**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA**

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS, MORFOLÓGICAS E
ESTRUTURAIS DE FILMES FINOS DE $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$
DEPOSITADOS POR PECVD**

Rogério Junqueira Prado

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências na área de Física.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva (IFUSP)

Dr. Hélio Tolentino (LNLS)

Prof^a. Dr^a. Iris Concepcion Linares de Torriani (IFGW - Unicamp)

Prof^a. Dr^a. Márcia C. A. Fantini (IFUSP / Orientadora)

Prof. Dr. Sérgio Álvaro de Souza Camargo Júnior (UFRJ)

São Paulo, 2001.

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Prado, Rogério Junqueira

Análise das Propriedades Químicas, Morfológicas e Estruturais de Filmes Finos de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ Depositados por PECVD. São Paulo 2001.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo
Instituto de Física - Departamento de Física Aplicada

Orientador: Profa. Dra. Márcia C. de Abreu Fantini
Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Carbetto de Silício Amorfo Hidrogenado;
2. $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$; 3. PECVD; 4. EXAFS;
5. Ligas Amorfas.

USP/IF/SBI-065/2001

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA**

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS, MORFOLÓGICAS E
ESTRUTURAIS DE FILMES FINOS DE α -Si_{1-x}C_x:H
DEPOSITADOS POR PECVD**

Rogério Junqueira Prado

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências na área de Física.

São Paulo, 2001.

Dedico esta tese a Luis Alberto Tello Arévalo, Maria Mazzarello Cerceau Ibrahim, Charles Bouillot e Luiz Carlos de Jesus Almeida, que foram arrancados violentamente de nosso convívio diário e de quem sentirei sempre saudades.

Este trabalho recebeu apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), da Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

AGRADEÇO:

- A Deus, acima de tudo.
- Aos meus pais, Antônia e Francisco que, com sinceridade, admito não haver espaço suficiente nesta página para dizer tudo o que lhes devo.
- A Márcia C. A. Fantini, pela orientação, confiança e principalmente por todas as oportunidades que tive nesses últimos anos.
- Aos professores Inés Pereyra e Marcelo N. P. Carreño, pela orientação e discussões globais dos resultados, apoio e principalmente pela amizade.
- À professora Anne-Marie Flank, pelo aprendizado e experiência adquiridos na análise e realização de medidas de EXAFS, além de sua amizade.
- A Pierre Lagarde, pelas constantes opiniões que lhe foram pedidas e calorosas discussões sobre alguns dos temas de nosso trabalho.
- À Mme Josette Etienne, pela amizade, simpatia e também, claro, pelo transporte de toda a minha bagagem quando estive na França, mesmo sem ter utilizado a mala de mão quando me seria útil.
- Ao professor Diomar R. S. Bittencourt pelo aprendizado nas medidas e análise dos dados de SAXS, paciência, sugestões e discussões imprescindíveis.
- Ao professor Manfredo H. Tabacniks, pelas medidas e análise dos experimentos de RBS e FRS.

ÍNDICE

Resumo.....	1
Abstract.....	2
I - Introdução: O Carbetto de Silício Amorfo Hidrogenado.....	3
II - Técnicas Experimentais: Deposição e Caracterização.....	10
II.1 – Deposição Química de Vapor Assistida por Plasma.....	10
II.1.1 - O Reator PECVD.....	10
II.1.2 - Processo de Deposição.....	13
II.1.2.1 - A Mistura Gasosa de Silano, Metano e Hidrogênio..	15
II.2 - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.	20
II.2.1 - Modos Normais de Vibração.....	21
II.2.1.1 - Classificação dos Modos Normais de Vibração.....	21
II.2.2 - Absorção e Mudança no Momento de Dipolo Elétrico.....	22
II.2.3 - O Espectrômetro.....	24
II.3 - Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo.....	27
II.3.1 - Espalhamento Devido a Partículas Isoladas.....	29
II.3.2 - O limite de Porod.....	31
II.3.3 - Sistemas Monodispersos e Polidispersos.....	32
II.3.3.1 - Cálculo da Função Distribuição de Volume, D(R)...	34
II.3.4 - Partículas Isoladas: Região de Guinier.....	35
II.4 - Estrutura Fina de Absorção de Raios X.....	37
II.4.1 - Estrut. Fina Estend. de Absorção de Raios X, EXAFS.....	39
II.4.1.1 - Breve Histórico.....	40
II.4.1.2 - Formalismo Teórico.....	41
II.4.2 - Modos de Detecção.....	47
II.4.2.1 - Detecção do Rendimento Eletrônico Total.....	47

II.4.2.2 - Detecção por Fluorescência.....	49
III - Parte Experimental.....	52
IV - Resultados.....	65
IV.1 - Condições de Deposição <i>versus</i> Propriedades dos Filmes.....	65
IV.2 - Recozimentos.....	87
IV.2.1 - Amostras “ <i>as-grown</i> ”.....	88
IV.2.2 - Amostras recozidas.....	95
V - Discussão.....	108
V.1 - A Vizinhança do Carbono.....	109
V.2 - O Fluxo de Silano.....	110
V.3 - A Diluição em H ₂	111
V.4 - A Potência de rf.....	112
V.5 - Debye-Waller vs. Largura da Banda de Si-C no Espectro de FTIR.....	116
V.6 - A Segunda Esfera de Coordenação do Si.....	116
V.7 - A Incorporação de H ₂	118
V.8 - A Morfologia.....	119
V.9 - Os Efeitos do Tratamento Térmico.....	124
VI - Conclusões.....	126
Bibliografia.....	130
Apêndices.....	136
A.1 - A Linha SA32 do Anel SuperACO/LURE.....	137
A.2 - GNOM e Critérios Perceptuais.....	145
Trabalhos Decorrentes da Presente Tese.....	150
Artigos Publicados.....	150
Trabalhos Apresentados em Conferências.....	151

