B), das camadas individuais⁵⁹

$$\delta = \frac{\delta_A d_A + \delta_B d_B}{d_A + d_B} \quad (2.18)$$

Quando a absorção é levada em conta, uma aproximação dinâmica baseada nas equações de Fresnel proporciona expressões para o cálculo da refletividade de raios-X. Considerando o esquema da Fig.2.1, onde E_j é a amplitude do vetor elétrico da onda incidente na interface entre as camadas j e $(j-1)$, e E_j^R é a amplitude refletida desde a interface, os coeficientes Fresnel $F_{j,j-1}^\sigma$ e $F_{j,j-1}^\pi$ para a reflexão das componentes de polarização σ e π , são da forma

$$F_{j,j-1}^\sigma = \left(\frac{E_j^R}{E_j} \right)^\sigma = \frac{g_j - g_{j-1}}{g_j + g_{j-1}} \quad (2.19)$$

$$F_{j,j-1}^\pi = \left(\frac{E_j^R}{E_j} \right)^\pi = \frac{g_j / \eta_j^2 - g_{j-1} / \eta_{j-1}^2}{g_j / \eta_j^2 + g_{j-1} / \eta_{j-1}^2} \quad (2.20)$$

onde

$$g_j = [\eta_j^2 - (\cos\theta)^2]^{1/2} \quad (2.21)$$

e para θ , β e δ pequenos, têm a forma

$$g_j = (\theta^2 - 2\delta_j - 2i\beta_j)^{1/2} \quad (2.22)$$

Neste caso, as componentes de polarização são indistinguíveis.⁵⁸

Define-se

$$R_{j,j-1} = a_j (E_j^R / E_j) \quad (2.23)$$

e

$$a_j = \exp(-i\pi g_j d_j / \lambda) \quad (2.24)$$

onde d_j é a espessura da camada. Com a relação de recorrência

$$R_{j,j-1} = a_j^4 \frac{R_{j-1,j-2} + F_{j,j-1}}{R_{j-1,j-2} F_{j,j-1} + 1} \quad (2.25)$$

pode-se calcular a intensidade refletida $\frac{I(\theta)}{I_0} = |R_{j,j-1}|^2$. Este esquema é bastante geral e pode ser aplicado a qualquer estrutura de multicamadas.

II.2.3 Efeitos das imperfeições.

As imperfeições na estrutura das super-redes afetam as intensidades das reflexões de Bragg provocando diferenças entre os resultados experimentais e os esperados. Uma interpretação adequada destas diferenças possibilita o

modelamento da estrutura real e, reciprocamente, dá informação sobre as características estruturais do sistema. Interfaces não-abruptas, variação na espessura e rugosidade na interface são as imperfeições mais comuns que afetam as super-redes e que descrevemos em seguida. Na seção II.3 apresentamos modelos que incluem estes defeitos nas estruturas.

II.2.3.1 Interface não-abrupta.

Diferente do caso “ideal”, a distância real na qual se produz a transição do índice de refração η_A do meio A, para o índice η_B do meio B, é finita e, portanto, as interfaces não são rigorosamente abruptas. Estas distâncias afetam as intensidades refletidas, de modo que podem ser determinadas através da avaliação do espectro de difração.

II.2.3.2 Variação na espessura das camadas.

Outro tipo de imperfeição em super-redes é decorrente de desvios na espessura das camadas, previstas pelas condições de deposição; estas variações podem ser sequenciais ou aleatórias. Tais defeitos comprometem a intensidade e a largura dos picos de difração, como mostraremos mais adiante.

II.2.3.3 Rugosidade na interface.

A rugosidade do substrato e as condições de deposição podem provocar rugosidade na superfície das camadas afetando deste modo a estrutura das super-redes. Esta imperfeição produz espalhamento dos raios-X, diminuindo a intensidade das reflexões. Pode ser calculada das medidas de difração, observada por microscopia eletrônica ou mesmo, em caso de grandes imperfeições, avaliadas num perfilômetro.

II.3 MODELAMENTO.

II.3.1 Introdução.

Como já vimos, a refletividade dos raios-X de um sistema de n camadas, incluindo o substrato e o ar como condições de fronteira, é calculada usando os coeficientes de Fresnel (R_n) :

$$\mathfrak{R} = \frac{I(\theta)}{I_0} = |R_n|^2$$

No esquema computacional, começando pelo substrato, teremos $R_1=0$ (pois o substrato é considerado infinitamente grosso); na superfície, $a_n=1$ e $F_n=\sin\theta$. A refletividade medida é dada por⁵

$$\mathfrak{R}_M = \frac{D}{w} [\sin\theta] \mathfrak{R} \quad (2.26)$$

onde $\frac{D}{w}(\sin\theta)$ representa a área irradiada da amostra, pois, para ângulos pequenos, apenas uma fração do feixe de largura w incide na amostra de largura D .

Os primeiros modelos teóricos que apresentamos a seguir, formulados inicialmente por Fantini et al.,⁶⁵ incluem as imperfeições em função da sua contribuição no espalhamento da radiação, seguindo o esquema de duas camadas (bicamadas) A e B. Além de avaliar a influência dos defeitos, mostramos também o efeito da absorção e do número de camadas na intensidade e na largura dos picos de difração. Estes modelos são testados através do estudo teórico da refletividade de super-redes de tungstênio e carbono (W/C), discutidas na literatura.^{58,59}

A partir da análise destas simulações, e a fim de adequá-las ao caso real das nossas amostras, outros modelos são formulados, desta vez incorporando uma terceira camada à “cela unitária” do sistema de multicamadas. Para isto, introduzimos modificações aos modelos iniciais, considerando um esquema de três camadas (tricamadas), com uma variação aleatória na espessura das camadas individuais, entre outros efeitos.

II.3.2 Modelos para o esquema de bicamadas.

II.3.2.1 Modelo com Interface Gaussiana (B-G).

Neste modelo, as imperfeições na estrutura são introduzidas considerando uma distribuição Gaussiana. A mistura dos materiais participa da interface com uma largura σ_p , sendo $\sigma_p \ll d_A, d_B$. Neste caso, o índice de refração é da forma⁶⁵

$$\eta(z) = \eta_A + (\eta_B - \eta_A) \text{Erf}(z, \sigma) \quad (2.27)$$

onde η_A e η_B são os índices de refração dos materiais A e B, e $\text{Erf}(z, \sigma)$ é uma função Gaussiana de erro. Isto produz um decréscimo exponencial na refletividade através do fator

$$\rho_p = \exp\left[-(2m\pi \frac{\sigma_p}{d})^2\right] \quad (2.28)$$

onde m é a ordem de reflexão e d o período.

A rugosidade e os desvios de periodicidade causados pelas flutuações na espessura das camadas são incluídos assumindo a presença de inomogeneidade paralela (l) e perpendicular (r) ao substrato, respectivamente. O efeito destas imperfeições é o decréscimo da intensidade segundo o fator

$$\rho_{lr} = \exp[-(Q_m \sigma_l)^2] \exp[-(Q_m \sigma_r)^2] \quad (2.29)$$

onde σ_l e σ_r são as amplitudes das flutuações por rugosidade e variação na espessura, respectivamente, e $Q_m = 2m\pi/d$.

Combinando estes três efeitos, podemos derivar o parâmetro σ que inclui estas contribuições

$$\sigma^2 = \sigma_p^2 + \sigma_l^2 + \sigma_r^2 \quad (2.30)$$

Neste modelo, tais efeitos contribuem da mesma forma na espessura efetiva da interface $d_{INT} = 2\sigma$ e não podem ser separados no cálculo da refletividade. Incluindo estes fatores, a intensidade resultante dos picos de difração tem a forma

$$\mathfrak{R}_M = \frac{D}{w} [\sin\theta] \mathfrak{R} \left\{ \exp[-(2m\pi \frac{\sigma}{d})^2] \right\} \quad (2.31)$$

II.3.2.2 Modelo com Interface tipo Seno (B-S).

Se assumimos que a mistura dos materiais na interface é o fator predominante no decréscimo da refletividade e no alargamento do pico, esta contribuição pode ser modelada usando uma distribuição tipo senoidal, desprezando a rugosidade e a variação na espessura. Neste caso, a equação (2.27) é modificada para

$$\eta(z) = (\eta_A/2)[1 - \sin(\pi z/\sigma)] + (\eta_B/2)[1 + \sin(\pi z/\sigma)] \quad (2.32)$$

onde σ é como no caso anterior ($\sigma = d_{INT}/2$), e z é a direção perpendicular às bicamadas.

II.3.2.3 Modelo com variação na espessura das camadas (B-C).

Neste modelo, onde efeitos de mistura e rugosidade são minimizados, assumimos que variações inerentes à técnica de deposição provocam uma distribuição não-homogênea na espessura das camadas individuais. Esta variação é da ordem de $\pm (d_{INT}/2)$, resultando

$$d_A = d_A^* \pm \left(\frac{d_{INT}}{2}\right); \quad d_B = d_B^* \pm \left(\frac{d_{INT}}{2}\right) \quad (2.33)$$

onde d_A^* e d_B^* são as espessuras das camadas A e B sem variação.

II.3.2.4 Simulação da refletividade.

Escolhemos um sistema de multicamadas de W/C pois as constantes ópticas para os raios-X, necessárias para o cálculo teórico, são conhecidas da literatura.⁵⁸ As camadas têm espessuras de 12,4Å(W) e 20Å(C). As constantes ópticas δ e β dos materiais estão incluídas na Tabela 2.1. Estes valores são para o comprimento de onda $\lambda=2,2631\text{Å}$ (CrK $_{\alpha}$).

CAMADAS	CONSTANTES ÓPTICAS		ESPESSURAS d(Å)
	δ	β	
Tungstênio (W)	$9,09 \times 10^{-5}$	$2,08 \times 10^{-5}$	12,4
Carbono (C)	$1,38 \times 10^{-5}$	$1,64 \times 10^{-8}$	20,0

TABELA 2.1 Constantes ópticas (δ, β) dos materiais e espessuras das camadas (d) do sistema de multicamadas de W/C.

Os resultados para sistemas de 10 e 100 pares de camadas (pc.) são apresentados na seguinte seqüência :

- i. Interface abrupta ($\sigma=0$), sem absorção ($\beta=0$) : sistemas de 10 e 100 pc. (Figs.2.2-2.3).
- ii. Interface abrupta, com absorção ($\beta \neq 0$) : sistemas de 10 e 100 pc. (Figs.2.4-2.5).
- iii. Sistemas de 10 pc., com absorção e interface Gaussiana de espessura $\sigma=5$ e 10 Å (Figs.2.6-2.7).
- iv. Sistema de 10 pc., com absorção e interface tipo Seno de espessura $\sigma=10 \text{ Å}$ (Fig.2.8).
- e. Sistema de 10 pc., com absorção e com variação na espessura das camadas de $\pm 8 \text{ Å}$ (Fig.2.9).

FIGURA 2.2 Modelamento da refletividade de um sistema de 10 pc., com interface abrupta ($\sigma = 0$) e sem absorção ($\beta = 0$).

FIGURA 2.3 Modelamento da refletividade de um sistema de 100 pc., com interface abrupta ($\sigma = 0$) e sem absorção ($\beta = 0$).

FIGURA 2.4 Modelamento da refletividade de um sistema de 10 pc., com interface abrupta ($\sigma = 0$) e com absorção ($\beta \neq 0$).

FIGURA 2.5 Modelamento da refletividade de um sistema de 100 pc., com interface abrupta ($\sigma = 0$) e com absorção ($\beta \neq 0$).

FIGURA 2.6 Modelamento da refletividade de um sistema de 10 pc., com interface Gaussiana ($\sigma = 5\text{\AA}$) e com absorção ($\beta \neq 0$).

FIGURA 2.7 Modelamento da refletividade de um sistema de 10 pc., com interface Gaussiana ($\sigma = 10\text{\AA}$) e com absorção ($\beta \neq 0$).

FIGURA 2.8 Modelamento da refletividade de um sistema de 10 pc., com interface tipo Seno ($\sigma = 10\text{\AA}$) e com absorção ($\beta \neq 0$).

FIGURA 2.9 Modelamento da refletividade de um sistema de 10 pc., com variação na espessura das camadas ($\pm 8\text{\AA}$) e com absorção ($\beta \neq 0$). (Simulação com os dados da Tabela 2.1).

Nas Figs.2.10, 2.11 e 2.12 comparamos as três últimas simulações com o caso ideal de interface abrupta. Nas Tabelas 2.2 e 2.3 são mostrados os valores para o ângulo de Bragg e a intensidade das três primeiras ordens de difração ($m = 1, 2, 3$).

FIGURA 2.10 Comparando interfaces Gaussiana e abrupta.

FIGURA 2.11 Comparando interfaces tipo Seno e abrupta.

FIGURA 2.12 Comparando modelo que inclui variação na espessura da camada com aquele de interface abrupta.

I.Abr. m	SEM ABSORÇÃO				COM ABSORÇÃO			
	10 pc.		100 pc.		10 pc.		100 pc.	
	20°	I (u.a.)	20°	I (u.a.)	20°	I (u.a.)	20°	I (u.a.)
1	4,13	0,3325	4,13	1,0000	4,11	0,2481	4,09	0,6558
2	8,05	0,0150	8,08	0,6431	8,05	0,0129	8,08	0,1812
3	12,10	0,0012	12,08	0,0873	12,10	0,0011	12,08	0,0282

TABELA 2.2 Ângulos de Bragg (2θ) e intensidades (I) das três primeiras ordens de difração para os casos “livre de absorção” e “incluindo absorção” da multicamada de W/C com interface abrupta.

INTERF.	ABRUPTA		GAUSSIANA				SENO	
			$\sigma = 5\text{\AA}$		$\sigma = 10\text{\AA}$		10 pc.	
	m	2 θ° I (u.a.)	2 θ° I (u.a.)	2 θ° I (u.a.)	2 θ° I (u.a.)	2 θ° I (u.a.)	2 θ° I (u.a.)	2 θ° I (u.a.)
1		4,11 0,2481	4,10 0,0923	4,07 0,0049	4,38 0,1652			
2		8,05 0,0129	8,04 0,0003	7,99 $<10^{-4}$	8,62 0,0046			
3		12,10 0,0011	12,08 $<10^{-4}$	12,0 $<10^{-4}$	12,71 0,0001			

TABELA 2.3 Ângulos de Bragg (2θ) e intensidades (I) das três primeiras ordens de difração para os casos de interface abrupta, Gaussiana e tipo Seno do sistema W/C com 10 pc.

Das Figs.2.2 e 2.3 podemos ver que o aumento no número de pares de camadas contribui para o aumento na intensidade dos picos, o estreitamento a meia altura dos mesmos e o aparecimento de um maior número de máximos secundários por intervalo angular. A frequência destes máximos secundários está relacionada com a espessura total do sistema.

A absorção é outro efeito que modifica a refletividade, como vemos nas Figs.2.3 e 2.5; a intensidade dos picos diminui devido a este efeito.

A comparação das interfaces abrupta e Gaussiana (Fig.2.10) mostra que o efeito da interface (com espessura não nula) se dá via um decréscimo da refletividade. Tal efeito é mais drástico quanto maior é a espessura da interface (Fig.2.6-2.7).

Da Fig.2.11 vemos que a interface tipo Seno, constituída pela mistura dos materiais, provoca um decréscimo na intensidade dos picos de difração, bem como um deslocamento das posições angulares. O deslocamento dos máximos é tanto maior quanto maior for a ordem de difração.

Por último, da Fig.2.12 vemos que a falta de uniformidade na espessura das camadas contribui para a diminuição das intensidades, o alargamento dos picos e o desaparecimento de ordens superiores de difração.

II.3.3 Modelos para o esquema de tricamadas.

A partir da avaliação dos modelos anteriores e das medidas de SAXRD, introduzimos modificações no modelo (B-G) com interface Gaussiana. Neste novo modelo⁶⁶, os efeitos produzidos por mistura dos materiais, variação na espessura das camadas e rugosidade são separados, possibilitando uma avaliação mais precisa destas irregularidades estruturais.

Primeiramente, individualizamos o efeito de mistura dos materiais considerando uma terceira camada formada por esta mistura (Fig.2.13). Isto é indicado quando a espessura da interface, d_{INT} , é da ordem de grandeza da espessura das camadas individuais, d_i , pois as intensidades relativas são consideravelmente afetadas. O período do sistema é $d = d_A + d_B + d_{INT}$. Para o tratamento computacional desdobramos a interface segundo a sequência mostrada na figura : material A/mistura (AB)/material B/mistura (AB).

FIGURA 2.13 Sistema de tricamadas, onde a interface AB é formada pela mistura dos materiais das camadas A e B.

Uma segunda modificação é introduzida para produzir uma variação aleatória na espessura das camadas (VAR). Neste trabalho, os números aleatórios são gerados pela função RAN do sistema VAX/VMS (Versão V4.3). Este gerador é do tipo congruencial multiplicativo

$$y_{i+1} = A(y_i) + C \text{ [Mod}(M)]$$

onde M é o período do gerador; A , C , y_i são inteiros positivos menores que M , e y_0 é o valor inicial (“semente”). Na função RAN, o gerador usa o algoritmo

$$SEED = 6909 * SEED + 1 \text{ (MOD } 2^{**}32)$$

com uma sequência uniforme no intervalo $(0,1)$. Desta forma, a espessura de cada camada terá uma flutuação de $d_i \pm \text{VAR}$.

Feitas as modificações anteriores, o parâmetro σ da equação (2.30) estará representando unicamente a rugosidade (RG) (i.e., $\sigma = \sigma_I$). Adicionalmente, incorporamos ao modelo outros efeitos que também alteram a refletividade, como o efeito do feixe direto (FD) e o “background” (BG); o primeiro diminui seu efeito com o aumento do ângulo de incidência. Com todos estes fatores incluídos, a refletividade resultante é calculada da relação

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_M * (\text{FD}) + (\text{BG}) \quad (2.34)$$

e $\text{FD} = y_1 / \theta$, onde y_1 é um parâmetro positivo e θ é o ângulo de incidência dos raios-X. $\mathfrak{R}_M$ é dado pela equação (2.31), com $\sigma = \sigma_I$. No Capítulo IV mostramos a aplicação deste modelo para a simulação da refletividade experimental.

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

*A diferença entre Ciência e Religião consiste em que,
a primeira quer se desfazer dos mistérios,
enquanto a segunda os adora.*

Sidney Hooke.

III.1 AMOSTRAS DE a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H.

III.1.1 Introdução.

Transistores de filmes finos (TFT) crescidos por PECVD a base de a-Si:H, utilizando a-Si_{1-x}C_x:H como camada isolante, foram produzidos nos últimos anos.^{67,68} A eficiência destes transistores é fortemente dependente da interface entre as camadas ativa e isolante. No presente trabalho realizamos medidas SAXRD neste tipo de sistemas amorfo-hidrogenados, para analisar as propriedades das interfaces silício/carbeto de silício.

As amostras foram preparadas com diferentes concentrações de carbono. Com o propósito de produzir interfaces mais abruptas, foi utilizado um plasma de hidrogênio entre a deposição de camadas consecutivas, sem interromper o plasma de rf. A função do plasma de hidrogênio é fazer um "etching" na interface, tornando-a menos rugosa e com composição mais homogênea, ou eventualmente, completar ligações pendentes com hidrogênio. Outros estudos têm mostrado a eficiência deste procedimento.⁶⁵ Por outro lado, para melhorar a periodicidade e diminuir os efeitos da rugosidade do substrato, camadas "buffer" de a-Si_{1-x}C_x:H, com diferente concentração de C, foram depositadas sobre o substrato. A espessura da interface foi estimada de medidas de perfil AES, combinadas com medidas de SAXRD. A variação do gap óptico com o período foi obtida das medidas de absorbância.

III.1.2 Preparação das amostras.

Diferentes sistemas de multicamadas de a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H foram depositados por decomposição em plasma de misturas gasosas apropriadas de silano (SiH₄) e metano (CH₄) em uma câmara de descarga luminescente.⁵¹ As deposições foram sobre substratos de vidro Corning 7059 e sobre Si(n⁺), a

temperaturas de 250°C e a uma potência de rf de 25mW/cm². O fluxo dos gases foi controlado por fluxômetros e o tempo de deposição por válvulas operadas manualmente. As estruturas foram formadas alternando 20 camadas dos componentes (10 períodos), sem interrupção do plasma. Um plasma extra de hidrogênio foi aplicado entre deposições consecutivas (processo “*etching*”) para eliminar a camada residual crescida durante a mudança da mistura gasosa. Nas amostras do tipo M80 (80% de metano no plasma durante a deposição) este processo foi de 1min., enquanto que para as outras amostras foi de 2,5min. A Tabela 3.1 mostra as condições de deposição para cada série de super-redes estudadas neste trabalho.

TABELA 3.1. Série de amostras e condições de deposição.

SERIE DE AMOSTRAS	FLUXO DE SiH ₄ (cm ³ /min) ^a	CONCENT. DE CH ₄ (%)	TEMPO ETCH.(min)	CAMADA BUFFER ^b
M80	50	80	1,0	-
M70-a	50	70	2,5	Tipo 1
M90-a	10 ^c	90	2,5	Tipo 1
M70-b	50	70	2,5	Tipo 1-2
M90-b	10 ^c	90	2,5	Tipo 1-2

^a Fluxo de silano para a deposição da camada de a-Si_{1-x}C_x:H. Para as camadas de a-Si:H o fluxo de silano foi 50 sccm.

^b Tipo 1: Camada buffer de a-Si_{1-x}C_x:H depositada com 90% de concentração de CH₄. Potência rf de 150mW/cm². Tipo 2: Camada buffer de a-Si_{1-x}C_x:H depositada com 70% de concentração de CH₄. Potência rf de 150mW/cm².

^c Condições de deposição de “starving plasma”.

Para variar o conteúdo de carbono nas camadas de a-Si_{1-x}C_x:H, diferentes concentrações de CH₄ foram usadas na câmara de deposição. Para a série M80 este valor foi de 80%, para o conjunto M70 de 70% e para M90 foi de 90%

(Tab.3.1-col.3). Para a série M90, as camadas de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ foram preparadas em condições de “starving plasma”.^{69,70} Estas condições são uma combinação de baixa potência de rf com baixo fluxo de silano: devido à baixa potência de rf, as moléculas de metano não quebram, de modo que os radicais de silano são responsáveis pelas reações químicas; quando há poucas moléculas de silano, estas são rapidamente consumidas pelo processo de deposição e a taxa de deposição é controlada pelo fluxo de silano. Desta forma, filmes com alto gap óptico ($\sim 3,7\text{eV}$), alta resistividade, baixo índice de refração e menor porosidade são obtidos.⁶⁹

Camadas “buffer” de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ com espessuras de 1000 e 1200Å e diferentes concentrações de carbono foram depositadas diretamente sobre o substrato para reduzir a rugosidade (Tab.3.1-col.5). Para estudar a influência do substrato na qualidade da heteroestrutura foram preparados outros conjuntos de amostras (séries M70-b e M90-b), depositados diretamente sobre vidro e com camadas “buffer” de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, com diferentes concentrações de metano (70% e 90%). A espessura prevista para as camadas foi estimada das taxas de deposição de filmes grossos, crescidos em idênticas condições. Os valores esperados são mostrados na Tabela 3.2, bem como os tempos e as taxas de deposição para cada material.

AMOSTRAS	d_{Si} (Å)	d_{SiC} (Å)	d (Å)	g_{Si} (Å/min)	g_{SiC} (Å/min)	$\bar{g}$ (Å/min)
M80/2	39(3')	52(4')	91	13,0	13,0	13,0
M80/3	52(4')	52(4')	104	13,0	13,0	13,0
M80/4	104(8')	52(4')	156	13,0	13,0	13,0
M70/4-a	94(6')	39(3,5')	133	15,7	11,1	14,0
M90/3-a	70(4,5')	39(10')	109	15,6	3,9	7,5
M90/4-a	94(6')	39(10')	133	15,7	3,9	8,3

TABELA 3.2. Valores estimados de depósitos de filmes grossos: espessura de camada individual ($d_{\text{Si}}, d_{\text{SiC}}$), período (d) e taxas de deposição (g). Os números em parênteses são os tempos de deposição.

III.1.3 Medidas SAXRD e AES.

As medidas SAXRD foram feitas em dois difratômetros de pó convencionais diferentes, adaptados para medidas a baixo ângulo com geometria θ - 2θ , através do uso de fendas finas ($DS=1/6^\circ$; $SS=0,05\text{mm}$ e $RS=0,05\text{mm}$). O uso de mais de um equipamento deveu-se apenas a razões de disponibilidade. Em ambos os casos foi usada radiação monocromatizada CuK_α (monocromador de grafite de feixe difratado) e varredura por passo, com $\Delta 2\theta=0.01^\circ$. O intervalo de medida angular (2θ) foi de $0,2^\circ$ até $3,0^\circ$, onde são registradas as reflexões de maior intensidade.

Os espectros Auger (AES) foram obtidos no modo diferencial usando analisador refletor cilíndrico (cylindrical mirror analyzer-CMA) com um canhão coaxial de elétrons. O diâmetro do feixe de elétrons foi da ordem de $50\mu\text{m}$ e energia de 3KeV . A pressão base na câmara de análise foi de $4 \times 10^{-10}\text{Torr}$. Os perfis de profundidade foram obtidos alternando análise Auger com bombardeio de íons de Ar^+ de 500eV . O ângulo entre o feixe de íons e a superfície da amostra foi de 10° , com a amostra em posição perpendicular ao eixo do CMA. A câmara foi realimentada com Ar a $4 \times 10^{-5}\text{Torr}$ durante o bombardeio.

Os valores do gap óptico (E_o) foram obtidos das medidas de absorbância conduzidas em um espectrômetro ultravioleta-visível-infravermelho (modelo Varian Cary-2300).

Na Tabela 3.2 mostramos os valores esperados da espessura das camadas e os períodos das super-redes, estimados das taxas de deposição de filmes grossos. Estes valores são comparados com os obtidos das medidas SAXRD mostrados na Tabela 3.3.

O período médio foi determinado pela equação de Bragg corrigida por refração

$$m\lambda = 2d \left[1 - \frac{\delta}{(\sin\theta_m)^2} \right] (\sin\theta_m) \quad (2.17)$$

onde os valores δ foram calculados sem conhecimento prévio das espessuras das camadas (d_{Si} , d_{SiC}), substituindo na seguinte equação, duas posições angulares máximas (θ_m, θ_n) do difratograma, após remoção do “background”

$$\delta_{m,n} = \frac{n \sin \theta_m - m \sin \theta_n}{n / \sin \theta_m - m / \sin \theta_n}$$

Os valores experimentais de δ são comparados na Tabela 3.4 com aqueles obtidos por cálculo teórico,^{64,71}

AMOSTRAS	d_{Si} (Å)	d_{SiC} (Å)	d (Å)	g_{Si} (Å/min)	g_{SiC} (Å/min)	$\bar{g}$ (Å/min)
M80/2	74	74	148±2	24,7	18,5	21,2
M80/3	96	78	174±2	24,0	19,5	21,8
M80/4	169	84	253±1	21,1	21,0	21,1
M70/4-a	107	53	160±3	17,8	15,1	16,8
M90/3-a	81	45	126±3	18,0	4,5	8,7
M90/4-a	108	45	153±3	18,0	4,5	9,6

TABELA 3.3. Valores obtidos de medidas SAXRD: espessura de camada individual (d_{Si}, d_{SiC}), período (d) e taxas de deposição (g),

AMOSTRAS	CALCULADO ($\times 10^{-6}$)			EXPERIMENTAL ($\times 10^{-6}$)
	δ_{Si}	δ_{SiC}	δ	δ
M80/2	7,59	9,49	8,54	10,8
M80/3	7,59	9,49	8,44	10,4
M80/4	7,59	9,49	8,22	8,03
M70/4-a	7,59	9,91	8,36	8,05
M90/3-a	7,59	9,06	8,12	7,44
M90/4-a	7,59	9,06	8,02	7,60

TABELA 3.4. Valores calculados (eq. 2.18) e experimentais das constantes ópticas de raios-X.

Os difratogramas das amostras M80, M70 e M90 são mostrados nas Figs.3.1(a-c), 3.2 e 3.3(a-b), respectivamente. Os valores de E_0 são dados na Tabela 3.5.

FIGURA 3.1 Espectro de raios-X a baixo ângulo das amostras: (a) M80/2, (b)M80/3 e (c)M80/4.

FIGURA 3.2 Espectro de raios-X a baixo ângulo da amostra M70/4-a.

FIGURA 3.3 Espectro de raios-X a baixo ângulo das amostras: (a) M90/3-a e (b) M90/4-a.

AMOSTRAS	d (Å)	d _{Si} (Å)	E _o (eV)
M80/2	148	74	1,82
M80/3	174	96	1,76
M80/4	253	169	1,70
M70/4-a	160	107	1,97
M70/3-a	171	118	1,99
M70/2-a	179	126	1,91
M90/3-a	126	81	2,03
M90/4-a	153	108	1,90

TABELA 3.5. Período da super-rede obtido dos resultados SAXRD, espessura da camada de a-Si:H (d_{Si}) e energia do gap óptico (E_o).

Na Fig.3.4 mostramos um perfil típico de profundidade AES. As composições foram obtidas usando fatores de sensibilidade tabelados.⁷² As taxas de “sputtering” e as espessuras da interface dadas na Tabela 3.6 foram calculadas dos resultados AES e SAXRD.

FIGURA 3.4 Espectro AES da amostra M90/4-a : (a) Si , (b) C.

AMOSTRAS	d (Å)	r _{SiC} (Å/min)	r _{Si} (Å/min)	d _{INT} (Å)
M70/4-a	160	0,98	2,71	8
M70/3-a	171	1,28	2,92	21
M70/2-a	179	1,36	4,53	27
M90/3-a	126	1,16	5,55	8
M90/4-a	153	0,73	3,63	11

TABELA 3.6. Taxas de remoção de íons de Ar⁺ (r) e espessura de interface (d_{INT}) obtidas do espectro AES e dos dados de SAXRD para amostras com diferentes períodos (d).

A influência do substrato na qualidade estrutural das multicamadas também foi estudada. As Figs.3.5(a-c) apresentam os difratogramas das amostras da série M70-b depositadas diretamente sobre vidro e sobre diferentes camadas “buffer” de a-Si_{1-x}C_x:H (70% e 90% de concentração de CH₄ no plasma durante a deposição). Outro conjunto de amostras (série M90-b) também foi investigado. A razão para analisar conjuntos diferentes de multicamadas depositadas sobre o mesmo tipo de substrato foi encontrar os melhores parâmetros experimentais para o crescimento de super-redes com interfaces abruptas e periodicidade reprodutível. Os resultados SAXRD do período, constantes ópticas e taxa média de deposição são apresentados na Tabela 3.7.

FIGURA 3.5 Espectro de raios-X a baixo ângulo das amostras: (a) M70/4-SB, (b) M70/4-B7 e (c) M70/4-B9.

AMOSTRAS	d (Å)	δ ($\times 10^{-6}$)	$\bar{g}$ (Å/min)
M70/4-SB	267 $\pm$ 4	6,91	28,1
M70/4-B7	287 $\pm$ 1	5,38	30,2
M70/4-B9	303 $\pm$ 1	4,10	31,9
M90/4-SB	211 $\pm$ 1	30,5	13,2
M90/4-B7	211 $\pm$ 1	30,5	13,2
M90/4-B9	207 $\pm$ 6	28,5	12,9

TABELA 3.7. Período de super-rede (d), constantes ópticas de raios-X (δ) e taxa média de deposição ($\bar{g}$) para as séries de amostras M70-b e M90-b. SB=sem buffer, B7=buffer de carbeto de silício depositado com 70% de metano, B9= buffer de carbeto de silício depositado com 90% de metano.

III.1.4 Análise dos resultados e conclusões.

Comparando os dados SAXRD da série M80 (Fig.3.1) com as outras séries, independente da concentração de carbono nas camadas de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ e o substrato, o aumento no tempo do processo “etching” com plasma de H_2 resultou numa melhor definição das interfaces. A presença de picos de ordem mais alta na Fig.3.1 indica constância no período, mas a pouca intensidade destes picos pode ser devida à rugosidade e mistura de materiais na interface. Por outro lado, os picos de difração mostrados na Fig.3.2 apresentam intensidades maiores, que interpretamos como uma melhoria na qualidade da interface (i.e., mais abrupta), devido ao aumento no tempo de “etching”.

Os resultados SAXRD foram fundamentais para caracterizar as multicamadas amorfas produzidas, não apenas no que diz respeito a sua periodicidade, mas também em relação as taxas de deposição reais. A comparação entre os valores esperados e os parâmetros experimentais, dados nas Tabelas 3.2 e 3.3, mostram que os períodos obtidos são sempre maiores que os valores esperados. A diferença é maior para tempos de deposição mais curtos. Este efeito é fortemente dependente do reator, e está relacionado principalmente à rapidez com que os gases podem ser introduzidos e retirados do plasma. Dos dados de SAXRD também é possível determinar a razão entre a espessura individual das componentes da super-rede (d_A/d_B), com um erro de 10%. Por exemplo, a falta da segunda e quarta ordens no espectro de difração é sinal de que se trata de uma super-rede formada por componentes com espessuras idênticas⁵⁸ (amostra M80/2). Similarmente, a falta da terceira e sexta ordens de difração (amostra M80/4) é característica de sistemas onde a espessura da camada de um dos componentes é o dobro da espessura da camada do outro componente.⁵⁸

Os valores calculados e experimentais das constantes ópticas dos raios-X mostrados na Tabela 3.4 diferem, principalmente devido ao fato de que os cálculos teóricos baseiam-se em dados de materiais cristalinos.⁶³ Portanto, os valores calculados não descrevem corretamente as propriedades ópticas das multicamadas amorfas e não podem ser usados na equação 2.17 para determinar com precisão a periodicidade dos sistemas estudados.