Resumo

Nesta tese discorremos sobre crescimento e caracterização de filmes finos de carbeto de silício amorfo hidrogenado ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) crescidos por deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD). Os filmes foram depositados a partir de misturas de silano, metano e hidrogênio, no regime de plasma faminto por silano. Amostras depositadas nessas condições possuem uma maior concentração de ligações Si-C, ou seja, melhor coordenação entre átomos de Si e C, com menor quantidade de ligações C-H_n e Si-H, apresentando um conteúdo de hidrogênio da ordem de 20 at.%, e baixa densidade de poros. Foram analisadas e correlacionadas diversas propriedades dos filmes depositados, explorando-se a potência de rf e a diluição da mistura gasosa em hidrogênio, de forma a melhorar a ordem química, estrutural e morfológica na fase sólida. A composição dos filmes foi determinada por retroespalhamento de Rutherford e espectrometria de recuo frontal. Enfatizou-se a análise dos diferentes tipos de ligações químicas existentes no material por espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier, o estudo das propriedades estruturais por espectroscopia de absorção de raios X na borda K do silício, e das propriedades morfológicas analisando-se os perfis de espalhamento de raios X a baixo ângulo para diferentes ligas depositadas. Foram também realizadas medidas de dureza e de microscopia eletrônica para uma amostra estequiométrica, de forma a complementar os demais dados obtidos. Filmes estequiométricos depositados nessas condições apresentam entre 80 e 90 % do total de suas ligações entre átomos de Si e C e dureza Vickers de 33 GPa. Tratamentos térmicos entre 600 °C e 1000 °C, realizados em atmosfera inerte de N₂, mostraram que filmes estequiométricos são mais estáveis frente à absorção de oxigênio.

Abstract

In this work we discuss the growth and characterization of amorphous hydrogenated silicon carbide thin films ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). It was used a gaseous mixture of silane, methane and hydrogen, at the silane starving plasma regime. Samples grown at these conditions and with a very low silane flow have a larger concentration of Si-C bonds, that is, better coordination among Si and C atoms, with smaller amount of C-H_n and Si-H bonds, presenting a hydrogen content of about 20 at.%, and low density of pores. Material's properties were correlated for the deposited films, exploring the rf power and hydrogen dilution of the gaseous mixture, aiming to improve the chemical, structural and morphological order in the solid phase. The composition of the films was determined by Rutherford backscattering and forward recoil spectrometry. The Fourier transform infrared spectrometry analysis studied the chemical bonding inside the material, X-ray absorption spectroscopy at the silicon K edge the structural properties in samples as-grown and after thermal annealing, and small angle X-ray scattering was used for the morphological characterization. The hardness was measured and transmission electron microscopy micrographs were taken for a stoichiometric sample, in order to complement the obtained data. Stoichiometric films presented a very high chemical order, having between 80 and 90 % of their bonds formed by Si and C atoms and Vickers hardness of 33 GPa. Annealing processes between 600 °C and 1000 °C, performed in an inert N₂ atmosphere, showed that stoichiometric films are more stable against oxygen absorption.

Capítulo I – Introdução: O Carbeto de Silício Amorfo Hidrogenado

Nesta tese abordaremos alguns aspectos de deposição de uma liga amorfa composta por átomos de carbono, silício e hidrogênio, também conhecida como **carbeto de silício amorfo hidrogenado** ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$). Esse é um material utilizado em inúmeras aplicações que fazem uso de suas propriedades ópticas, mecânicas, elétricas e estruturais, como exemplificaremos mais adiante.

Há vários anos muita atenção tem sido dada à obtenção de ligas hidrogenadas de silício amorfo, $a\text{-Si}_{1-x}\text{A}_x\text{:H}$ ($\text{A} = \text{Ge}, \text{N}, \text{C}, \text{O}, \text{etc.}$), devido à possibilidade de se controlar o *gap* óptico¹, variando-se a concentração x .^{2,3}

De uma maneira geral, o fator de distinção entre materiais que podem ou não ser utilizados na fabricação de dispositivos optoeletrônicos é a presença ou não de hidrogênio na composição das ligas amorfas, que é o responsável pela passivação das ligações químicas não satisfeitas (ligações pendentes ou “*dangling bonds*”) existentes no material, diminuindo a densidade de estados localizados e de *spins*.

Várias técnicas podem ser empregadas para a preparação de filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, como deposição química de vapor³ (“*Chemical Vapor Deposition*” ou CVD), *sputtering*³⁻⁵, deposição por remoção a laser⁶⁻⁸ (“*Laser Ablation Deposition*” ou LAD), CVD fotoinduzida⁹, deposição física de vapor assistida por laser¹⁰ (“*Laser-Assisted Physical Vapor Deposition*” ou LAPVD), CVD por ressonância ciclotron de elétrons¹¹⁻¹³ (“*Electron Cyclotron Resonance CVD*” ou ECR-CVD) e **deposição química de vapor assistida por plasma**^{3,14-16} (“*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*” ou PECVD).

Atualmente, a técnica de CVD pura tem uma importância secundária na deposição de ligas amorfas hidrogenadas, devido à necessidade de se utilizar altas temperaturas de deposição, inviabilizando a presença de hidrogênio nos compostos formados, sendo mais utilizada na deposição de materiais cristalinos.

A técnica de *sputtering* e suas variantes permitem a deposição de filmes em atmosfera de argônio ou na presença de gás reativo, sendo uma técnica muito versátil, uma vez que filmes hidrogenados e não-hidrogenados podem ser obtidos, além de possibilitar o crescimento de filmes policristalinos e monocristalinos de SiC em altas temperaturas.

Conseguiu-se a deposição de filmes nanocristalinos de carbeto de silício hidrogenado¹² (*nc*-SiC:H) por ECR-CVD, com possível aplicação na confecção de mostradores (“*displays*”) coloridos. filmes de *a*-SiC:H depositados por esta técnica também têm sido muito usados na confecção de células solares¹⁷.

A técnica de PECVD é vista como adequada para a produção industrial de dispositivos de silício amorfo em grandes áreas. Desde o trabalho pioneiro de Anderson & Spear (1977)¹⁸, esta técnica tem sido utilizada, por exemplo, na preparação de filmes finos de carbeto de silício amorfo hidrogenado, *a*-Si_{1-x}C_x:H, através da decomposição de gases que contenham átomos de silício e carbono, como por exemplo: silano (SiH₄) ou disilano (Si₂H₆) e hidrocarbonetos (CH₄, C₂H₄, C₂H₆, etc); gases que contenham tanto átomos de Si quanto de C, como disilylmetano, trisilylmetano e tetrasilylmetano, C(SiH₃)₄ e tetramethylsilano, Si(CH₃)₄; além da utilização ou não de gases diluentes durante o processo de deposição, como Ar, He ou H₂.

São inúmeras as aplicações de dispositivos optoeletrônicos a base de semicondutores amorfos^{2,19-21}. Especificamente, ligas de *a*-Si_{1-x}C_x:H têm

sido utilizadas na confecção de componentes de alto *gap*, como janelas (“*window layer*”) em células solares de silício amorfo, e camadas isolantes em transistores de filmes finos (“*Thin Film Transistors*” ou TFTs) a base de silício amorfo hidrogenado, *a*-Si:H. Para estas aplicações são necessários materiais de baixa condutividade e alto *gap* óptico.

Recentemente foram também desenvolvidas ligas amorfas de carbono-silício utilizáveis como dispositivos emissores de luz⁹. Inicialmente conseguiu-se fotoemissão na região do azul²², e depois o controle do comprimento de onda de emissão por praticamente todo o espectro visível²³. Especificamente, filmes finos de *a*-Si_{1-x}C_x:H crescidos por CVD fotoinduzida e PECVD, têm sido utilizados na confecção de diodos emissores de luz^{9,24} (“*Thin-film Light-Emitting Diodes*”, TFLEDs), mas aplicações na fabricação de mostradores (“*displays*”) coloridos^{22,23} também são possíveis.

Outras aplicações desses filmes passam pela confecção de detectores^{25,26} de luz visível e ultravioleta, como material termistor para detectores de IR²⁷, ou na fabricação de guias de onda e moduladores²⁸.

Devido à alta dureza e grande resistência a corrosões químicas apresentada pelo *a*-Si_{1-x}C_x:H, ele também é um material muito utilizado no recobrimento e proteção de superfícies^{8,29}. Sua utilização como camada passivante sobre dispositivos jatos de tinta³⁰ e máscara para micromaquinação do silício³¹ também são interessantes. Uma outra possibilidade promissora é a utilização de filmes de *a*-Si_{1-x}C_x como material de membrana em litografia de raios X⁸. Pode-se citar ainda sua utilização como ânodo em baterias de íon-lítio³².

A dureza relatada na literatura para este material é de: (i) 12 GPa (dureza do silício cristalino) a 20 GPa para filmes crescidos por PECVD³³ e ECR-CVD³⁴, utilizando diferentes misturas gasosas; (ii) até 30 GPa³³ para

filmes não hidrogenados crescidos por *sputtering* e LAD; (iii) até 46 GPa³⁴ para filmes crescidos por ECR-CVD a 600 °C. Já as durezas das diferentes fases cristalinas do SiC variam de 24 a 36 GPa³⁵.

Em geral, quando se tenta depositar ligas de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ com alto conteúdo de carbono, ocorre a formação de aglomerados de carbono contendo ligações do tipo sp^2 com o aumento da concentração de carbono na fase sólida^{3,36,37}, o que acarreta a redução do *gap* óptico do material e inviabiliza seu uso como material transparente na região do espectro visível.

A presença ou não de aglomerados de carbono com ligações do tipo sp^2 pode ser interessante, dependendo da finalidade para a qual se pretende utilizar o material. Por exemplo, as propriedades fotoemissoras do $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ são atribuídas à presença de aglomerados moleculares específicos^{22,23} que contém ligações carbono-carbono do tipo sp^2 , todavia, a presença de uma grande quantidade dessas ligações inviabiliza a confecção de dispositivos de alto *gap* (> 3 eV).

Em trabalhos anteriores³⁸⁻⁴⁰, mostrou-se que a condição de deposição é um fator fundamental para a obtenção de filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ com certas propriedades desejáveis. Especificamente, em condições especiais, conhecidas como regime de plasma faminto por silano (“*silane starving plasma regime*”⁴¹) é possível obter ligas com baixa condutividade elétrica ($< 10^{-14} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), conteúdo de carbono de cerca de 0,7³⁸ (onde x , o conteúdo de carbono, é dado pela razão entre o número de átomos de carbono e o número total de átomos de silício e carbono), alto *gap* óptico (~ 4 eV)^{38,39}, poros com tamanhos da ordem de nanômetros⁴²⁻⁴⁵ e tendência à ordem química^{39,46}.

Estas condições de deposição aparentemente favorecem a formação de ligações C-C do tipo sp^3 , o que explicaria o aumento do *gap*

óptico com o respectivo aumento do conteúdo de carbono para valores acima da estequiometria.

A apresentação detalhada dos resultados anteriores obtidos pelo grupo com filmes finos de $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ crescidos dentro do regime de plasma faminto, bem como a determinação das condições de deposição neste regime, podem ser encontradas nas referências [38], [47] e [48].

Filmes finos de $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, crescidos por PECVD, a partir de misturas gasosas de silano, metano e hidrogênio, dentro do regime de plasma faminto por silano, são o objeto de estudo desta tese. Neste trabalho exploramos não apenas a razão entre os fluxos de silano e metano no processo de deposição, mas também o efeito de outros parâmetros de deposição, como a potência de rf e a diluição da mistura gasosa em H_2 , sempre dentro do regime de “*starving plasma*”, nas características do material crescido.

Em particular, estamos interessados em obter um carbetto de silício amorfo que seja a contrapartida do material cristalino. Ou seja, um material quimicamente, morfologicamente e estruturalmente similar ao SiC cristalino. Para tanto, deve-se otimizar o material aumentando o número de ligações entre átomos de silício e carbono, diminuindo a quantidade de ligações Si-H e C-H_n, e evitando a formação de poros e/ou aglomerados no material.