O gap óptico (E_0) foi extrapolado do gráfico de Tauc, $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$,⁷³ onde α foi obtido das medidas de absorção óptica (Tab.3.5). Para a série M80, o coeficiente de absorção também foi medido por fotocondutividade, dando resultados similares. Dentro de cada série, o gap óptico E_0 aumenta quando a espessura da camada de a-Si:H diminui. Este resultado é consistente com a existência de níveis quânticos dentro do poço. Quanto menor a largura do poço, maior a energia do estado fundamental, o que provoca o aumento de E_0 .^{2,74} A variação nos valores de E_0 entre as séries se deve a interfaces diferentes e materiais de barreira, a-Si_{1-x}C_x:H, também diferentes.

As Figs.3.2 e 3.3 apresentam oscilações secundárias em torno do máximo de difração, indicando interfaces abruptas. Os máximos secundários são decorrentes da interferência dos feixes difratados⁷⁵ e podem ser melhorados pela presença da

camada “buffer”. De fato, substratos mais lisos em escala atômica contribuiriam à formação de multicamadas sem imperfeições nas interfaces (imperfeições causadas por defeitos no substrato). Estes defeitos geralmente se propagam em direção à superfície da heteroestrutura, provocando rugosidade.⁷⁶

Intensidades mais altas nos picos de primeira ordem foram observadas nos sistemas onde as camadas de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ foram depositadas com 90% de CH_4 no plasma (Fig.3.3), comparadas com as multicamadas produzidas com 70% de CH_4 (Fig.3.2). Este resultado mostra, apesar das diferenças nas constantes ópticas de raios-X,⁷⁷ que interfaces mais abruptas existem entre as camadas de $a\text{-Si:H}$ e $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ quando a última é depositada com mais alta concentração de CH_4 em condições de “starving plasma”. Com estas condições é de se esperar camadas mais homogêneas de carbeto de silício amorfo hidrogenado.⁶⁷⁻⁶⁹ Porém, a considerável divisão do máximo de segunda ordem (Fig.3.3) indica inhomogeneidade no período das super-redes com alta concentração de carbono. Este problema se deve às condições de deposição em “starving plasma” que requerem um fluxo de silano muito baixo, difícil de controlar, o que, conseqüentemente, dificulta a deposição da super-rede com um período reprodutível. Outro aspecto a ser considerado na discussão da qualidade da interface é a influência do plasma intermediário de H_2 na deposição. A melhoria das interfaces observadas em camadas de carbeto de silício com alto conteúdo de carbono pode ser atribuída à melhor homogeneidade do material e/ou a um processo diferente de plasma etching do $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ com valores de x diferentes.^{69,70}

As taxas de remoção (sputtering) por íons de Ar^+ para $a\text{-Si:H}$ e $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ foram obtidas das espessuras das camadas individuais (obtidas das medidas de raios-X), divididas pelo tempo de “sputtering” (dado pelo perfil de profundidade AES). A espessura da interface das amostras analisadas (Tab.3.6) foi estimada da taxa de “sputtering” e da tangente do primeiro pico do perfil AES. A razão de se usar somente o primeiro pico nesta análise é evitar o problema da mistura dos materiais devido ao processo de “sputtering”. Como era de se esperar, a taxa de “sputtering” de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ é muito menor que aquela de $a\text{-Si:H}$.⁶⁹ A mistura observada no perfil AES (Fig.3.4) pode ser atribuída ao processo de “sputtering”, o que freqüentemente produz uma superfície rugosa.

Os resultados SAXRD das amostras depositadas em substratos diferentes (séries M70-b e M90-b) foram usadas para avaliar o efeito da camada “buffer” sobre as propriedades estruturais das super-redes. Os dados novamente mostraram uma taxa de deposição mais alta para depósitos com menor conteúdo de carbono (Tab.3.7). As super-redes com alta concentração de carbono apresentaram o mesmo tipo de inomogeneidade anteriormente discutido. A presença de máximos de difração de mais alta ordem e o aumento das intensidades difratadas quando as camadas “buffer” são incluídas, indicam que as estruturas têm melhor periodicidade e interface mais abrupta (Fig.3.5). Melhores resultados em termos de propriedades de interface são alcançados quando a camada “buffer” é depositada com 90% de concentração de metano. Períodos menores foram obtidos para substratos mais rugosos (Tab.3.7). Este resultado é consistente com um processo de crescimento onde as imperfeições morfológicas são preenchidas antes do crescimento contínuo do filme.

A influência do sistema de deposição na qualidade estrutural de multicamadas amorfas não permite estabelecer uma regra comum em relação à produção de interfaces abruptas. Ainda é preciso trabalhar com casos particulares obtidos em condições de deposição muito específicas. Na literatura, estudos direcionados a observações diretas, por microscopia eletrônica de transmissão, de estruturas de $a\text{-Si:H}/a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ e $a\text{-Si:H}/a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, depositadas pelo método de descarga luminescente de rf, chegaram a conclusões diferentes.^{76,78} Cheng et al.⁷⁶ encontraram que a rugosidade se produz próxima ao substrato, enquanto que Itoh et al.⁷⁸ encontraram que as imperfeições são provocadas pelo processo de crescimento da super-rede. Nossos resultados indicam uma forte influência do substrato nas propriedades estruturais das super-redes de $a\text{-Si:H}/a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ investigadas neste trabalho.

Em conclusão, foi mostrado que as medidas SAXRD de super-redes amorfas proporcionam maior informação sobre os sistemas estudados que a determinação usual do período. O uso de um plasma “etching” intermediário de H_2 entre as deposições das camadas, bem como o crescimento de uma camada “buffer” sobre o substrato, produzem interfaces mais abruptas. Experimentos de AES, combinados com resultados SAXRD, dão uma estimativa da espessura da interface, parâmetro importante para simulações da refletividade de raios-X.⁵⁸ O uso de filmes de carbetto de silício com alta concentração de carbono é indicado para aplicações em

dispositivos, devido a suas melhores propriedades morfológicas, apesar das inomogeneidades do período que temos observado. Esta dificuldade pode ser superada com um melhor controle do fluxo do gás durante a deposição. Para tanto, foi empreendida uma grande reforma no sistema de deposição do LME/POLI/USP, onde as amostras deste trabalho foram produzidas.

III.2 AMOSTRAS DE a-Si:H/a-Ge:H.

III.2.1 Introdução.

Outro conjunto de multicamadas investigadas neste trabalho corresponde a super-redes de a-Si:H/a-Ge:H. As multicamadas foram depositadas sobre vidro. Uma das amostras foi depositada sobre substrato de silício cristalino (c-Si) para avaliar o efeito do substrato sobre a super-rede. Deste estudo, baseado na análise das intensidades relativas do espectro de raios-X e das condições de crescimento, determinamos o período da super-rede, a espessura das camadas individuais e a largura da interface. Um tratamento similar usando espalhamento Raman foi feito por P.V. Santos et al.,⁷ esses resultados são comparados com os obtidos no presente trabalho.

III.2.2 Preparação das amostras.

As super-redes foram preparadas usando um reator de descarga luminescente controlado por computador.⁷⁹ As estruturas foram obtidas por decomposição de plasma de misturas apropriadas de gases de silano (SiH_4) e

germano (GeH_4) dentro da câmara de descarga, operando a uma potência rf de 40mW/cm^2 e com uma temperatura de substrato de 200°C . As camadas foram depositadas alternando periodicamente a composição do gás na câmara, sem extinguir o plasma. Para minimizar a contaminação devido ao tempo de residência (3s) dos gases na câmara de descarga, um plasma de Ar^+ foi mantido durante 15s depois da deposição de cada camada. Foram obtidos sistemas contendo desde 30 até 203 bicamadas, com períodos entre 22 e $220\text{\AA}$ e espessura total entre $0,56\mu\text{m}$ e $0,84\mu\text{m}$ (Tab.3.8). A partir de filmes homogêneos grossos, foram estimadas as taxas de crescimento das camadas individuais ($g_{\text{Si}}=1,0\text{\AA/s}$ e $g_{\text{Ge}}=1,2\text{\AA/s}$) e sua espessura, esta última determinada do tempo de deposição. Os tempos de deposição de cada camada, t_{Si} e t_{Ge} , foram ajustados para manter a relação $d_{\text{Ge}}/d_{\text{Si}} \equiv r = 0,80$ entre a espessura das camadas, independente do período da super-rede. Na Tabela 3.9 mostramos os valores esperados das espessuras e os tempos de deposição para cada material. A taxa média de deposição, $\bar{g}=1,08\text{\AA/s}$, foi estimada do período e do tempo de deposição.

AMOSTRA	ESPESSURA (μm)	NÚMERO DE BICAMADAS
134	0,72	31
135	0,56	30
136	0,76	62
137	0,84	89
138	0,82	130
141	0,75	203

TABELA 3.8. Amostras de a-Si:H/a-Ge:H usadas neste trabalho.

AMOSTRA	d_{Si} (Å)	d_{Ge} (Å)	d (Å)
134	122(122")	98(82")	220
135	92 (92")	73(61")	165
136	61 (61")	49(41")	110
137	43 (43")	34(28")	77
138	25 (25")	19(16")	44
141	12 (12")	10(8")	22

TABELA 3.9. Espessura de camada individual (d_{Si} , d_{Ge}) e período (d) estimados de depósitos de filmes grossos. Os números em parênteses são os tempos de deposição.

III.2.3 Medidas da refletividade.

Como no caso anterior, as medidas foram feitas com radiação monocromatizada de CuK_{α} , a baixo ângulo, com geometria θ - 2θ e varredura por passo, no intervalo angular (2θ) de $0,2^{\circ}$ a $6,0^{\circ}$.

A espessura das camadas individuais e o período das multicamadas estimadas das taxas de crescimento de filmes grossos são mostradas na Tabela 3.9. No estudo por espalhamento Raman⁷ foi determinada uma interface nas super-redes de $15\text{\AA}$ de espessura, constituída pela mistura dos materiais; os resultados são apresentados na Tabela 3.10. Os valores esperados e os valores Raman são comparados com os resultados das medidas SAXRD que apresentamos na Tabela 3.11.

AMOSTRAS	d_{Si} (Å)	d_{Ge} (Å)	d_{INT} (Å)	d (Å)	$\bar{g}$ (Å/s)
134	122	95	15	232	1,14
135	102	70	15	187	1,22
136	62	45	15	122	1,20
137	49	30	15	94	1,32
138	33	15	15	63	1,53
141	17	5	15	37	1,83

TABELA 3.10. Espessura de camada individual (d_{Si} , d_{Ge}), espessura da interface (d_{INT}), período (d) e taxa média de deposição ($\bar{g}$) obtidos de medidas Raman.

TABELA 3.11. Espessura de camada individual (d_{Si} , d_{Ge}), espessura da interface (d_{INT}), período (d) e taxa média de deposição ($\bar{g}$) obtidos de medidas SAXRD. Amostra 136/S com substrato de silício cristalino.

AMOSTRAS	d_{Si} (Å)	d_{Ge} (Å)	d_{INT} (Å)	d (Å)	$\bar{g}$ (Å/s)
134	130	93	16	239±8	1,17
135	108	68	16	192±5	1,25
136	64	44	16	124±4*	1,22
136/S	63	44	16	123±1	1,21
137	58	29	16	103±1	1,45
138	32	14	16	62±1	1,51
141	17	5	16	38±1	1,90

* Período determinado com o valor de δ_{cal} .

Duas amostras idênticas (136 e 136/S) foram preparadas, uma sobre substrato de vidro e outra sobre c-Si para estudar o efeito do substrato no processo de crescimento. Na determinação dos períodos, através da relação de Bragg corrigida por refração (eq.2.17), levamos em conta uma interface de espessura d_{INT} . O valor desta espessura é estimada da relação corrigida para as taxas de crescimento⁷

$$\bar{g} = \frac{g_{Si} + r g_{Ge}}{1+r} + \frac{d_{INT}}{t_{Si} + t_{Ge}} \quad (3.1)$$

onde t_{Si} e t_{Ge} são os tempos de deposição das camadas de Si e Ge, respectivamente e r é a razão entre as espessuras das camadas de Si e Ge. Com as taxas de deposição $\bar{g}$ determinadas por raios-X (Tab.3.11), graficamos $\bar{g}$ vs. $1/(t_{Si} + t_{Ge})$ e obtemos o valor médio para d_{INT} . Nós determinamos uma interface de $16 \pm 1 \text{ \AA}$ de largura. Desta forma o período está constituído pelas camadas de Si, Ge e a interface d_{INT} (i.e., $d_{R-X} = d_{Si} + d_{Ge} + d_{INT}$).

A espessura d_{Ge} corresponde ao valor esperado diminuído em $5 \text{ \AA}$, como deduzido por espalhamento Raman. O valor para d_{Si} é estimado da relação anterior, $d_{Si} = d_{R-X} - d_{Ge} - d_{INT}$.

Os valores experimentais de δ foram determinados como descritos anteriormente, usando posições angulares máximas (θ_m) do difratograma, depois de remover o "background". Na Tabela 3.12 comparamos estes valores com os cálculos teóricos estimados da relação 2.18, desta forma temos

$$\delta = \frac{\delta_{Si} d_{Si} + \delta_{Ge} d_{Ge}}{d_{Si} + d_{Ge}} \quad (3.2)$$

onde (d_{Si} , d_{Ge}) são os valores esperados das espessuras das camadas de Si e Ge (Tab.3.9) e (δ_{Si} , δ_{Ge}) as constantes ópticas dos materiais calculados da relação 2.16 para materiais cristalinos ($\delta_{Si} = 6,14 \times 10^{-6}$, $\delta_{Ge} = 15,17 \times 10^{-6}$). Nas Figs.3.6 a 3.11 apresentamos os diagramas SAXRD das amostras de a-Si:H/a-Ge:H investigadas.

AMOSTRAS	CALCULADO ($\times 10^{-6}$)	EXPERIMENTAL ($\times 10^{-6}$)
	δ	δ
134	10,16	7,52
135	10,14	7,78
136	10,16	13,35
136/S	10,16	7,27
137	10,13	5,86
138	10,04	10,99
141	10,24	20,33

TABELA 3.12. Valores calculados e experimentais das constantes ópticas de raios-X.

FIGURA 3.6 Espectro de raios-X a baixo ângulo da amostra 134 de a-Si:H/a-Ge:H.

FIGURA 3.7 Espectro de raios-X a baixo ângulo da amostra 135.

FIGURA 3.8 Espectro de raios-X a baixo ângulo das amostras 136 e 136/S: (•) com substrato de vidro e (-) com substrato de c-Si.

FIGURA 3.9 Espectro de raios-X a baixo ângulo da amostra 137.

FIGURA 3.10 Espectro de raios-X a baixo ângulo da amostra 138.

FIGURA 3.11 Espectro de raios-X a baixo ângulo da amostra 141.

III.2.4 Análise dos resultados e conclusões.

A comparação entre estes difratogramas mostra que quanto menor o período da super-rede, a largura do pico é maior. No caso de períodos menores que 123Å (Figs.3.9-3.11), a espessura da interface é da ordem da espessura das camadas individuais, o que produz a diminuição da intensidade das reflexões, o alargamento dos picos de difração e a ausência de reflexões de ordem mais alta. O contraste da densidade eletrônica dos materiais componentes da multicamada, visto pelos raios-X, fica comprometido acarretando os efeitos acima mencionados.

A comparação entre os resultados obtidos por espectroscopia Raman e SAXRD mostra uma excelente concordância entre estas duas técnicas de caracterização de super-redes.

Na Fig.3.8 comparamos o difratograma da amostra 136 crescida sobre vidro, com aquele da amostra 136/S crescida sobre silício cristalino. A presença de picos de mais alta ordem e intensidades maiores no segundo difratograma são evidências da melhor periodicidade e da interface mais abrupta desta amostra.

Dos resultados das medidas SAXRD concluímos que as propriedades estruturais das multicamadas dependem do substrato no que diz respeito à periodicidade e à qualidade de interface abrupta.

CAPÍTULO IV

MODELAMENTO DA

REFLETIVIDADE EXPERIMENTAL

*Se as ciências,
depois da escura noite medieval,
reaparecem súbitamente e com uma força insuspeitada,
desenvolvendo-se com uma velocidade quase milagrosa,
isso é devido novamente
a essa maravilha que é a produção.*

F. Engels

IV.1. INTRODUÇÃO.