A diluição da mistura gasosa com gás hidrogênio, por exemplo, acarreta uma melhora das propriedades estruturais dos filmes⁴⁹⁻⁵², devido ao efeito de corrosão exercido sobre a superfície em crescimento, que elimina ligações mais fracas (C-H_n e Si-H)^{53,54}, aumentando a quantidade de ligações mais estáveis (Si-Si e Si-C) e também a densidade do material.

Outra característica importante deste trabalho é a utilização conjunta de várias técnicas de caracterização, como FTIR, EXAFS, RBS e

FRS. As técnicas de FRS e FTIR permitem obter, respectivamente, informações quantitativas sobre a quantidade de hidrogênio total e hidrogênio ligado existente nos filmes, algo inacessível pela técnica de absorção de raios X.

Por outro lado, a técnica de absorção de raios X nos fornece informações quantitativas mais precisas sobre as ligações Si-C e Si-Si presentes no material, que não podem ser obtidas diretamente da análise do espectro de FTIR.

Temos, portanto, que a utilização conjunta das técnicas de FTIR e EXAFS, associadas às técnicas de RBS e FRS é de fundamental importância, uma vez que nos permite obter informações quantitativas sobre as ligações Si-Si, Si-C, Si-H e também sobre as ligações C-H_n, com menor grau de exatidão.

Vale a pena enfatizar que a técnica de EXAFS é sensível à ordem local do material, e não à ordem de longo alcance, como ocorre nos processos de difração tradicionais. Isto nos possibilita o estudo tanto de materiais cristalinos quanto amorfos, permitindo a determinação das distâncias interatômicas, dos números médios de coordenação do silício com cada um dos elementos químicos existentes no material (exceto hidrogênio), e também da desordem da rede, facilitando a correlação direta entre a estrutura dos filmes e suas respectivas propriedades.

Quanto à motivação para a execução deste trabalho, podemos citar que nossos estudos visam uma melhor compreensão das diferentes características deste material em função de suas condições de deposição, possibilitando a aquisição de informações mais precisas sobre os efeitos da variação de cada um dos parâmetros de deposição sobre as propriedades dos filmes. A partir de uma melhor compreensão do processo de crescimento,

podemos depositar filmes de $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ cada vez mais ordenados química, morfológica e estruturalmente, o que provavelmente resultará em dispositivos optoeletrônicos (e aplicações de um modo geral) mais resistentes à degradação no tempo e de melhor desempenho.

Estes estudos, como mostraremos no decorrer deste trabalho, permitiram que atingíssemos os objetivos propostos: (i) a otimização das condições de deposição de forma a se obter um material mais homogêneo, que apresente uma mais baixa densidade de poros ou aglomerados; (ii) a obtenção de um material química e estruturalmente ordenado, com maior densidade de ligações entre átomos de Si e C e menor quantidade de hidrogênio ligado.

Lembramos ainda que o desenvolvimento deste e de trabalhos anteriores^{15,16,44,46,48,55}, nos quais crescemos e caracterizamos filmes de $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, foi possível graças a toda uma equipe, formada durante uma longa cooperação entre vários grupos de pesquisa.

Esta colaboração envolve principalmente o Grupo de Novos Materiais e Dispositivos - GNMD do LME/Poli/USP (Prof^a I. Pereyra e demais membros do grupo), o Laboratório de Cristalografia do IFUSP (Prof^a M. C. A. Fantini e estudantes), o Prof. M. H. Tabacniks do Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos - LAMFI/USP e também a Dr^a. Anne-Marie Flank do Laboratório para a Utilização da Radiação Eletromagnética - LURE/França.

Capítulo II – Técnicas Experimentais: Deposição e Caracterização

II.1 – Deposição Química de Vapor Assistida por Plasma

O primeiro artigo relatando o estudo de ligas de carbono-silício obtidas pelo processo de Deposição Química de Vapor Assistida por Plasma^{3,56} (“*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*” ou PECVD) data de 1968⁵⁷, quando Weinreich & Ribner fizeram um estudo das propriedades ópticas e elétricas de filmes de α -SiC. Esses filmes foram obtidos de uma mistura gasosa de igual quantidade de silano e metano, diluída em hélio, a uma temperatura de substrato inferior a 400 °C.

Apesar dos autores não terem citado ou determinado a possível existência de hidrogênio no material, ela é hoje amplamente aceita, tendo em vista as condições nas quais o material foi depositado.

II.1.1 - O Reator PECVD

São dois os tipos de reatores³ de radiofrequência (rf) comumente utilizados neste tipo de estudo: o dito capacitivamente acoplado, com eletrodos planos e paralelos, e o indutivamente acoplado.

Nos reatores do primeiro tipo, com os quais trabalhamos e descreveremos aqui, podem ser obtidas deposições homogêneas sobre uma grande área de deposição, desde que os eletrodos sejam colocados perpendicularmente ao fluxo de partículas. Neste caso, a área útil depende basicamente da área dos eletrodos.

Os substratos utilizados durante o processo de deposição, e sobre os quais são crescidos os filmes estudados, podem ser presos, a princípio, a qualquer dos eletrodos de radiofrequência (cátodo ou ânodo) utilizados. Todavia, sabe-se que a utilização de um porta-substrato posicionado após o cátodo (quando utilizamos grades como eletrodos) reduz o fluxo de partículas carregadas sobre o filme em crescimento, diminuindo a incorporação destas partículas e, conseqüentemente, a quantidade de defeitos no filme, além de permitir um melhor controle da temperatura dos substratos durante o processo de deposição.

Neste trabalho foram utilizadas grades aproximadamente quadradas, de 400 cm² de área, como eletrodos. As grades estão ligadas ao sistema de geração de rf (13,56 MHz) via um casador de impedância. Logo, quando falamos em *densidade de potência de rf*, nos referimos à razão entre a potência de rf aplicada e a área das grades nas quais a rf é aplicada.