Neste capítulo apresentamos um conjunto de simulações da refletividade de raios-X da amostra 136/S crescida sobre silício cristalino. As simulações estão baseadas nos modelos teóricos apresentados no Capítulo II, elaborados segundo a teoria dinâmica da difração de raios-X e adequados aos casos reais dos nossos resultados SAXRD.

As simulações foram combinadas com processos de ajuste (*fitting*) que dão uma estimativa dos parâmetros da super-rede, como as constantes ópticas δ e β dos materiais amorfos. As comparações sucessivas da refletividade experimental, primeiro com os modelos de estruturas de bicamadas e logo com aquele de tricamadas, incluindo os diferentes efeitos que influenciam a difração dos raios-X, confirmam a validade do modelo escolhido para a amostra analisada.

IV.2 SIMULAÇÃO USANDO O MODELO DE BICAMADAS.

Neste esquema assumimos uma estrutura periódica de bicamadas para a super-rede 136/S, como descrito na seção II.3.2. Das condições de deposição, esta amostra está formada por 62 bicamadas com sequência a-Si:H/a-Ge:H. Os valores das constantes ópticas δ e β usadas nesta simulação são calculadas para materiais cristalinos, e as espessuras das camadas individuais são deduzidas da relação $d_{Si} = d_{R-X} - d_{Ge}$, onde d_{Ge} é o valor esperado da espessura da camada de Ge (Tabela 4.1)

CAMADAS	δ ($\times 10^{-6}$)	β ($\times 10^{-7}$)	d_i (Å)
Substrato (c-Si)	6,14	1,73	-
a-Si	6,14	1,73	74
a-Ge	15,17	4,94	49

TABELA 4.1 Constantes ópticas (δ, β) dos materiais cristalinos e espessuras das camadas individuais (d_i) usadas no modelo de bicamadas da amostra 136/S.

Nas Figs. 4.1 e 4.2 apresentamos as simulações das reflexões comparadas com as medidas SAXRD. A Fig. 4.1 mostra o modelamento para uma super-rede com interface abrupta, enquanto que na Fig.4.2 assumimos uma interface tipo Gaussiana com uma espessura de 16Å. Neste último caso, os efeitos de mistura de materiais, rugosidade na interface e variação da espessura das camadas individuais não estão separados e contribuem da mesma forma na espessura efetiva da interface.⁸

FIGURA 4.1 Modelamento da refletividade da amostra 136/S de a-Si:H/a-Ge:H considerando uma estrutura de bicamadas com interface abrupta. Uma comparação com os resultados experimentais é apresentada.

FIGURA 4.2 Modelamento da refletividade da amostra 136/S considerando uma estrutura de bicamadas com interface Gaussiana.

IV.3 SIMULAÇÃO USANDO O MODELO DE TRICAMADAS.

Esta simulação está baseada no esquema desenvolvido na seção II.3.3, onde os efeitos produzidos pela mistura dos materiais, variação na espessura das camadas e rugosidade são separados. Aqui, a interface, constituída pela mistura dos materiais, é considerada como uma camada independente, de espessura d_{INT} por período. Nos cálculos computacionais usamos o modelo de repetição que mostramos na Fig.4.3, com a sequência a-Si:H/a-Si_{1-x}Ge_x:H/a-Ge:H/a-Si_{1-x}Ge_x:H, onde consideramos duas camadas de mistura por período, cada uma de espessura d_{Si-Ge} ; portanto, a espessura da interface por período é $d_{INT} = 2d_{Si-Ge}$.

FIGURA 4.3 Unidade de repetição no sistema de trincamadas, onde a interface SiGe é formada pela mistura dos materiais das camadas de a-Si:H e a-Ge:H.

Nas Figs.4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 apresentamos os resultados dos cálculos teóricos comparados com os resultados experimentais. Nas simulações das Figs.4.4 e 4.5, as constantes ópticas δ_{Si-Ge} e β_{Si-Ge} da mistura foram calculadas das relações 2.16.c e 2.16.d do Capítulo II, considerando ainda materiais cristalinos. Na Tabela 4.2 mostramos os valores destas constantes e das espessuras das camadas d_{Si} , d_{Ge} e d_{Si-Ge} ; as espessuras são as deduzidas anteriormente dos resultados experimentais. Na Fig.4.4, a modulação inclui uma rugosidade tipo Gaussiana de $8\text{\AA}$; esta rugosidade independe do período, mas diminui a intensidade das reflexões. Este valor de rugosidade é grande, mesmo para deposições pela técnica por nós utilizada, pois neste modelo ainda não estamos considerando outros efeitos que afetam a refletividade, como veremos a seguir.

O modelo anterior é modificado incluindo uma variação aleatória de $\pm 3\text{\AA}$ na espessura das camadas, do que resulta a simulação da Fig.4.5; esta variação aleatória alarga os picos e diminui as intensidades. Desta forma, mistura de materiais, rugosidade e variação aleatória mostram seu efeito separadamente.

Foram feitas uma seqüência de ajustes dos resultados experimentais, incluindo os efeitos de feixe direto e “background” explicados na seção II.3.3, bem como os outros fatores mencionados acima, com exceção da variação aleatória da espessura das camadas. O final desses ajustes é mostrado na Fig.4.6. Do ajuste obtivemos valores estimados para a rugosidade ($5\text{\AA}$) e para as constantes ópticas dos materiais amorfos que mostramos na Tabela 4.3.

Na base do resultado dos ajustes foram feitas as simulações considerando, adicionalmente, uma variação aleatória na espessura. Os resultados são mostrados na Fig.4.7 para uma variação de $\pm 3\text{\AA}$ e uma rugosidade de $5\text{\AA}$.

FIGURA 4.4 Modelamento da refletividade da amostra 136/S considerando uma estrutura de tricamadas com rugosidade tipo Gaussiana na interface.

FIGURA 4.5 Modelamento da refletividade da amostra 136/S, considerando uma estrutura de tricamadas, com variação aleatória na espessura das camadas.

FIGURA 4.6 Ajuste dos resultados experimentais da amostra 136/S, incluindo os efeitos de feixe direto e "background".

FIGURA 4.7 Modelamento da refletividade, baseado nos resultados do ajuste da Fig.4.6 e incluindo uma variação aleatória de $\pm 3\text{\AA}$ na espessura das camadas individuais.

CAMADAS	δ ($\times 10^{-6}$)	β ($\times 10^{-7}$)	d_i ($\text{\AA}$)
Substrato (c-Si)	6,14	1,73	-
a-Si	6,14	1,73	63
Si-Ge (interface)	9,38	2,80	16
a-Ge	15,17	4,94	44

TABELA 4.2 Constantes ópticas (δ, β) dos materiais cristalinos e espessuras das camadas individuais (d_i) usadas no modelo de tricamadas da amostra 136/S.

CAMADAS	δ ($\times 10^{-6}$)	β ($\times 10^{-7}$)
Substrato (c-Si)	6,14	1,73
a-Si	7,32	1,76
Si-Ge (interface)	7,93	2,98
a-Ge	11,20	4,97

TABELA 4.3 Constantes ópticas (δ, β) dos materiais amorfos usadas no modelo de tricamadas da amostra 136/S.

IV.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES.

Avaliando o conjunto de simulações apresentadas podemos ver que as intensidades experimentais se afastam muito dos resultados dos dois primeiros modelos (Figs.4.1 e 4.2), enquanto que o terceiro modelo (Fig.4.4) reproduz melhor estas intensidades, particularmente no caso das reflexões de alta ordem. Isto quer dizer que a incorporação da interface como uma terceira camada influencia as intensidades relativas das reflexões; por outro lado, vemos que a rugosidade é outro fator que diminui drasticamente a intensidade das reflexões, principalmente para ordens altas (Fig.4.4).

No modelamento da Fig.4.5, a variação aleatória na espessura das camadas produz picos mais largos e de menor intensidade, aproximando mais o espectro calculado teoricamente ao experimental.

Se ao conjunto de fatores incluídos no modelo anterior incorporamos os efeitos de feixe direto e de “background” que diminui as intensidades, assim como os valores das constantes ópticas dos materiais amorfos obtidos no ajuste da Fig.4.6, obtemos uma melhor concordância entre os resultados experimentais e a simulação teórica, como vemos na simulação da Fig.4.7. Comparando estas duas figuras observamos que o alargamento dos picos e a diminuição das intensidades na última simulação se devem ao efeito da variação aleatória das espessuras. Desta forma fica evidente a influência, por separado, de todos os efeitos considerados na simulação da refletividade experimental.

Na discussão anterior, a comparação das intensidades relativas das reflexões experimentais e teóricas é usada como parâmetro para verificar a validade do modelo proposto. Entre as principais conclusões que deduzimos desta discussão, resumimos as seguintes :

Os resultados teóricos da amostra 136/S mostraram que para espessuras de interface da ordem da espessura das camadas individuais é necessário separar a influência da mistura dos materiais, rugosidade e alteração da periodicidade de forma a alcançar um melhor acordo com os dados experimentais.

O modelamento confirmou a influência de outros fatores que modulam as intensidades relativas das reflexões, como o efeito de feixe direto, “background” e as constantes ópticas dos materiais amorfos.

CAPÍTULO V

CRISTALIZAÇÃO DAS SUPER-REDES DE a-Si:H/a-Ge:H

*É a modificação da Natureza pelos homens.....
o que constitui a base mais essencial e imediata
do pensamento humano;
e é na medida em que o homem aprendeu
a transformar a Natureza
que a sua inteligência foi crescendo.*

F. Engels

V.1 INTRODUÇÃO.

Nos últimos anos, o interesse na fabricação de filmes finos e sistemas de multicamadas usando semicondutores amorfos tem sido acompanhado pela investigação da estabilidade térmica destes materiais. Embora muitos estudos tenham sido encaminhados neste sentido, são poucas as descobertas sobre as propriedades térmicas de super-redes semicondutoras amorfas.

De forma a entender as mudanças estruturais induzidas pela temperatura em multicamadas amorfas, e com o intuito de avaliar a influência da espessura das camadas nos processos de difusão e cristalização descritos no item I.5 do Capítulo I, vários dos sistemas amorfos estudados nos capítulos anteriores foram submetidos a tratamento térmico e caracterizados por difração de raios-X a baixo e alto ângulo.

V.2. TRATAMENTO TÉRMICO.

Todas as amostras usadas no tratamento térmico têm como substrato vidro, e foram depositadas a 200°C, como descrito na seção III.2.2. As multicamadas, com períodos de 62 a 239Å, foram submetidas a uma série de processos térmicos em vácuo, utilizando um forno controlado eletronicamente, com uma precisão de $\pm 5^\circ\text{C}$. Cada tratamento foi de 30 min., à temperatura constante, entre 300 e 650°C, intervalo que inclui as temperaturas em que normalmente cristalizam os materiais “bulk” de a-Si e a-Ge ($T_{c(\text{Si})} = 600^\circ\text{C}$, $T_{c(\text{Ge})} = 420^\circ\text{C}$). As amostras e as condições de tratamento térmico são indicadas na Tabela 5.1. Neste processo, o substrato de vidro não sofreu alteração mecânica.

Para estudar o processo de difusão, uma das amostras (138) foi tratada a partir de 100°C. A temperatura de cristalização (T_c) para cada amostra foi estimada da avaliação das medidas da refletividade a alto ângulo. A difusão dos materiais na amostra 138 foi analisada das medidas SAXRD.

AMOSTRA	ESPESSURA t (μm)	d_{Si} ($\text{\AA}$)	d_{Ge} ($\text{\AA}$)	d ($\text{\AA}$)	TEMPERATURA ($^{\circ}\text{C}$) ($\pm 5^{\circ}\text{C}$)
134	0,72	130	93	239	300, 350, 400, 420, 450, 500, 550, 600, 620, 650.
135	0,56	108	68	192	300, 350, 400, 420, 450, 500, 550, 600, 620, 650.
136	0,76	64	44	124	300, 350, 400, 420, 450, 500, 550, 600, 620, 650.
137	0,84	58	29	103	300, 350, 400, 420, 450, 500, 550, 600, 620, 650.
138	0,82	32	14	62	100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 600, 650.

TABELA 5.1 Espessura da amostra (t), espessura das camadas ($d_{\text{Si}}, d_{\text{Ge}}$), período (d) e temperaturas de tratamento térmico.

V.3 MEDIDAS DA REFLETIVIDADE.

Foram feitas medidas da refletividade a baixo e alto ângulo depois de cada tratamento térmico em um difratômetro com geometria θ - 2θ e varredura por passo, usando radiação monocromatizada de $\text{CuK}\alpha$. O intervalo de medida (2θ) a alto ângulo foi de 25° a 30° , onde são registradas as reflexões (111) mais intensas dos materiais cristalinos, no caso silício e germânio ($2\theta_{\text{Si}} = 28,42^\circ$, $2\theta_{\text{Ge}} = 27,27^\circ$).

Para as amostras 134, 135 e 136 cujo tratamento térmico iniciou-se a 300°C , as medidas a baixo ângulo não mostram picos de difração, como vemos nas Figs.5.1 a 5.3. No caso da amostra 137, o difratograma do tratamento a 300°C (Fig.5.4.a) registra um pequeno pico na região angular entre $1,5^\circ$ e $2,0^\circ$. Em 350°C este pico desaparece, como vemos na Fig.5.4.b.

FIGURA 5.1 Medidas SAXRD da amostra 134 após tratamento térmico a 300°C .

FIGURA 5.2 Medidas SAXRD da amostra 135 após tratamento térmico a 300°C .

FIGURA 5.3 Medidas SAXRD da amostra 136 (sobre substrato de vidro) após tratamento térmico a 300°C .

FIGURA 5.4 Medidas SAXRD da amostra 137 após tratamento térmico : (a) 300°C e (b) 350°C.

Após os aquecimentos a 600°C, as medidas a alto ângulo registraram picos de difração na região angular entre 27,5° e 28,5° para as amostras 134, 135 e 136 (Figs.5.5a-c, 5.6a-c e 5.7a-c), o que indica o início do processo de cristalização dos materiais; este processo continua para temperaturas maiores. Esta posição angular corresponde à reflexão (111) da liga cristalina de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Para a amostra 137, este pico aparece a uma temperatura superior (620°C), como vemos na Fig.5.8.a. As Figs.5.5.d, 5.6.d, 5.7.d e 5.8.c apresentam os difratogramas das amostras incluindo outras reflexões.

FIGURA 5.5 Espectro de raios-X a alto ângulo da amostra 134 mostrando um pico de cristalização na posição $2\theta \approx 28^\circ$ após tratamento térmico a temperaturas de: (a) 600°C, (b) 620°C e (c) 650°C. A 550°C não aparecem picos de cristalização. Em (d) mostramos o espectro incluindo outras reflexões a mais alto ângulo.

FIGURA 5.6 Espectro de raios-X a alto ângulo da amostra 135 mostrando um pico de cristalização na posição $2\theta \cong 28^\circ$ após tratamento térmico a temperaturas de: (a) 600°C, (b) 620°C e (c) 650°C. A 550°C não aparecem picos de cristalização. Em (d) mostramos o espectro incluindo outras reflexões a mais alto ângulo.

FIGURA 5.7 Espectro de raios-X a alto ângulo da amostra 136 mostrando um pico de cristalização na posição $2\theta \cong 28^\circ$ após tratamento térmico a temperaturas de: (a) 600°C , (b) 620°C e (c) 650°C . A 550°C não aparecem picos de cristalização. Em (d) mostramos o espectro incluindo outras reflexões a mais alto ângulo.

FIGURA 5.8 Espectro de raios-X a alto ângulo da amostra 137 mostrando um pico de cristalização na posição $2\theta \approx 28^\circ$ após tratamento térmico a temperaturas de: (a) 620°C e (b) 650°C. A 600°C não aparecem picos de cristalização. Em (c) mostramos o espectro incluindo outras reflexões a mais alto ângulo.

Na Tabela 5.2 apresentamos as posições angulares (2θ) e as intensidades integradas (I_{int}) após cada tratamento térmico. As intensidades são normalizadas em relação às espessuras (t) das amostras a fim de estimar a proporção de material cristalizado; os valores normalizados (I_N), calculados da relação $I_N = I_{int}/t$, são mostrados na coluna 6.

AMOST.	300°C		600°C		620°C		650°C		I_N (u.a.) (600°C)
	$2\theta^\circ$	I_{int} (u.a)	$2\theta^\circ$	I_{int} (u.a)	$2\theta^\circ$	I_{int} (u.a)	$2\theta^\circ$	I_{int} (u.a)	
134	-	-	27,97	1,04	28,0	1,17	28,0	1,17	$1,44 \pm 0,13$
135	-	-	28,0	0,60	28,0	0,73	28,02	1,0	$1,07 \pm 0,13$
136	-	-	27,98	0,52	28,08	1,46	28,07	1,46	$0,68 \pm 0,11$
137	1,8	0,10	-	-	28,05	0,78	28,05	1,45	-

TABELA 5.2 Posições angulares (2θ), intensidades integradas (I_{int}) das reflexões e intensidades normalizadas (I_N) em relação à espessura das amostras.