A figura 2.1 mostra uma representação esquemática da câmara de deposição utilizada no decorrer deste trabalho, pertencente ao Grupo de Novos Materiais e Dispositivos (GNMD) do LME/Poli/USP. Esta câmara permite o controle de vários parâmetros de deposição, tais como: pressão de deposição, potência de rf, fluxo dos diferentes gases e temperatura do porta-substrato, entre outros.

O fluxo de cada um dos gases utilizados na deposição é controlado eletronicamente por controladores de fluxo de massa, e o sistema de deposição permite ainda, se necessário, o corte instantâneo desses fluxos por válvulas pneumáticas. Este procedimento é útil, por exemplo, durante o crescimento de multicamadas, onde a necessidade de cortes instantâneos nos fluxos dos gases e seu baixo tempo de permanência na câmara de deposição

são fatores fundamentais para a existência de uma interface abrupta entre as diferentes camadas.

Outra característica específica do sistema de deposição é que o porta-substrato se encontra acima dos eletrodos (Fig. 2.1), de maneira que não haja depósito de partículas desprendidas da câmara sobre os filmes em crescimento, uma vez que também ocorre deposição de material nas grades (eletrodos) e paredes internas da câmara, de onde podem se desprender pequenos pedaços durante o processo de deposição.

Figura 2.1 - Representação esquemática do reator PECVD utilizado na deposição de filmes de carbeto de silício amorfo hidrogenado.

O sistema utilizado para o aquecimento do porta-substrato é do tipo resistivo, com uma temperatura máxima de trabalho da ordem de 600 °C. A temperatura é monitorada por um termopar tipo K (cromel-alumel) interno ao porta substrato, ligado a um sistema eletrônico de controle da temperatura que permite a utilização e reprodutibilidade de uma dada temperatura de deposição com erro de 1 °C.

O reator emprega ainda dois sistemas de bombas de vácuo, um de alto vácuo (bomba turbo-molecular), para o processo de limpeza e conservação da câmara em condições apropriadas de deposição, e outro de processo (bomba mecânica), utilizado durante as deposições. Há ainda uma válvula automática (*“throttle valve”*), posicionada entre a câmara de deposição e as bombas mecânicas de processo, que permite o controle eletrônico da pressão durante o processo de deposição.

II.1.2 – Processo de Deposição

Como dito anteriormente, para depositarmos filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ por PECVD podemos utilizar, praticamente, qualquer gás que contenha apenas átomos de silício, carbono e hidrogênio. As moléculas desse gás, ou da mistura gasosa utilizada são quebradas durante o processo de deposição, devido ao impacto de elétrons acelerados pela rf aplicada entre os eletrodos.

Os radicais e moléculas resultantes das dissociações promovidas pelo plasma de rf reagem entre si ainda na fase gasosa. Depois, os produtos dessas reações se depositam sobre um substrato aquecido, o que facilita rearranjos estruturais da superfície e também reações químicas da superfície do

filme com os produtos das reações na fase gasosa, possibilitando assim um melhor ordenamento do filme em crescimento.

Neste, e em trabalhos anteriores^{38-40,46,55}, decidimos trabalhar especificamente com uma mistura gasosa de silano e metano durante a deposição. Esta escolha se deve a uma tentativa de se maximizar a densidade de ligações Si-C no material.

Outros autores, tentando também aumentar a densidade de ligações entre átomos de Si e C nos filmes depositados utilizam, por exemplo, gases onde já existam ligações Si-C, como⁵⁸ disilylmetano, trisilylmetano, tetrasilylmetano, $C(SiH_3)_4$ e tetramethylsilano⁵⁹, $Si(CH_3)_4$.

Todavia, resultados anteriores obtidos pelo grupo mostraram que era possível melhorar as propriedades de filmes de $\alpha-Si_{1-x}C_x:H$ crescidos por PECVD a partir de uma mistura de silano e metano, desde que essa deposição fosse realizada dentro do regime de baixa densidade de potência de rf, e mais especificamente, dentro das condições de *plasma faminto por silano* (“*silane starving plasma*”)^{38,41}.

Quando os filmes são crescidos dentro dessas condições de deposição específicas, conseguimos filmes com conteúdo de carbono de até 0,7³⁸ com o respectivo aumento do *gap* óptico do material, que chega a atingir valores próximos de ~ 4 eV^{38,39}. Temos também uma baixa densidade de poros, com tamanhos da ordem de nanômetros⁴²⁻⁴⁵, e a presença de uma alta densidade de ligações Si-C, causada por uma tendência à ordem química^{39,46} no material.

Estas condições de deposição aparentemente favorecem a formação de ligações Si-C, e também ligações C-C sp^3 para conteúdos de carbono acima da estequiometria, o que explicaria o respectivo aumento do *gap* óptico para altas concentrações de carbono.

II.1.2.1 – A Mistura Gasosa de Silano, Metano e Hidrogênio

Sabe-se que a probabilidade de dissociação por impacto eletrônico é maior que a de ionização para as moléculas de silano e metano, e seus respectivos produtos de decomposição primária são os radicais neutros SiH_2 , SiH_3 , CH_3 e CH_2 , enquanto que espécies como SiH , CH , Si , e C também são formadas, mas com diferença de pelo menos uma ordem de grandeza em proporção³.

Admite-se que a densidade de potência de rf (potência total de rf fornecida aos eletrodos dividida pela área destes) e a pressão na câmara durante o processo de deposição governam as reações químicas no plasma e, portanto, a cinética de deposição.

Atualmente aceita-se a existência de dois regimes de densidade de potência de rf diferentes, válidos para uma mistura gasosa de metano (CH_4) e silano (SiH_4): os regimes de alta e baixa densidade de potência de rf.

É importante enfatizar que esses dois regimes de densidade de potência de rf podem ser obtidos apenas para uma mistura gasosa de silano e metano, pois enquanto o silano é mais facilmente decomposto que o metano, o mesmo não é verdade para os demais hidrocarbonetos, que são decompostos tão facilmente quanto o silano.