Para acompanhar o processo de cristalização, determinamos o tamanho de grão após cada tratamento. O tamanho de grão D_{hkl} é deduzido da equação de Scherrer ⁸⁰

$$W = \frac{0,888 \lambda}{D_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (5.1)$$

onde W é a largura de pico à meia altura (em radianos), θ_{hkl} o ângulo de Bragg e λ o comprimento de onda dos raios-X.

A largura W medida diretamente do pico de reflexão envolve efeitos de alargamento devido a fatores geométricos provenientes do instrumento de medida. Para determinar a magnitude destes efeitos é usual usar uma amostra padrão cristalina cujo tamanho de grão não afeta a largura do pico. Portanto, à largura W devemos retirar o efeito da largura (b) provocada pelo instrumento; então, a largura corrigida W_c terá a expressão⁸¹

$$W_c^2 = W^2 - b^2 \quad (5.2)$$

No nosso caso, usamos como padrão uma amostra de Si policristalino; a medida da refletividade do padrão deu uma largura de pico de $b = 1,75 \times 10^{-3}$ radianos ($0,1^\circ$). Desta forma, considerando a correção anterior, determinamos o tamanho de grão D_{111} , para a reflexão (111), da relação (5.1) que podemos reescrever na forma

$$D_{111} \equiv D = \frac{0,888 \lambda}{W_c (\cos \theta_{111})} \quad (5.3)$$

onde $hkl = 111$. Os valores de W_c (com uma precisão de $\pm 0,02^\circ$) e os valores de D são mostrados na Tabela 5.3.

AMOSTRAS	TEMP. (°C) (±5°C)	W _c (°) (±0,02°)	D (Å)
134	600	0,39	207±11
	620	0,34	238±14
	650	0,32	253±16
135	600	0,57	142±5
	620	0,49	165±7
	650	0,35	231±13
136	600	0,44	184±8
	620	0,26	311±24
	650	0,26	311±26
137	620	0,28	289±21
	650	0,28	289±21

TABELA 5.3 Largura de pico à meia altura (W_c) e tamanho de grão (D) após tratamento térmico.

Para a amostra 138 nos tratamentos entre 100 e 450°C, as medidas a baixo ângulo registram um pico de difração, como mostra a Fig.5.9(a-h); em 500°C a intensidade desta reflexão diminui drasticamente até desaparecer em 550°C (Fig.5.9i-j). Neste intervalo de temperatura, os difratogramas a alto ângulo não registram picos de difração.

FIGURA 5.9 Medidas SAXRD da amostra 138 mostrando um pico de reflexão na posição $2\theta \cong 1,4^\circ$ após tratamento térmico a temperaturas de 100°C a 500°C (a-i). A intensidade do pico diminui até desaparecer a 550°C (j)

A partir de 600°C, os difratogramas a alto ângulo apresentam um pico na região angular ($27,5^\circ$ - $28,5^\circ$), cuja intensidade aumenta à medida que aumenta a temperatura, como vemos na Fig.5.10(a,b). A Fig. 5.10.c mostra o difratograma incluindo outras reflexões.

FIGURA 5.10 Espectro de raios-X a alto ângulo da amostra 138 mostrando um pico de cristalização na posição $2\theta \cong 28^\circ$ após tratamento térmico a temperaturas de: (a) 600°C e (b) 650°C . A 550°C não aparecem picos de cristalização. Em (c) mostramos o espectro incluindo outras reflexões a mais alto ângulo.

Na Tabela 5.4 apresentamos as posições angulares e as intensidades integradas dos picos de reflexão de baixo ângulo. Os valores correspondentes às reflexões de alto ângulo são mostradas na Tabela 5.5.

TEMP.(°C)	2θ°	I _{int} (u.a)
100	1,42	0,16
150	1,38	0,22
200	1,38	0,25
250	1,38	0,28
300	1,41	0,19
350	1,40	0,19
400	1,42	0,19
450	1,41	0,18
500	1,45	0,08

TABELA 5.4 Posições angulares (2θ) e intensidades integradas (I_{int}) das medidas SAXRD da amostra 138.

TEMP.(°C)	2θ°	I _{int} (u.a)
600	28,04	2,34
650	28,06	18,97

TABELA 5.5 Posições angulares (2θ) e intensidades integradas (I_{int}) das medidas a alto ângulo da amostra 138.

V.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES.

Das medidas da refletividade após o tratamento térmico das amostras 134, 135 e 136 vemos no primeiro tratamento a 300°C o desaparecimento dos picos de difração a baixo ângulo (Figs.5.1 a 5.3), o que indica a difusão dos elementos e a mudança estrutural da multicamada, como explicado na seção I.5.2. Este processo é retardado no caso da amostra 137, de espessura de camada menor que as outras amostras; o pequeno pico que aparece a 300°C (Fig.5.4.a), perde sua intensidade a 350°C (Fig.5.4.b).

Depois de sucessivos tratamentos, os materiais cristalizam em 600°C. A medida de raios-X registra um pico de cristalização a alto ângulo em torno da posição angular de $\sim 28.0^\circ$ (Figs.5.5.a, 5.6.a e 5.7.a). Esta posição corresponde à reflexão (111) da liga cristalina de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Novamente o processo é retardado para o caso da amostra 137; o material cristaliza em 620°C (Fig.5.8.a).

Comparando as intensidades integradas (I_{int}) dos picos de cristalização no tratamento a 600°C (Tabela 5.2-col.3), vemos que esta intensidade diminui para espessuras de camada menores, o que nos leva a estimar que a temperatura de cristalização aumenta com a diminuição da espessura da camada (i.e., as camadas mais finas são mais estáveis). Isto é confirmado pelos valores da intensidade normalizada, I_N , como vemos no caso das amostras 135 ($I_N=1.07$) e 136 ($I_N=0.68$): a amostra 136, embora com espessura ($t=0.76\text{\AA}$) maior que a amostra 135 ($t=0.56\text{\AA}$), porém, teve menos material cristalizado.

Para temperaturas maiores que 600°C, o aumento da intensidade integrada do pico de cada amostra indica que o número de grãos aumenta com o processo térmico (i.e., mais material está sendo cristalizado); este aumento é acompanhado pelo aumento no tamanho de grão, D (Tabela 5.3-col.4), pois a largura dos picos, W_c (col.3), diminui com o aumento da temperatura. No caso da amostra 137, o tamanho de grão (289Å) permanece inalterado.

As medidas da refletividade a baixo ângulo da amostra 138 ($d_{\text{Si}}=32\text{\AA}$, $d_{\text{Ge}}=14\text{\AA}$) mostram um pico de difração com uma intensidade que aumenta

ligeiramente com o aumento da temperatura até 250°C (Figs.5.9a-d, Tab.5.4), devido ao efeito da temperatura na rugosidade, fazendo mais abrupta a interface. Para temperaturas maiores (de 300 a 500°C), a intensidade diminui, iniciando o processo de difusão dos elementos (Figs.5.9.e-i). A 600°C, os elementos cristalizam formando uma liga de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. O difratograma (Fig.5.10.a) registra a reflexão (111) da liga. Para temperaturas maiores (650°C), o processo de cristalização continua com o aumento do número de grãos (a intensidade do pico aumenta) (Tab.5.5). Temperaturas superiores a 650°C não foram empregadas devido à restrição imposta pelo substrato de vidro.

Destas observações concluímos o seguinte:

As amostras 134, 135 e 136, no tratamento de 300 a 650°C, cristalizam em $T \approx 600^\circ\text{C}$, formando uma liga de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. A cristalização é ligeiramente antecipada para amostras com espessuras de camada maiores. No caso da amostra 137, com camadas de espessura mais fina, o material cristaliza em 620°C. Estes resultados dão uma clara evidência do efeito da espessura das camadas na estabilidade da super-rede⁴¹: tanto mais fina a camada, maiores temperaturas são necessárias para cristalizar os materiais. Estes resultados são compatíveis com o modelo descrito na seção I.5.1 do Cap.I, quando $\Delta\gamma > 0$, indicando um ganho de energia livre no processo de cristalização.

A amostra 138, tratada a temperaturas entre 100 e 650°C, apresenta o processo de difusão a partir de 300°C; nesta temperatura os picos de difração a baixo ângulo perdem intensidade até desaparecer em 550°C. Após a difusão, o material cristaliza formando uma liga de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ à temperatura de 600°C. A cristalização tem lugar somente depois da difusão dos elementos.

CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Multicamadas de a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H e a-Si:H/a-Ge:H foram caracterizadas por difração de raios-X. O modelamento da refletividade experimental foi feito levando em conta vários efeitos que influenciam a intensidade das reflexões. As amostras foram submetidas a tratamento térmico para investigar a estabilidade térmica dos materiais.

Da discussão dos resultados experimentais e das conclusões específicas apresentadas em cada fase do presente trabalho, extraímos as seguintes conclusões gerais:

- As medidas SAXRD de super-redes amorfas proporcionam maior informação sobre os sistemas estudados que a determinação usual do período.
- A intensidade das reflexões e a largura dos picos de difração dependem da espessura das camadas individuais. Quando estas espessuras são de ordem de grandeza das interfaces formadas, fica comprometido o contraste de densidade eletrônica. A qualidade estrutural da super-rede também é afetada pelo substrato, pois este influencia a periodicidade e a interface da multicamada.
- A simulação da refletividade experimental baseada nos modelos formulados neste trabalho confirmam a influência de diversos fatores que modulam as intensidades relativas das reflexões, tais como: mistura dos materiais na interface, rugosidade, variação aleatória da espessura das camadas individuais, efeito do feixe direto e efeito do "background". Todos estes fatores foram separados no modelamento. A individualização destes efeitos proporciona uma informação mais precisa sobre as características estruturais dos sistemas.

- No processo de tratamento térmico das amostras foi confirmado o efeito da espessura das camadas na estabilidade térmica das super-redes. No nosso caso, as amostras com camadas mais finas mostraram ser mais estáveis, apresentando um retardamento no processo de cristalização. A cristalização ocorre após completar-se a difusão dos elementos.

À luz dos resultados obtidos no que diz respeito à estabilidade térmica das super-redes estudadas, cremos conveniente continuar investigando os mecanismos de difusão, desta vez submetendo as amostras a temperaturas progressivamente mais altas com tempos de aquecimento diferentes, de modo a determinar o coeficiente de difusão.

De outro lado, devido à influência do substrato discutida neste trabalho, é sugerido investigar seu efeito na cristalização dos materiais através de processos térmicos usando amostras depositadas sobre substratos diferentes.

APÊNDICE A

SOBRE OS PROGRAMAS COMPUTACIONAIS

INTRODUÇÃO.

O modelamento da refletividade apresentado no Cap. IV foi realizado usando programas de computação em linguagem FORTRAN. Estes programas foram elaborados na base do programa que apresentamos a seguir, formulado inicialmente para o caso de bicamadas e sem considerar os efeitos que influenciam a refletividade, tais como: rugosidade na interface, mistura de materiais, variação aleatória da espessura das camadas individuais, feixe direto e "background". Adaptações posteriores foram feitas para os casos particulares das nossas amostras, segundo o modelo de tricamadas, incluindo os efeitos antes mencionados.

PROGRAMA SEGUNDO O MODELO DE BICAMADAS.

```
C-----
      CHARACTER*50 COMENT,ARQS
      COMPLEX FA2(300),FA(300),A(300),SF(300),R(300),CE
      REAL THI,THF,PS,DEL(300),BET(300),D2,D3,W,SI,PI,TH(2000),D(300),FR
      12,FI2,CA,CPS(2000),ANG2(2000),CP
      INTEGER NC
C-----
      WRITE(*,10)
      10 FORMAT(/,' COMENTARIOS= ')
      READ(*,20)COMENT
      20 FORMAT(A)
      WRITE(*,30)
      30 FORMAT(/,' ANGULO INICIAL (2THETA)= ')
      READ(*,40)THI
```



```

40 FORMAT(F10.4)
   WRITE(*,50)
50 FORMAT(/,' ANGULO FINAL (2THETA)= ')
   READ(*,40)THF
   WRITE(*,60)
60 FORMAT(/,' PASSO ANGULAR= ')
   READ(*,40)PS
   WRITE(*,70)
70 FORMAT(/,' NOME DO ARQUIVO DE SAIDA= ')
   READ(*,20)ARQS
   WRITE(*,80)
80 FORMAT(/,' DEL1= ')
   READ(*,85)DEL(1)
85 FORMAT(E12.4)
   WRITE(*,90)
90 FORMAT(/,' DEL2= ')
   READ(*,85)DEL(2)
   WRITE(*,100)
100 FORMAT(/,' DEL3= ')
   READ(*,85)DEL(3)
   WRITE(*,110)
110 FORMAT(/,' BET1= ')
   READ(*,85)BET(1)
   WRITE(*,120)
120 FORMAT(/,' BET2= ')
   READ(*,85)BET(2)
   WRITE(*,130)
130 FORMAT(/,' BET3= ')
   READ(*,85)BET(3)
   WRITE(*,140)
140 FORMAT(/,' ESPESSURA DA CAMADA 2 = ')
   READ(*,40)D2
   WRITE(*,150)
150 FORMAT(/,' ESPESSURA DA CAMADA 3 = ')

```

```

      READ(*,40)D3
      WRITE(*,160)
160  FORMAT(/,' COMPRIMENTO DE ONDA= ')
      READ(*,40)W
      WRITE(*,170)
170  FORMAT(/,' NUMERO DE PARES DE CAMADAS= ')
      READ(*,180)NC
180  FORMAT(I4)
      WRITE(*,190)
190  FORMAT(/,' SIGMA= ')
      READ(*,40)SI
      PI=ACOS(-1.)
      M=INT((THF-THI)/PS)
      TH(1)=(THI/2.)*PI/180.
      I=1
      N=(2*NC+1)+1
200  DO 270 K=1,N
      IF(K.EQ.1)GOTO 220
      IF(K.EQ.N)GOTO 230
      J=(INT(K/2.))*2
      IF(J.NE.K)GOTO 210
      DEL(K)=DEL(2)
      BET(K)=BET(2)
      D(K)=D2
      GOTO 220
210  DEL(K)=DEL(3)
      BET(K)=BET(3)
      D(K)=D3
220  FR2=(1.-DEL(K))**2-BET(K)**2-COS(TH(I))**2
      FI2=-2.*(1-DEL(K))*BET(K)
      FA2(K)=CMPLX(FR2,FI2)
      FA(K)=CSQRT(FA2(K))
      GOTO 240
230  CA=SIN(TH(I))

```

```

FA(K)=CMPLX(CA,0.)
A(K)=(1.,0.)
GOTO 260
240 IF(K.NE.1)GOTO 250
SF(K)=(1.,0.)
A(K)=(0.,0.)
R(K)=(0.,0.)
GOTO 270
250 CE=(0.,1.)
A(K)=CEXP(-1.*CE*FA(K)*PI*D(K)/W)
260 SF(K)=(FA(K)-FA(K-1))/(FA(K)+FA(K-1))
R(K)=(A(K)**4)*(R(K-1)+SF(K))/(R(K-1)*SF(K)+1.)
IF(K.EQ.N)GOTO 271
270 CONTINUE
271 CP=R(K)*CONJG(R(K))
CPS(I)=CP*EXP(-1.*(4*PI*SI*SIN(TH(I))/W)**2)
IF(I.EQ.M)GOTO 280
I=I+1
TH(I)=TH(I-1)+PS/2.*PI/180.
K=0
GOTO 200
280 OPEN(1,FILE=ARQS,STATUS='NEW',FORM='FORMATTED')
DO 300 L=1,M
ANG2(L)=TH(L)*180./PI*2.
WRITE(1,290)ANG2(L),CPS(L)
290 FORMAT(2G14.4)
300 CONTINUE
CLOSE(UNIT=1)
STOP
END

```


APÊNDICE B

SOBRE OS ARTIGOS

**Small Angle X-Ray Diffraction Study of a-Si:H / a-Ge:H Multilayers:
Reflectivity Modeling and Thermal Stability**

E. L. Zeballos-Velásquez and M. C. A. Fantini

Instituto de Física - Universidade de São Paulo

Caixa Postal 66318

05389-970 São Paulo, S.P., Brazil

Abstract

The structural properties of hydrogenated amorphous silicon/germanium superlattices (a-Si:H/a-Ge:H), deposited by the Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition method, were analyzed by means of Small Angle X-Ray Diffraction. The multilayer period, the individual layer thickness, as well as the width of the interface were determined. The periodicity and interface abruptness were investigated and related to the substrate characteristics. The experimental reflectivity was compared to theoretical simulations, considering interface roughness, material mixing and non-homogeneous thickness. The thermal stability of the bilayer components was studied by means of heat treatments. The crystallization process occurs after the diffusion of the materials, being dependent on the superlattice components thickness. The crystallization happens at temperatures around 600 °C and is retarded for structures with smaller layer thickness.