Dizemos então, que a deposição é feita no ***regime de alta densidade de potência de rf*** quando a densidade de potência utilizada durante a deposição é suficientemente alta para ativar tanto a quebra do silano quanto a do metano, por colisões elétron-molécula, que se decompõem independentemente um do outro.

Por outro lado, dizemos que a deposição é feita no ***regime de baixa densidade de potência de rf*** quando a densidade de potência é baixa o

suficiente para que praticamente não exista deposição de filme a partir do metano puro, mas seja ainda suficientemente alta para promover a quebra do silano.

Neste último regime, para um mesmo fluxo de silano, a taxa de deposição é independente da composição da fase gasosa num grande intervalo de concentrações de metano, mas diminui enormemente para altas concentrações do mesmo, dizemos então que estamos dentro das condições de *plasma faminto por silano* (Figura 2.2).

Logo, a utilização de uma mistura gasosa de silano e metano é um parâmetro necessário para a obtenção das condições de plasma faminto por silano, que são possíveis apenas no regime de baixa densidade de potência de rf.

Podemos também dizer que a deposição ocorre no regime de plasma faminto por silano se os radicais de silana têm probabilidade muito maior de reagirem com moléculas de metano do que com moléculas ou radicais de silana.

Isto ocorre não somente para altos fluxos de metano, mas também para um menor fluxo de silano e/ou pressão na câmara de deposição, justamente porque, assim, conseguimos diminuir a densidade de moléculas/radicais de silana bem como seu tempo de permanência na câmara de deposição, diminuindo a probabilidade de um possível encontro, e portanto, diminuindo o número de reações entre eles.

Seguindo este raciocínio, utilizamos nesse trabalho baixos fluxos de silano, sempre menores que 4 sccm (centímetros cúbicos padrão nas CNTP, “*standard cubic centimeters per minute*” ou sccm) durante as deposições, bem como a mínima pressão possível durante o processo de deposição, e

concentrações de metano de, no mínimo, 90 %. As condições de deposição nas quais foram realizadas as deposições dos filmes serão detalhadas mais adiante.

Apesar do grande número de artigos publicados sobre deposição e caracterização do material de interesse desta tese, não se tem, até os dias de hoje, um conhecimento completo sobre as reações químicas envolvidas no processo de deposição.

Fig. 2.2 – Taxa de deposição em função da concentração de metano na mistura gasosa durante o processo de deposição.

Existem estudos realizados no regime de alta densidade de potência de rf, conforme listados na referência [3], mas estudos similares precisam ser realizados no regime de baixa densidade de potência de rf e, especificamente, no regime de plasma faminto por silano, dentro dos quais as

reações químicas são completamente diferentes, já que a deposição no regime de baixa densidade de potência inibe a formação de radicais de metano.

A consequência disso é que o carbono se incorpora no filme unicamente por reações químicas induzidas pelos radicais de silano com moléculas de metano, uma vez que praticamente não ocorre deposição a partir do metano puro, o que favorece a formação de ligações Si-C no material. Em outras palavras, os radicais de silana agem como catalizadores das reações com metano dentro do plasma.

Se utilizamos uma mistura gasosa diferente, podemos favorecer a incorporação de ligações químicas não desejáveis na fase sólida, já que um dos objetivos deste trabalho é a obtenção de um material que possua a maior quantidade possível de ligações Si-C. Por exemplo, utilizando a disilana (Si_2H_6) ou qualquer outro hidrocarboneto diferente do metano, estaríamos favorecendo a incorporação de ligações silício-silício ou carbono-carbono na fase sólida, o que diminuiria a densidade de ligações Si-C no material para altos ou baixos conteúdos de carbono, respectivamente.

Como veremos no decorrer deste trabalho, a adição de gás hidrogênio à mistura gasosa é também responsável por uma grande melhora das propriedades estruturais do material, devido ao processo de corrosão química (“*chemical etching*”) ao qual é submetida a superfície em crescimento.

Esta técnica é largamente utilizada na obtenção de silício hidrogenado nanocristalino, com tamanhos de grão de até 400 Å⁴⁹⁻⁵¹, por PECVD, e também de filmes de $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ mencionados como de alta qualidade, crescidos não somente por PECVD⁵², mas também por outras técnicas de deposição^{9,60}.

A competição entre os processos de corrosão e deposição elimina uma grande parte das ligações C-H_n e Si-H do filme^{53,54}, diminuindo a quantidade de hidrogênio ligado e, portanto, favorecendo uma melhor coordenação entre átomos de silício e carbono, possibilitando a deposição de filmes mais densos, homogêneos, e com menor quantidade de poros ou pequenos espalhadores, como veremos neste trabalho.

II.2 - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A técnica de *espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier*⁶¹⁻⁶³ (“*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*” ou FTIR) é utilizada no estudo, caracterização e determinação da quantidade, relativa ou absoluta, de cada uma das diferentes ligações químicas presentes nas amostras.

Para abordarmos alguns dos conceitos fundamentais desta técnica, partimos do princípio de que a energia de uma molécula consiste da soma de sua energia rotacional, vibracional e eletrônica (no caso de um sólido não há necessidade de considerarmos a energia puramente rotacional). Por outro lado, enquanto transições entre níveis de energia eletrônicos são responsáveis pela absorção ou emissão na região do visível ou ultravioleta, as vibrações moleculares são responsáveis por bandas de absorção na região do infravermelho.

A região do infravermelho no espectro eletromagnético é definida, aproximadamente, entre $3,8 \times 10^{14}$ Hz e $3,0 \times 10^{11}$ Hz, sendo que em geral utilizamos o *número de onda*, k , e não a frequência (ν), energia ($h\nu$) ou comprimento de onda (λ), para especificar a radiação utilizada, onde

$$k = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad [2.01]$$

é em geral expresso em cm^{-1} , e indica o número de períodos da onda incidente contidos em 1 cm (na equação acima, c é a velocidade da luz).

II.2.1 - Modos Normais de Vibração

Para descrevermos precisamente a posição de todos os átomos de uma molécula, necessitamos de três coordenadas para cada núcleo, ou seja, para uma molécula de n átomos, precisaremos de $3n$ coordenadas. Dizemos então que a molécula tem $3n$ graus de liberdade.

Temos que três destes graus de liberdade descrevem o movimento translacional de toda a molécula, que pode ser completamente caracterizado pelas coordenadas do centro de massa. Similarmente, no caso de uma molécula não-linear (uma molécula é dita linear se uma única reta pode cruzar a posição de equilíbrio de todos os seus átomos), outras três são necessárias para descrever o movimento rotacional da molécula. Restam então $3n-6$ graus de liberdade ($3n-5$ para uma molécula linear), que devem descrever movimentos dos núcleos com relação aos demais, sendo chamados de modos normais de vibração.

Um modo normal de vibração é uma oscilação coletiva e sincronizada de átomos ou grupos de átomos de uma molécula ou sólido, que pode ser excitada sem que nenhum outro modo normal seja também excitado. No caso de uma molécula ou sólido harmônico, todo movimento pode ser exatamente representado por uma superposição de modos normais.

II.2.1.1 - Classificação dos Modos Normais de Vibração

Com o propósito de identificar os vários tipos diferentes de modos normais de vibração, uma das classificações sugeridas foi a de vibrações de valência, ou que ocorrem na direção da ligação química (“*stretching*”), e de

deformação (“*bending*” pura, “*wagging*”, “*scissoring*”, “*twisting*” ou “*rocking*”), perpendiculares às ligações químicas. Dos $3n-6$ modos vibracionais apresentados por uma molécula não linear de n átomos, $n-1$ são de valência e $2n-5$ de deformação.

Uma outra classificação complementar é ainda conveniente quando a molécula possui centro de simetria: se o modo vibracional não altera qualquer das características de simetria da molécula, ele é dito simétrico, e se o contrário ocorre, ele é dito assimétrico. Alguns dos modos vibracionais de átomos de hidrogênio ligados à silício ou carbono são exemplificados na figura 2.3.

II.2.2 - Absorção e Mudança no Momento de Dipolo Elétrico

Quando a frequência da radiação incidente na amostra se aproxima de uma das frequências naturais de vibração da rede (modos vibracionais), pode ocorrer absorção de energia (fótons), e conseqüentemente o aumento da energia vibracional do sólido, relacionado a um modo normal de vibração específico.

Enquanto a frequência de absorção depende das frequências naturais de vibração da rede, a intensidade da absorção depende especificamente da eficiência com a qual a onda eletromagnética incidente pode ser absorvida pelo material, ou seja, da capacidade de cada modo normal de vibração para absorver um fóton de uma determinada energia. Essa capacidade é representada pela mudança no momento de dipolo elétrico das ligações, que ocorre em função das vibrações da rede.

Figura 2.3 - Representação de modos normais de vibração $X-H_n$ ($X = Si, C$)⁴⁸.

Em casos complexos podemos pensar em “centros de carga”, um de elétrons e outro de prótons, onde as cargas negativas e positivas estariam concentradas. O conceito de centro de carga é similar ao conceito de centro de massa, onde consideramos, para efeito de cálculos, que toda as cargas positivas e negativas do objeto estão ali concentradas. O momento de dipolo é

definido como o produto entre o módulo da carga contida num dos centros (positivo e negativo) e o vetor distância entre eles.

Como o comprimento de onda da radiação infravermelha é muito maior que a dimensão da maioria das moléculas existentes, podemos considerar o campo elétrico de um fóton numa determinada localidade da rede como sendo uniforme. Esse campo elétrico atua induzindo e remarcando momentos de dipolo elétricos da rede, tentando fazê-los vibrar com uma frequência igual à sua. Todavia isso é possível apenas se sua energia é aproximadamente a mesma de um dos modos vibracionais presentes na rede.

Neste caso, quanto maior a variação do momento de dipolo elétrico induzida pela onda eletromagnética, mais facilmente esta vibração pode ser ativada, e maior será a intensidade deste modo vibracional.

No caso de uma molécula diatômica com dois átomos iguais, o sinal devido ao modo vibracional da molécula é fraco, pois o momento de dipolo elétrico induzido pela onda eletromagnética é pequeno para promover uma maior interação com a molécula. Este é em geral o caso para ligações atômicas entre átomos iguais. Todavia, é possível detectar mais facilmente um modo vibracional entre átomos idênticos quando temos uma rede distorcida, o que facilita a indução de dipolos elétricos devidos à desordem da rede.

II.2.3 - O Espectrômetro

Existem dois tipos de espectrômetros de absorção de infravermelho, os que separam os comprimentos de onda da radiação por dispersão e os que se utilizam do fenômeno de interferência. A última técnica requer o uso de transformada de Fourier para a obtenção do espectro, e é

conhecida por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, FTIR.

Aparelhos de FTIR apresentam duas vantagens importantes quando comparados aos equipamentos por dispersão, sendo largamente utilizados hoje em dia: maior intensidade e maior razão sinal-ruído.

A técnica de FTIR é baseada no interferômetro de Michelson, como exemplificado na figura 2.4. Ali, a radiação proveniente de uma fonte passa através de um espelho semitransparente aos raios infravermelhos (“*beamsplitter*”), que transmite metade do feixe a um espelho móvel (“*Interferometer*”) e reflete a outra metade a um espelho fixo. Esses dois feixes são então recombinados construtivamente ou destrutivamente, dependendo da posição do espelho móvel. A amostra é então colocada no caminho do feixe, que é depois detectado e analisado.

Para uma radiação monocromática, a amplitude do sinal no detector é uma função co-seno da posição do espelho, devido à interferência causada pela diferença na distância percorrida por cada um dos dois feixes, enquanto que, para um espectro contínuo de radiação, a amplitude é uma integral de todas as interferências (construtivas ou destrutivas) de cada comprimento de onda interagindo com todo o espectro. Isto resulta num interferograma da intensidade obtida pelo detector como função da posição do espelho, dado por

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu) \cos(2\pi x \nu) d\nu, \quad [2.02]$$

cuja transformada inversa de Fourier, calculada por um computador, é o espectro de infravermelho:

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi x \nu) dx. \quad [2.03]$$

Fig. 2.4 - Diagrama esquemático de um equipamento FTIR⁶⁴, onde destacamos principalmente a fonte de radiação infravermelha (*“IR source”*), um espelho móvel (*“interferometer”*), um separador de feixe (*“beamsplitter”*), o detector, e a amostra (*“Sample”*).