1. Introduction

The use of crystalline semiconductors in the field of microelectronics achieved in the 70's a new development step with the conception of artificial structures based on the superposition of atomic-sized layers of different semiconductor materials [1]. The so-called superlattices, whose periodicity varies from tenths to hundredths of angstroms behave as efficient x-ray diffractors. On the other hand, the deposition of high quality amorphous superlattices [2] opened up a new variety of applications, once many associations of different materials could be obtained without the restriction imposed by the lattice parameter match. These structures present homogeneity in the horizontal plane and a periodic anisotropy in the direction perpendicular to the substrate [2-8]. The combination of layers formed by different materials gives rise to a periodic change in the electronic density, precisely the characteristic which is registered by the x-ray diffraction. Since the typical period sizes are between 10 Å and 100 Å, the diffraction maxima are observed in the small angle region with x-ray wavelengths of the order of 1 Å. The precise diagnosis of superlattices using Small Angle X-Ray Diffraction (SAXRD) provides, besides other useful information, a form to determine the period and individual layer thickness values, usually known from non accurate deposition parameters obtained for thick films [9]. In particular, during the last decade, amorphous silicon/silicon alloys and a-Si:H/a-Ge:H multilayers have been extensively researched [8,10-13]. These systems are usually prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) [3,13] or ion-beam sputtering [14]. The

materials properties are strongly dependent on the deposition conditions and on the presence of hydrogen or other elements during the growth process.

Another issue that has been addressed, due to its importance on device technology, is the thermal stability of amorphous multilayers [13-19]. Even though during the last years the inter-diffusion and amorphous-crystalline phase transitions have been quite investigated, a relatively little knowledge was attained on the thermal behavior of these new materials. Many of these works showed that the amorphous-crystalline phase transition temperature decreases with the decrease of the multilayer components thickness. On the other hand, researchers also found an inverse relationship between these parameters, *i.e.*, the crystallization temperature is higher in structures with thinner individual layers [13,16]. In order to understand this behavior, Tanaka et. al. [17] developed a free energy model to analyze the thermal stability of amorphous multilayers, concluding that both, materials thickness and interface nature, determine the thermal properties in these systems.

In this work we investigated the structural properties of a-Si:H/a-Ge:H multilayers, prepared by PECVD with different periods, and compared SAXRD and Raman results obtained for the same samples [7]. The experimental reflectivity results were compared to calculations, based on a dynamic x-ray diffraction model, that includes three types of imperfections: thickness variation, interface roughness and materials mixing. In these systems, the diffusion and crystallization of the multilayer components were also analyzed by means of heat treatments.

2. Experimental

The structures were obtained in a computer controlled capacitive glow-discharge reactor [7]. The samples were prepared from appropriate gaseous mixtures of SiH_4 and GeH_4 inside the glow discharge chamber, operating at an rf power of 40 mW/cm^2 , on top of glass substrate at a temperature of 200°C . The layers were deposited alternating periodically the gas composition inside the reactor, without plasma extinguishing. In order to minimize contamination during the gases exchange (typical residence time of 3 seconds), an Ar^+ plasma was maintained for 15 seconds after the deposition of each layer. A number of multilayers were grown, having from 30 to 203 bilayers, with a periodicity between $22 \text{ \AA}$ and $220 \text{ \AA}$, and a total thickness that varied from $0.56 \text{ }\mu\text{m}$ to $0.84 \text{ }\mu\text{m}$. The deposition rate and thickness of the individual layers were estimated from measurements performed on thick films, being $g_{\text{Si}} = 1.0 \text{ \AA/s}$ and $g_{\text{Ge}} = 1.2 \text{ \AA/s}$. The deposition time of each layer was adjusted to establish a constant ratio between the thickness of the individual layers, independent on the superlattice period, such that $r = d_{\text{Ge}}/d_{\text{Si}} = 0.80$ was kept fixed. The nominal mean deposition rate of the whole structure is $\bar{g} = 1.08 \text{ \AA/s}$. Table 1 shows the expected thickness values of each analyzed multilayer. In order to evaluate the effect of the substrate on the superlattice structural features, one sample was deposited on a silicon single crystal (s-Si) substrate, using the same growth parameters employed in the deposition of the sample numbered 136.

The heat treatments were performed in an electronically controlled furnace ($\pm 5^\circ\text{C}$), in vacuum for 30 minutes, with temperature steps of 50°C , and

a temperature range that varied from 100 °C to 650 °C. The highest attained temperature (650 °C) was limited by the use of glass substrates, that did not present mechanical deformations for the chosen temperature range. Table 2 shows the heat treatment parameters.

The SAXRD measurements were performed in a conventional x-ray diffractometer, with a θ - 2θ geometry, using step scanning mode and monochromatized Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). The 2θ values varied from 0.2° to 5.0°. The high angle diffractometry (XRD) was used to analyze the crystallization process, in an angular region where the more intense (111) Bragg reflection of crystalline Si and Ge are registered with copper radiation, respectively, $2\theta_{\text{Si}} = 28.42^\circ$ and $2\theta_{\text{Ge}} = 27.27^\circ$. In these measurements, the 2θ interval was from 25° to 30°. In some cases, a wider angular range was also analyzed in order to verify the existence other diffraction maxima.

3. Results and Discussion

The material at each superlattice layer- j is characterized by an x-ray refractive index given by [2,20]:

$$\eta_j = 1 - \delta_j - i\beta_j \quad (1)$$

where δ_j and β_j are, respectively, the real and imaginary parts of the refractive index of each layer [21-23].

The determination of the superlattice mean period is obtained by means of the interference Bragg relation corrected by refraction, assuming $\beta < \delta \ll 1$, [2,20]:

$$m\lambda = 2d [1 - \delta / \sin^2 \theta_m] \sin \theta_m \quad (2)$$

where

$$\delta = (\delta_{Si}d_{Si} + \delta_{Ge}d_{Ge}) / (d_{Si} + d_{Ge}) \quad (3)$$

δ is the real part of the multilayer refractive index, with period $d = d_{Si} + d_{Ge}$, with individual layer thickness d_{Si} and d_{Ge} and refractive index δ_{Si} and δ_{Ge} , respectively. The experimental δ values are obtained with at least two diffraction maxima angular positions, after background removing [9], and are compared to the calculated values (δ_{cal}), using the nominal thickness and tabulated parameters of crystalline Si and Ge [21]:

$$\delta_{cal} = [(\lambda \mu / 4 \pi) (Z + \Delta f')] / \Delta f'' \quad (4)$$

where λ is the wavelength, μ is the linear total absorption coefficient related to β by the relation $\beta = \lambda \mu / 4\pi$, Z is the atomic number, $\Delta f'$ is the real dispersion correction and $\Delta f''$ is the imaginary dispersion correction for each considered material, silicon and germanium.

The characterization of these structures by Raman spectroscopy revealed the presence of an interface between the consecutive a-Si:H and a-Ge:H layers, which thickness was determined to be 15 Å [7]. In this study the interface thickness (d_{int}) was estimated from a plot of the mean deposition rate ($\bar{g}$) as a function of the inverse of the total deposition time, $t = t_{Si} + t_{Ge}$, and individual deposition rates g_{Si} and g_{Ge} , assuming $r = 0.8$.

$$\bar{g} = [(g_{Si} + rg_{Ge}) / (1 + r)] + [d_{int} / (t_{Si} + t_{Ge})] \quad (5)$$

The mean deposition rate was also determined from the SAXRD results, plotted as function of $1/t$ and d_{int} calculated from the slope of this plot. In this case, a value of (16 ± 1) Å was obtained for the interface thickness, in good agreement with the Raman results. In order to calculate the thickness of the individual layers, d_{Ge} is assumed to be equal to its nominal value decreased by 5 Å [7]. Therefore, $d_{\text{Si}} = d - (d_{\text{Ge}} + d_{\text{int}})$. Figures 1 through 6 present the SAXRD results obtained for the analyzed multilayers. In Tables 3 and 4 the Raman and SAXRD results are compared. The period values obtained with both techniques are larger than the expected nominal ones. The explanation for this type of behavior is the continuation of the film growth when silane is diluted in argon during the switch from SiH_4 to Ar and from Ar to SiH_4 , while the germanium growth does not continue during the Ar plasma [7]. Table 5 shows the comparison between calculated and experimental δ values. The calculated optical constants were obtained assuming the nominal thickness d_{Si} and d_{Ge} , given in Table 1, and $\delta_{\text{Si}} = 6.14 \times 10^{-6}$ and $\delta_{\text{Ge}} = 15.17 \times 10^{-6}$ were determined from equation 4.

The comparison between the diffractograms of the analyzed multilayers show that the smaller the period is, the larger is the width of the diffraction maxima. For the a-Si:H/a-Ge:H superlattices with a period smaller than around 120 Å (samples numbered 137, 138 and 141), the interface size is the order of magnitude of the individual layers thickness, resulting in a decrease of the reflected intensities, as well as the increase of peak broadening and the absence of higher order diffraction maxima. The electronic density contrast

between the superlattice components measured by the x-rays decreases, causing the above mentioned effects. The results obtained by Raman and SAXRD are in a good agreement, even though these techniques are concerned with different physical phenomena, showing that both methods are adequate to characterize amorphous superlattices. In the case of SAXRD, the possibility to determine the x-ray optical constants allows further attempts to simulate the multilayer reflectivity, that guides to other unknown structural parameters.

The comparison between the same structure on top of different substrates (Fig. 3) show larger diffracted intensities and the presence of higher order maxima for the structure on single crystal Si. These are evidences of better periodicity and sharper interfaces in systems deposited on smoother substrate and confirm the dependence of the multilayer structural properties on the substrate properties.

The more detailed exploration of the superlattice structural characteristics is possible through the simulation of the x-ray reflectivity of the studied system. The SAXRD results obtained for the sample numbered 136 over s-Si substrate were compared to several different theoretical calculations of the diffracted intensities. A dynamic approach, based on the Fresnel equations, was used to compute the theoretical reflectivity [21]. The first proposed model considered an ideal a-Si:H/a-Ge:H superlattice, composed by a sequence of these two layers, having δ_j and β_j constants similar to the crystalline phase. The thickness d_{Si} was calculated from the experimental SAXRD d value, diminished by the expected nominal value of d_{Ge} . Figure 7 presents the theoretical simulation, which is far

from the experimental data. Figure 8 shows a similar calculation, but supposing a 16 Å gaussian type of interface. In this last case, the effects of material mixing, interface roughness and period variation contribute in the same extent to the effective interface thickness and are not separated [13]. The results show a monotonous decrease of the reflected intensities due to the presence of the interface, which is not enough to reproduce the experimental data.

A further attempt to describe the observed reflectivity was made by the introduction of a third layer in the modeling, representing the interface mixing of the materials. In this case the optical constants of the interface were assumed to be a mixture of 50% of silicon and 50% of germanium, using calculated δ_j and β_j values of the crystalline phases. In Table 6 the x-ray optical constants are showed. This model did not reproduce the experimental data, even including a ± 3 Å random variation in the period of the structure. Variations in the periodicity of the superlattice produce peak broadening and decrease the reflectivity. Assuming the presence of the interface, the materials mixing is separated from roughness and non-homogeneous period. On the other hand, when considering separately the period random variation, the only effect that has to be taken as a gaussian function is the interface roughness. Therefore, in this model, all the three types of defects that promote structural disorder are separated.

In order to better simulate the real amorphous structure, a fitting of the experimental data was performed, using a three layer model and a gaussian function to describe the interface roughness. The fitting parameters, besides thickness and optical constants, include the background and direct beam effects

on the measured reflectivity. The results provided estimated values for the roughness (5 Å) and the optical constants of the amorphous superlattice components given in Table 7. Based on the fitting results shown in Figure 9, but including a period random variation of ± 3 Å, a final simulation was performed with results presented in Figure 10, taking the individual layer sizes equal to $d_{Si} = 63$ Å, $d_{Ge} = 44$ Å and $d_{int} = 16$ Å. In this case a fairly good agreement between experimental data and reflectivity model was achieved.

The evaluation of the proposed multilayer models shows that the analyzed structures are far from an ideal superlattice, being a more pronounced effect in small period structures. The inclusion of a third layer related to the interface, as well as the period variation and roughness that are considered in separate calculations, allow to reproduce the experimental relative maximum diffracted intensities, particularly for the higher orders.

Concerning the heat treatments in conditions specified in Table 2, the 134, 135 and 136 samples did not present any diffraction peak in the small angle region since the beginning of the heating process at 300 °C, indicating the occurrence of materials diffusion at this temperature. On the other hand, for the 137 sample, with shorter period, the SAXRD data registered a low intensity diffraction peak after the heating at 300 °C, in the 2θ angular region comprised by 1.5° and 2.0°, which disappeared after the 350 °C heating process as shown in Figure 11. After the 600 °C heat treatment the 134, 135 and 136 samples started to present diffracted peaks in the high angle $27.5^\circ < 2\theta < 28.5^\circ$ range, indicating the beginning of the crystallization process, which continues for higher

temperatures. The XRD data obtained for the 134 sample is depicted in Figure 12. For the 137 sample, the crystallization process started at a higher temperature, 620 °C, as shown in Figure 13.

Table 8 shows the XRD data of the analyzed multilayers. The diffracted intensity is proportional the amount of crystallized material and was normalized by the thickness of each sample. In order to follow the crystallization process, the crystallite size (D) was calculated after each heat treatment. The D values in the (111) direction of both Si or Ge cubic lattices, were deduced from the Scherrer relation [22]:

$$D = 0.89 \lambda / (W \cos\theta) \quad (6)$$

where W is the full width at the half maximum (FWHM) and θ the Bragg angle for a given wavelength λ . Due to instrumental broadening of the diffraction peaks the width W has to be corrected according to the relation [23]:

$$W_c^2 = W^2 - b^2 \quad (7)$$

where the measured W value is a convolution of the corrected line breadth W_c and the instrumental broadening b, which was determined with a polycrystalline standard Si sample. The W_c and D values are depicted in Table 9.

The atomic diffusion in amorphous superlattices has been investigated due to its importance in device applications [14,15,17]. One of the difficulties in these studies is the thermal instability of the amorphous phases, in particular, a-Si and a-Ge crystallize rapidly at temperatures higher than 420 °C and 620 °C, respectively. In the case of a-Si:H/a-Ge:H multilayers studied in this work, the diffusion of species happen at lower temperature, as well as the subsequent

crystallization process, for thicker structures. The SAXRD results showed that the diffusion process is completed at $T \approx 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ in thicker structures. The XRD data showed a diffraction maximum at around 28.0° , exactly in a middle position between (111) Bragg angles of c-Si and c-Ge; therefore, an $\text{a-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloy is expected to be formed during the diffusion process, being crystallized at a temperature close to a-Si. The analysis of the integrated intensities demonstrates that the crystallization temperature increases with the decrease of the components thickness; thus, thinner layers are thermally more stable. For temperatures higher than $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, the increase of the integrated peak intensities indicates an increase in the number of crystalline grains, which is also followed by an increase in the crystallite sizes.

For the 138 sample which was heated from $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, the SAXRD results showed that the complete diffusion of the phases happen at $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, *i.e.* close to the crystallization temperature of a-Ge:H, since diffraction peaks were observed until this temperature as shown in Figure 14. Also, the diffracted intensities presented a little increase for higher temperature up to $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, being interpreted as an improvement of the interface abruptness. The SAXRD diffraction angle and intensity are given in Table 10. The diffusion occurs for temperatures between $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. At $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ the crystallization starts and continues to rise for higher temperatures as depicted in Figure 15.

The obtained SAXRD and XRD data show that the diffusion and crystallization happen at slightly small temperatures in multilayers with larger layer thickness and are a clear evidence of the role of this structural parameter

on the thermal stability of the system. These results are compatible with a model where there is a gain in the free energy during the crystallization process [17]. Since structures with thinner components have smaller electron density contrast, but higher thermal stability, there should be a compromise between these two effects in order to optimize the superlattice growth parameters.

4. Conclusions

In this work we show that SAXRD measurements provide more useful structural information about the studied a-Si:H/a-Ge:H multilayers than the usual period determination. This is accomplished by theoretical simulations of the experimental data. The final proposed model evaluates different types of structural defects, separating their particular effects on the modulation of the diffracted intensities. These diffracted intensities, as well as the width of the diffraction maxima, depend on the individual layer thickness. The coherence in the electronic density contrast, formed perpendicular to the substrate direction, is very weak or even disappears when the interface thickness between the two materials are of the order of magnitude of the individual layers size. The structural quality of the superlattice depends on the surface on top of which the system is deposited, since periodicity and interfaces change by changing the substrate. The heat treatment procedure confirmed the influence of each layer thickness on the thermal stability of the structure. The diffusion and following crystallization processes are retarded in thinner structures, which are, therefore, more stable.

Acknowledgments

We are grateful to Dr. Paulo V. dos Santos to provide the samples studied in this work. Thanks are due to the agencies FAPESP, CNPq and FINEP for the financial support of this work.

Figure Captions

Figure 1. SAXRD data of 134 sample of an a-Si:H/a-Ge:H superlattice.

Figure 2. SAXRD data of 135 sample.

Figure 3. SAXRD data of 136 sample deposited on glass (.....) and on c-Si (—).

Figure 4. SAXRD data of 137 sample.

Figure 5. SAXRD data of 138 sample.

Figure 6. SAXRD data of 141 sample.

Figure 7. Comparison between experimental and theoretical x-ray reflectivity of the a-Si:H/a-Ge:H multilayer numbered 136 on top of c-Si. The model considers an ideal superlattice with two layers and abrupt interface.

Figure 8. Comparison between experimental and theoretical x-ray reflectivity of the a-Si:H/a-Ge:H multilayer numbered 136 on top of c-Si. The model considers two layers and a gaussian type of interface with a 16 Å thickness.

Figure 9. Comparison between experimental and data fitting of the x-ray reflectivity of the a-Si:H/a-Ge:H multilayer numbered 136 on top of c-Si. The model considers three layers, an 8 Å gaussian type of interface, a 5 Å roughness, background and direct beam effect.

Figure 10. Comparison between experimental and theoretical x-ray reflectivity of the a-Si:H/a-Ge:H multilayer numbered 136 on top of c-Si. The model considers three layers, the fitting parameters obtained with the results of Fig. 9, an interface roughness of 5 Å and a random variation of ± 3 Å in the individual layer thickness.

Figure 11. SAXRD data of the 137 sample after heat treatment : (a) 300 °C and (b) 350 °C.

Figure 12. XRD of 134 sample showing a diffraction peak at $2\theta \approx 28^\circ$ after heat treatment : (a) 600 °C, (b) 620 °C and (c) 650 °C. At 550 °C there are no diffraction peaks. At (d) is presented the diffractogram after the 650 °C heat treatment including other reflections.

Figure 13. XRD of 137 sample showing a diffraction peak at $2\theta \approx 28^\circ$ after heat treatment : (a) 620 °C and (b) 650 °C. At 600 °C there are no diffraction peaks. At (c) is presented the diffractogram after the 650 °C heat treatment including other reflections.

Figure 14. SAXRD data of 138 sample showing a diffraction peak at $2\theta \approx 1.4^\circ$ after heat treatments at temperatures between 100 °C and 500 °C (a - i). The intensities decrease until disappear at 550 °C (j).

Figure 15. XRD of 138 sample showing a diffraction peak at $2\theta \approx 28^\circ$ after heat treatment : (a) 600 °C and (b) 650 °C. At 550 °C there are no diffraction peaks. At (c) is presented the diffractogram after the 650 °C heat treatment including other reflections.

Table 1. Total thickness (t), total number of bilayers (n), individual layer thickness (d_{Si} , d_{Ge}) and period (d) of the a-Si:H/a-Ge:H superlattices. Nominal values estimated from thick films.

Sample	t (μm)	n	d_{Si} ($\text{\AA}$)	d_{Ge} ($\text{\AA}$)	d ($\text{\AA}$)
134	0.72	31	122	98	220
135	0.56	30	92	73	165
136 ^(a)	0.76	62	61	49	110
137	0.84	89	43	34	77
138	0.82	130	25	19	44
141	0.75	203	12	10	22

^(a) Over glass and monocrystalline Si.

Table 2. Heat treatment temperature (T) of the a-Si:H/a-Ge:H superlattices.

Sample	T (°C)
134	300-650 plus 420 and 620
135	300-650 plus 420 and 620
136	300-650 plus 420 and 620
137	300-650 plus 420 and 620
138	100-650

Table 3. Individual layer thickness (d_{Si} and d_{Ge}), period (d) and mean deposition rate ($\bar{g}$), for $d_{\text{int}} = 15 \text{ \AA}$, related to the Raman results.

Sample	$d_{\text{Si}} (\text{\AA})$	$d_{\text{Ge}} (\text{\AA})$	$d (\text{\AA})$	$\bar{g} (\text{\AA/s})$
134	122	95	232	1.14
135	102	70	187	1.22
136	62	45	122	1.20
137	49	30	94	1.32
138	33	15	63	1.53
141	17	5	37	1.83

Table 4. Individual layer thickness (d_{Si} and d_{Ge}), period (d) and mean deposition rate ($\bar{g}$), for $d_{\text{int}} = 16 \text{ \AA}$, related to the SAXRD results.

Sample	$d_{\text{Si}} (\text{\AA})$	$d_{\text{Ge}} (\text{\AA})$	$d (\text{\AA})$	$\bar{g} (\text{\AA/s})$
134	130	93	239 ± 8	1.17
135	108	68	192 ± 5	1.25
136	64	44	$124 \pm 4^{(a)}$	1.22
136/s ^(b)	63	44	123 ± 1	1.21
137	58	29	103 ± 1	1.45
138	32	14	62 ± 1	1.51
141	17	5	38 ± 1	1.90

^(a) determined with δ_{cal} . ^(b) monocrystalline Si substrate.

Table 5. Calculated and experimental values of the optical constant δ .

Sample	Calculated δ (10^{-6})	Experimental δ (10^{-6})
134	10.16	7.52
135	10.14	7.78
136	10.16	13.35
136/s	10.16	7.27
137	10.13	5.86
138	10.04	10.99
141	10.24	20.33

Table 6. X-ray optical constants (δ_j and β_j) of the crystalline phases and thickness (t) of each individual layer used in the three-layer model.

Layer	δ (10^{-6})	β (10^{-7})	t (Å)
c-Si substrate	6.14	1.73	—
Si	6.14	1.73	63
Si-Ge interface	9.38	2.80	16
Ge	15.17	4.94	44

Table 7. X-ray optical constants (δ_j and β_j) of the amorphous phases obtained from the fitting of the experimental reflectivity of sample numbered 136 over c-Si.

Layer	δ (10^{-6})	β (10^{-7})
c-Si substrate	6.14	1.73
a-Si:H	7.32	1.76
a-(Si-Ge) interface	7.93	2.98
a-Ge:H	11.20	4.97

Table 8. Angular position (2θ), integrated intensity (I_{int}) and total thickness normalized intensity (I_N) obtained from the XRD measurements.

Sample	300 °C		600 °C		620 °C		650 °C		I_N (a.u.) (600 °C)
	$2\theta^\circ$	I_{int} (a.u.)	$2\theta^\circ$	I_{int} (a.u.)	$2\theta^\circ$	I_{int} (a.u.)	$2\theta^\circ$	I_{int} (a.u.)	
134	-	-	27.97	1.04	28.00	1.17	28.00	1.17	1.44±0.13
135	-	-	28.00	0.60	28.00	0.73	28.02	1.00	1.07±0.13
136	-	-	27.98	0.52	28.08	1.46	28.07	1.46	0.68±0.11
137	1.8	0.10	-	-	28.05	0.78	28.05	1.45	-

Table 9. Peak full width at the half maximum (W_c) and crystallite size (D) after heat treatment.

Sample	TEMP. (°C) ($\pm 5^\circ\text{C}$)	W_c (°) ($\pm 0.02^\circ$)	D (Å)
134	600	0.39	207 $\pm$ 11
	620	0.34	238 $\pm$ 14
	650	0.32	253 $\pm$ 16
135	600	0.57	142 $\pm$ 5
	620	0.49	165 $\pm$ 7
	650	0.35	231 $\pm$ 13
136	600	0.44	184 $\pm$ 8
	620	0.26	311 $\pm$ 24
	650	0.26	311 $\pm$ 26
137	620	0.28	289 $\pm$ 21
	650	0.28	289 $\pm$ 21

Table 10. Angular position (2θ) and integrated intensity (I_{int}) of the SAXRD measurements of the 138 sample after heat treatment.

TEMP.(°C)	$2\theta^\circ$	I_{int} (a.u.)
100	1.42	0.16
150	1.38	0.22
200	1.38	0.25
250	1.38	0.28
300	1.41	0.19
350	1.40	0.19
400	1.42	0.19
450	1.41	0.18
500	1.45	0.08

References

- [1] L. Esaki and R. Tsu, IBM J. Res. Dev. **14** (1970) 61.
- [2] B. Abeles and T. Tiedje, Phys. Rev. Lett. **51** (1983) 2003.
- [3] J. Kakalios, H. Fritzche, N. Ibaraki and S.R. Ovshinsky, J. Non-Cryst. Solids **66** (1984) 339.
- [4] T. Tiedje, B. Abeles, P.D. Persans, B.G. Brooks and G.S. Cody, J. Non-Cryst. Solids **66** (1984) 345.
- [5] B. Abeles, T. Tiedje, K.S. Liang, H.W. Deckman, H.C. Stasiewski, J.C. Scalapin and P.M. Eisenberger, J. Non-Cryst. Solids **66** (1984) 351.
- [6] P.V. Santos, M. Hundhausen and L. Ley, Phys. Rev. **B33** (1986) 1516.
- [7] P.V. Santos and L. Ley, Phys. Rev. **B 36** (1987) 3325.
- [8] P.D. Persans, A.F. Ruppert, B. Abeles, G. Hughes and K.S. Liang, Mater. Res. Soc. Symp. **149** (1989) 711.
- [9] E.L.Z. Velasquez, M.C.A. Fantini, M.N.P. Carreño, I. Pereyra, H. Takahashi and R. Landers, J. Appl. Phys. **75** (1994) 543.
- [10] H.W. Deckman, J.H. Dunsmuir and B. Abeles, Appl. Phys. Lett. **46** (1985) 171.
- [11] P.D. Persans, A.F. Ruppert, B. Abeles and T. Tiedje, Phys. Rev. **B 32** (1985) 5558.
- [12] A.F. Ruppert, P.D. Persans, G.J. Hughes, K.S. Liang, B. Abeles and W. Lanford, Phys. Rev. **B 44** (1991) 11381.
- [13] P.V. Santos, M. Hundhausen, L. Ley and C. Viczian, J. Appl. Phys. **69** (1991) 778.

- [14] S.M. Prokes and Spaepen, Appl. Phys. Lett. **47** (1985) 234.
- [15] J. Gonzales-Hernandez, D.D. Allred and O.V. Nguyen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **77** (1987) 569.
- [16] I. Homma, H. Hotta, K. Kawai, H. Komiyama and K. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids **97&98** (1987) 947.
- [17] K. Tanaka, I. Honma, H. Tamaoki and H. Komiyama, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **118** (1988) 343.
- [18] P.D. Persans, A. Ruppert and B. Abeles, J. Non-Cryst. Solids **102** (1988) 130.
- [19] P.D. Persans, A. Ruppert, Y. J. Wu, B. Abeles, W. Langford and V. Pantojas, J. Non-Cryst. Solids **114** (1989) 771 .
- [20] H.P. Klug and L.E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", Ed. John Wiley & Sons, N.Y., (1974).
- [21] J.H. Underwood and T.W. Barbee, AIP Conf. Proc. **75**, N.Y. (1981) 170.
- [22] A. Guinier, "X-Ray Diffraction", W.H. Freeman, London, England (1963) 121.
- [23] L.V. Azároff, "Elements of X-Ray Crystallography", McGraw-Hill, NY (1968) 552.

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 8

Fig. 9

Fig. 10

Fig. 11

Fig. 12

Fig 13

Fig. 14

Fig. 15

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

FIGURA 1.1 Sistema de PECVD para deposição de filmes.

FIGURA 1.2 Rede aleatória contínua do a-Si:H

FIGURA 1.3 Estimativa do valor do gap óptico pela extrapolação da parte linear do espectro de absorção.

FIGURA 1.4 Núcleo cristalino cilíndrico formado numa camada fina do material A alternada com duas camadas do material B.

FIGURA 1.5 Mudança de energia livre da super-rede, acompanhada pela formação de núcleos cristalinos como função do raio (r) para diferentes espessuras de camada (d).

FIGURA 1.6 Mudança máxima da energia livre ΔG_M e raio crítico r_c do embrião cilíndrico como função da espessura de camada (d) para diferentes valores $\Delta\gamma$.

FIGURA 1.7 Difração a baixo ângulo da multicamada a-Ge(160Å)/a-GeN(70Å): (a) antes do tratamento térmico; (b) parcialmente cristalizada ($T=460^\circ\text{C}$).

FIGURA 1.8 Esquema do difratômetro de duplo cristal.

FIGURA 1.9 Espectros Raman dos materiais c-Si, a-Si:H e $\mu\text{c-Si:H}$.

CAPÍTULO II

FIGURA 2.1 Difração de raios-X por uma multicamada.

FIGURA 2.2 Modelamento da refletividade de um sistema de 10 pc., com interface abrupta ($\sigma = 0$) e sem absorção ($\beta = 0$).

FIGURA 2.3 Modelamento da refletividade de um sistema de 100 pc., com interface abrupta ($\sigma = 0$) e sem absorção ($\beta = 0$).

FIGURA 2.4 Modelamento da refletividade de um sistema de 10 pc., com interface abrupta ($\sigma = 0$) e com absorção ($\beta \neq 0$).

FIGURA 2.5 Modelamento da refletividade de um sistema de 100 pc., com interface abrupta ($\sigma = 0$) e com absorção ($\beta \neq 0$).

FIGURA 2.6 Modelamento da refletividade de um sistema de 10 pc., com interface Gaussiana ($\sigma = 5\text{\AA}$) e com absorção ($\beta \neq 0$).

FIGURA 2.7 Modelamento da refletividade de um sistema de 10 pc., com interface Gaussiana ($\sigma = 10\text{\AA}$) e com absorção ($\beta \neq 0$).

FIGURA 2.8 Modelamento da refletividade de um sistema de 10 pc., com interface tipo Seno ($\sigma = 10\text{\AA}$) e com absorção ($\beta \neq 0$).

FIGURA 2.9 Modelamento da refletividade de um sistema de 10 pc., com variação na espessura das camadas ($\pm 8\text{\AA}$) e com absorção ($\beta \neq 0$).

FIGURA 2.10 Comparando interfaces Gaussiana e abrupta.

FIGURA 2.11 Comparando interfaces tipo Seno e abrupta.

FIGURA 2.12 Comparando modelo que inclui variação na espessura da camada com aquele de interface abrupta.

FIGURA 2.13 Sistema de tricamadas, onde a interface AB é formada pela mistura dos materiais das camadas A e B.

CAPÍTULO III

FIGURA 3.1 Espectro de raios-X a baixo ângulo das amostras: (a) M80/2, (b) M80/3 e (c) M80/4.

FIGURA 3.2 Espectro de raios-X a baixo ângulo da amostra M70/4-a.

FIGURA 3.3 Espectro de raios-X a baixo ângulo das amostras: (a) M90/3-a e (b) M90/4-a.

FIGURA 3.4 Espectro AES da amostra M90/4-a.

FIGURA 3.5 Espectro de raios-X a baixo ângulo das amostras: (a) M70/4-SB, (b) M70/4-B7 e (c) M70/4-B9.

FIGURA 3.6 Espectro de raios-X a baixo ângulo da amostra 134 de a-Si:H/a Ge:H.

FIGURA 3.7 Espectro de raios-X a baixo ângulo da amostra 135.

FIGURA 3.8 Espectro de raios-X a baixo ângulo das amostras 136 e 136/S: (•) com substrato de vidro e (-) com substrato de c-Si.

FIGURA 3.9 Espectro de raios-X a baixo ângulo da amostra 137.

FIGURA 3.10 Espectro de raios-X a baixo ângulo da amostra 138.

FIGURA 3.11 Espectro de raios-X a baixo ângulo da amostra 141.

CAPÍTULO IV

FIGURA 4.1 Modelamento da refletividade da amostra 136/S de a-Si:H/a-Ge:H considerando uma estrutura de bicamadas com interface abrupta. Uma comparação com os resultados experimentais é apresentada.

FIGURA 4.2 Modelamento da refletividade da amostra 136/S considerando uma estrutura de bicamadas com interface Gaussiana.

FIGURA 4.3 Unidade de repetição no sistema de tricamadas, onde a interface (SiGe) é formada pela mistura dos materiais das camadas de a-Si:H e a-Ge:H.

FIGURA 4.4 Modelamento da refletividade da amostra 136/S considerando uma estrutura de tricamadas com rugosidade tipo Gaussiana na interface.

FIGURA 4.5 Modelamento da refletividade da amostra 136/S, considerando uma estrutura de tricamadas, com variação aleatória na espessura das camadas.

FIGURA 4.6 Ajuste dos resultados experimentais da amostra 136/S, incluindo os efeitos de feixe direto e “background”.

FIGURA 4.7 Modelamento da refletividade, baseado nos resultados do ajuste da Fig.4.6 e incluindo uma variação aleatória de $\pm 3\text{\AA}$ na espessura das camadas individuais.

CAPÍTULO V

FIGURA 5.1 Medidas SAXRD da amostra 134 após tratamento térmico a 300°C.

FIGURA 5.2 Medidas SAXRD da amostra 135 após tratamento térmico a 300°C.

FIGURA 5.3 Medidas SAXRD da amostra 136 (sobre substrato de vidro) após tratamento térmico a 300°C.

FIGURA 5.4 Medidas SAXRD da amostra 137 após tratamento térmico : (a) 300°C e (b) 350°C.

FIGURA 5.5 Espectro de raios-X a alto ângulo da amostra 134 mostrando um pico de cristalização na posição $2\theta \cong 28^\circ$ após tratamento térmico a temperaturas de: (a) 600°C, (b) 620°C e (c) 650°C.

FIGURA 5.6 Espectro de raios-X a alto ângulo da amostra 135 mostrando um pico de cristalização na posição $2\theta \cong 28^\circ$ após tratamento térmico a temperaturas de: (a) 600°C, (b) 620°C e (c) 650°C.

FIGURA 5.7 Espectro de raios-X a alto ângulo da amostra 136 mostrando um pico de cristalização na posição $2\theta \cong 28^\circ$ após tratamento térmico a temperaturas de: (a) 600°C, (b) 620°C e (c) 650°C.

FIGURA 5.8 Espectro de raios-X a alto ângulo da amostra 137 mostrando um pico de cristalização na posição $2\theta \cong 28^\circ$ após tratamento térmico a temperaturas de: (a) 620°C e (b) 650°C .

FIGURA 5.9 Medidas SAXRD da amostra 138 mostrando um pico de reflexão na posição $2\theta \cong 1,4^\circ$ após tratamento térmico a temperaturas de 100°C a 500°C .

FIGURA 5.10 Espectro de raios-X a alto ângulo da amostra 138 mostrando um pico de cristalização na posição $2\theta \cong 28^\circ$ após tratamento térmico a temperaturas de: (a) 600°C e (b) 650°C .

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO II

TABELA 2.1 Constantes ópticas (δ, β) dos materiais e espessuras das camadas (d) do sistema de multicamadas de W/C.

TABELA 2.2 Ângulos de Bragg (2θ) e intensidades (I) das três primeiras ordens de difração para os casos “livre de absorção” e “incluindo absorção” da multicamada de W/C com interface abrupta.

TABELA 2.3 Ângulos de Bragg (2θ) e intensidades (I) das três primeiras ordens de difração para os casos de interface abrupta, Gaussiana e tipo Seno do sistema W/C com 10 pc.

CAPÍTULO III

TABELA 3.1 Série de amostras e condições de deposição.

TABELA 3.2 Valores estimados de depósitos de filmes grossos: espessura de camada individual (d_{Si}, d_{SiC}), período (d) e taxas de deposição (g).

TABELA 3.3 Valores obtidos de medidas SAXRD: espessura de camada individual (d_{Si} , d_{SiC}), período (d) e taxas de deposição ($\bar{g}$).

TABELA 3.4 Valores calculados e experimentais das constantes ópticas de raios-X.

TABELA 3.5 Período da super-rede obtido dos resultados SAXRD, espessura da camada de a-Si:H (d_{Si}) e Energia de gap óptico (E_0).

TABELA 3.6 Taxas de bombardeio de íons de Ar^+ (r) e espessura de interface (d_{INT}) obtidas do espectro AES e dos dados de SAXRD, para amostras com diferentes períodos (d).

TABELA 3.7 Período de super-rede (d), constantes ópticas de raios-X (δ) e taxa média de deposição ($\bar{g}$) para as séries de amostras M70-b e M90-b.

TABELA 3.8 Amostras de a-Si:H/a-Ge:H usadas neste trabalho.

TABELA 3.9 Espessura de camada individual (d_{Si} , d_{Ge}) e período (d) estimados de depósitos de filmes grossos.

TABELA 3.10 Espessura de camada individual (d_{Si} , d_{Ge}), espessura da interface (d_{INT}), período (d) e taxa média de deposição ($\bar{g}$) obtidos de medidas Raman.

TABELA 3.11 Espessura de camada individual (d_{Si} , d_{Ge}), espessura da interface (d_{INT}), período (d) e taxa média de deposição ($\bar{g}$) obtidos de medidas SAXRD:

TABELA 3.12 Valores calculados e experimentais das constantes ópticas de raios-X.

CAPÍTULO IV

TABELA 4.1 Constantes ópticas (δ, β) dos materiais cristalinos e espessuras das camadas individuais (d_i) usadas no modelo de bicamadas da amostra 136/S.

TABELA 4.2 Constantes ópticas (δ, β) dos materiais cristalinos e espessuras das camadas individuais (d_i) usadas no modelo de tricamadas da amostra 136/S.

TABELA 4.3 Constantes ópticas (δ, β) dos materiais amorfos usadas no modelo de tricamadas da amostra 136/S.

CAPÍTULO V

TABELA 5.1 Espessura da amostra (t), espessura das camadas (d_{Si} , d_{Ge}), período (d) e temperaturas de tratamento térmico.

TABELA 5.2 Posições angulares (2θ), intensidades integradas (I_{int}) das reflexões e intensidades normalizadas (I_N) em relação à espessura das amostras.

TABELA 5.3 Largura de pico à meia altura (W_c) e tamanho de grão (D) após tratamento térmico.

TABELA 5.4 Posições angulares (2θ) e intensidades integradas (I_{int}) das medidas SAXRD da amostra 138.

TABELA 5.5 Posições angulares (2θ) e intensidades integradas (I_{int}) das medidas a alto ângulo da amostra 138.

REFERÊNCIAS.

1. Amorphous Semiconductors, ed. by M.H. Brodsky. Berlin, Springer, 1979. (Topics in Applied Physics. Vol.36).
2. B. Abeles e T. Tiedje, Phys. Rev. Lett. 51, 2003 (1983).
3. J. Kakalios, H. Fritzsche, N. Ibaraki e S.R. Ovshinsky, J. Non-Cryst. Solids 66, 339 (1984).
4. T. Tiedje, B. Abeles, P.D. Persans, B.G. Brooks e G.S. Cody, J. Non-Cryst. Solids 66, 345 (1984).
5. B. Abeles, T. Tiedje, K.S. Liang, H.W. Deckman, H.C. Stasiewski, J.C. Scalapino e P.M. Eisenberger, J. Non-Cryst. Solids 66, 351 (1984).
6. P.V. Santos, M. Hundhausen e L. Ley, Phys. Rev. B33, 1516 (1986).
7. P.V. Santos e L. Ley, Phys. Rev. B36, 3325 (1987).
8. P.V. Santos, M. Hundhausen, L. Ley e C. Viczian, J. Appl. Phys. 69, 778 (1991).
9. H. Munekata e H. Kukimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 22, L544 (1983).
10. S. Nishikawa, H. Kakinuma, H. Fukuda, T. Watanabe e K. Nihei, J. Non-Cryst. Solids 77&78, 1077 (1985).
11. S. Nishikawa, H. Kakinuma, T. Watanabe e K. Nihei, Jpn. J. Appl. Phys. 25, 1141 (1986).
12. M. Yoshimoto, T. Fuyuki e H. Matsunami, Jpn. J. Appl. Phys. 25, L922 (1986).

13. S. Tsuda, H. Tarui, T. Matsuyama, T. Takahama, S. Nakayama, Y. Hishikawa, N. Nakamura, T. Fukatsu, M. Ohnishi, S. Nakana e Y. Kawano, Jpn. J. Appl. Phys. 26, 28 (1987).
14. Y. Hamakawa, Proc. Intersol'85, Montreal (1985).
15. E. Maruyama, JARECT, Vol.22, Amorphous Semiconductor Technologies and Devices, Ed. Y. Hamakawa, OHM, North-Holland, 274 (1983).
16. S.R. Ovshinsky, MRS Spring Meeting, San Francisco, IF-2 (1985).
17. T. Catalano, R.V. D'Aiello, J. Dresner, B. Faughnan, A. Firester, J. Kane, H. Shade, Z.E. Smith, G. Suartz e A. Triano, Proc. 16th. IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (1982).
18. M. Ohnishi, H. Nishiwaki, K. Enomoto, Y. Nakashima, S. Tsuda, T. Takahama, H. Tarui, M. Tanaka, H. Dojo e Y. Kuwano, J. Non-Cryst. Solids 59&60, 1107 (1983).
19. Komatsu News 39, 478 (1983).
20. K. Murase, Y. Amemiya e Y. Mizushima, Jpn. J. Appl. Phys. 21, 1559 (1982).
21. Y. Nakayama, S. Akita, H. Takamura, K. Wakita e T. Kawamura, MRS Symposium Proc. Vol. 118, Amorphous Silicon Technology, Ed. Arun Madan, M.J. Thompson, P.C. Taylor, P.G. LeComber e Y. Hamakawa 423 (1988).
22. S.M. Prokes e F. Spaepen, Appl. Phys. Lett. 47, 234 (1985).
23. S. Miyasaki, Y. Ihara e M. Hirose, Phys. Rev. Lett. 59, 125 (1987).
24. K. Hattori, T. Mori, H. Okamoto, Y. Hamakawa, Phys. Rev. Lett. 60, 825 (1988).

25. T. Tiedje, B. Abeles e B.G. Brooks, Phys. Rev. Lett. 54, 2545 (1985).
26. M. Hundhausen, L. Ley e R. Carius, Phys. Rev. Lett. 53, 1598 (1984).
27. S.C. Agarwal e S. Guha, Phys. Rev. B31, 5547 (1985).
28. J.I. Pankove, ed. Hydrogenated amorphous silicon. Orlando, Academic Press, 1984. (Semiconductors and Semimetals, Vol. 21, pt.B, Cap.2).
29. P. Rava, F. Demichelis, G. Kaniadakis, P. M. Pawenayo, A. Tagliaferro e E. Tresso, J. Vac. Sci. Technol., Vol. A5, No.4, 1795 (1987).
30. A. Donnadieu, B. Yous, J.M. Berger, J.P. Ferraton e J. Robin, J. Physique, Vol. 42, No.10, C4-655 (1981).
31. N.F. Mott, Philos. Mag. 22, 7 (1970).
32. F. Spaepen, Acta Met. 26, 1167 (1978).
33. T. Saito, I. Ohdomari, Phil. Mag. B43, 673 (1981).
34. F. Spaepen, D. Turnbull, AIP Conf. Proc. No.50, 73 (1979).
35. T. Saito, I. Ohdomari, Phil. Mag. B49, 471 (1984).
36. J.C. Bourgoin, R. Asomoza, J. Phys. 44, C5-175 (1983).
37. J. Narayan, J. Appl. Phys. 49, 3906 (1978).
38. J.S. Williams, R.G. Elliman, W.L. Brown e T.E. Seidal, Phys. Rev. Lett., 55, 1482 (1985).
39. R. Bisaro, J. Magrino, K. Zellama, S. Squelard, P. Germain e J.F. Morhange, Phys. Rev. B31, 3568 (1985).

40. H. Homma, I.K. Schuller, W. Sevenhans e Y. Brynseraede, *Appl. Phys. Lett.* 50, 594 (1987).
41. K. Tanaka, I. Honma, H. Tamaoki e H. Komiyama, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 118, 343 (1988).
42. P.D. Persans, A. Ruppert e B. Abeles, *J. Non-Cryst. Solids* 102, 130 (1988).
43. P.D. Persans, A.F. Ruppert, Y.J. Wu, B. Abeles, W. Lanford e V. Pantojas, *J. Non-Cryst. Solids* 114, 771 (1989).
44. C.C. Tsai, R. Thompson, C. Doland, F.A. Ponce, G.B. Anderson e B. Wacker, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 118, 49 (1988).
45. J. Gonzales-Hernandez, D.D. Allred e O.V. Nguyen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol.77, 569 (1987).
46. I. Honma, H. Hotta, K. Kawai, H. Komiyama e K. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids* 97&98, 947 (1987).
47. J. Gonzales-Hernandez, D.D. Allred e O.V. Nguyen, *Mat. Res. Soc. Symp.* Vol.77, 665 (1987).
48. D.K. Arch, J.P. Paurie, J.-L. Staudenmann, M. Hibbs-Brenner e P. Chow, *J. Vac. Sci. Technol.* A4-2101 (1986).
49. H.P. Klug e L.E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials". Ed. John Wiley & Sons, N.Y. (1974).
50. P.D. Persans, A.F. Ruppert, B. Abeles, G. Hughes e K.S. Liang, *Mat. Res. Soc. Symp.* Vol. 149 (1989).
51. E.L.Z. Velásquez, M.C.A. Fantini, M.N.P. Carreño, I. Pereyra, H. Takahashi e R. Landers, *J. Appl. Phys.* 75, 543 (1994).

52. P.F. Fewster, Philips J. Res. 41, 268 (1986).
53. P.F. Fewster, Semicond. Sci. Technol. 8, 1915 (1993).
54. A.T. Macrander, Ann. Rev. Mater. Sci. 18, 283 (1988).
55. Y. Kitano, K. Okada e Y. Mori, The Rigaku Journal, Vol. 9, 2 (1992).
56. P.D. Persans, A.F. Ruppert, B. Abeles e T. Tiedje, Phys. Rev. B32, 5558 (1985).
57. J. Du Mond e J.P. Youtz, J. Appl. Phys. 11, 357 (1940).
58. J.W. Underwood e T.W. Barbee, Jr., AIP-Conf. Proc. No.75, 170 (1981).
59. T.W. Barbee, Jr., AIP-Conf. Proc. No.75, 131 (1981).
60. A.M. Saxena e B.P. Schoenborn, Acta Cryst. A33-805 (1977).
61. W.H. Zachariasen, Theory of X-Ray Diffraction in Crystals, Chap.III, John Willey and Sons, N.Y. (1945).
62. A.H. Compton e S.K. Allison. X-Ray in Theory and Experiment, p.375, Van Nostrand (1ra. ed.), N.Y. (1935).
63. International Tables for X-Ray Crystallography, Vol.III, 194 (1968).
64. M.G. Le Boité, A Traverse, L. Nénot, B. Pardo e J. Corno, J. Mater. Res. 3, 1089 (1988).
65. M.C.A. Fantini, I. Pereyra, M.P. Carreño e A. M. Andrade, Tenth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference Proc., p.329 (1991).

66. E.L. Zeballos-Velásquez e M.C.A. Fantini, 'Small Angle X-Ray Diffraction study of a-Si:H/a-Ge:H Multilayers : reflectivity modelling and thermal stability" [Submetido ao J. Non-Cryst. Solids (1995)].
67. R. Onmori, I. Pereyra, C. Sasaki e M.N. Carreño, Ninth European Photovoltaic Solar Energy Conference Proc. p.33 (1989).
68. C. Sasaki, A. Arasaki, M. Carreño, A. Komazawa e I. Pereyra, J. Non-Cryst. Solids 115, 90 (1989).
69. M.N.P. Carreño, I. Pereyra, M.C.A. Fantini, H. Takahashi e R. Landers, J. Appl. Phys. 75, 538 (1994).
70. I. Solomon, M.P. Schmidt e H. Tran-Quoc, Phys. Rev. B38, 9895 (1988).
71. Powder Diffraction File, ed. W.F. McClure. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S.), International Center for Diffraction Data, PA, (1978).
72. L.E. Davis, N.C. Mac Donald, P.W. Palmberg, G.E. Riach e R. E. Weber, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, 2nd. ed. (Perkin-Elmer, Physical Electronics Division, MN. 1976).
73. Amorphous and Liquid Semiconductors, ed. by J. Tauc, (Plenum, N.Y. 1974), p.173.
74. N. Ibaraki e H. Fritzsche, Phys. Rev. B30, 5791 (1984).
75. L. Nénot, B. Pardo e J. Corno, Rev. Phys. Appl. 23, 1675 (1988).
76. R. Cheng, S. Wen, J. Feng e H. Fritzsche, Appl. Phys. Lett. 46, 592 (1985).
77. E.L. Zeballos-Velásquez e M.C.A. Fantini (cálculos teóricos não publicados).

78. H. Itoh, S. Matsubara, S. Muramatsu, N. Nakamura, T. Shimada e T. Shimotsu, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L24 (1988).
79. M. Hundhausen, Ph. D. Thesis, Universidade de Stuttgart (1986).
80. A. Guinier, "X-Ray Diffraction", W.H. Freeman, London, England, p.121 (1963).
81. L.V. Azároff, "Elements of X-Ray Crystallography", McGraw-Hill, N.Y., p.552 (1968).