II.3 – Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo

A descrição do processo de Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (“*Small Angle X-Ray Scattering*” ou SAXS) que será feita a seguir baseou-se nas referências de número [65] a [69].

Seguindo o formalismo considerado na referência [65], vemos que para cada elétron, difuso numa nuvem de carga negativa caracterizada por uma densidade normalizada ρ , tal que

$$\int \rho \, dV = 1,$$

o *fator de espalhamento eletrônico*, expresso em unidades eletrônicas, é dado por

$$f_e = \int e^{(2\pi i / \lambda)(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r}} \rho dV. \quad [2.04]$$

Aqui, os vetores $\mathbf{s}$ e $\mathbf{s}_0$ são vetores unitários que caracterizam a direção e sentido do feixe de raios X espalhado e incidente, respectivamente. Logo, o ângulo entre eles é justamente o ângulo de espalhamento (2θ). Considerando uma distribuição de carga eletrônica com simetria esférica, $\rho = \rho(r)$, e tomando a origem no centro do átomo, temos que (Fig. 2.5):

$$(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r} = 2 r \sin\theta \cos\phi$$

O vetor $(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)$ é usado para definir o *vetor de espalhamento* ($\mathbf{q}$) dado pela equação 2.05. Uma vez que os vetores $\mathbf{s}$ e $\mathbf{s}_0$ são unitários, e o ângulo entre eles é justamente o ângulo de espalhamento (2θ), temos que o *módulo do vetor de espalhamento* (q) é dado pela equação 2.06.

$$\mathbf{q} = \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \quad [2.05]$$

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad [2.06]$$

Desta forma, podemos reescrever a integral estendida a todo o espaço, fazendo com que a equação 2.04 se transforme em

Fig. 2.5 – Relação entre $\mathbf{s}-\mathbf{s}_0$ e $\mathbf{r}$ para um objeto espalhador centrado em O .

$$f_e = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin qr}{qr} dr .$$

Para um átomo contendo n elétrons, temos que

$$f = \sum_n f_{en} = \sum_n \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_n(r) \frac{\sin qr}{qr} dr , \quad [2.07]$$

onde f é o *fator de espalhamento atômico*. Tomando Z como o número de elétrons existentes no átomo, chegamos a

$$Z = \sum_n \int \rho_n(\mathbf{r}) dV$$

que no caso de uma distribuição de densidade eletrônica com simetria esférica, torna-se

$$Z = \sum_n \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_n(r) dr .$$

Vemos, portanto, que f se aproxima de Z para pequenos valores de θ , ou seja, para $q \rightarrow 0$.

II.3.1 - Espalhamento devido a partículas isoladas

Apesar das equações acima terem sido deduzidas para espalhamentos atômicos, elas também podem ser utilizadas no cálculo da amplitude de espalhamento de qualquer objeto espalhador. A intensidade espalhada é sempre proporcional ao quadrado do módulo da amplitude de espalhamento (do fator de espalhamento atômico), desde que os espalhadores estejam isolados, de forma que não haja efeitos de interferência.

O espalhamento de raios X é sensível às inhomogeneidades na densidade eletrônica de um material. A intensidade espalhada é descrita como se tivesse sua origem em “partículas” ou “objetos espalhadores” imersos numa matriz de densidade eletrônica diferente. Esses objetos podem ser caracterizados a partir da curva de espalhamento, a qual contém informação sobre sua forma e tamanho.

Podemos, portanto, calcular a amplitude de espalhamento de um sistema composto de duas fases (partícula-matriz ou poro-matriz utilizando a equação 2.04:

$$A(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad [2.08]$$

Como a intensidade espalhada é proporcional ao quadrado do módulo da amplitude de espalhamento, temos que:

$$I(\mathbf{q}) = A(\mathbf{q})A(\mathbf{q})^* = \int_{V_1} d\mathbf{r}_1 \int_{V_0} d\mathbf{r}_0 \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_0)e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_0)}.$$

Escolhendo variáveis apropriadas, através de uma substituição onde $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0$, obtemos então

$$I(\mathbf{q}) = V \iiint_V p(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

onde

$$p(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \iiint \rho(\mathbf{r}_0)\rho(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}) d\mathbf{r}_0 = \langle \rho(\mathbf{r}_0)\rho(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}) \rangle$$

é a *função de auto-correlação*. Esta função expressa a correlação entre as densidades medidas em quaisquer dois pontos separados por um vetor $\mathbf{r}$, sendo a média tomada sobre todo o volume irradiado V .

Para um sistema formado por duas fases (matriz e partícula) de densidades eletrônicas diferentes e que possuam uma interface bem definida, de forma que a densidade média da amostra seja dada por $\langle \rho \rangle = \rho_1 \varphi_1 + \rho_2 \varphi_2$ e $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$, onde ρ_1 , φ_1 , ρ_2 e φ_2 são respectivamente a densidade eletrônica e a fração em volume dos meios 1 e 2, é possível mostrar que existe uma relação entre a intensidade espalhada e os parâmetros que definem o sistema:

$$2\pi^2 \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 = \frac{1}{V} \int_0^\infty q^2 I(q) dq = \frac{Q}{V} \quad [2.09]$$

A quantidade Q , dada pela integral na equação 2.09, é chamada de *invariante*, pois é independente dos detalhes da estrutura, ou seja, seu valor será o mesmo para sistemas bifásicos diferentes, desde que estes possuam os mesmos valores de $\Delta\rho$ ($\rho_1 - \rho_2$), φ_1 e φ_2 .

Note que se o contraste de densidade eletrônica $\Delta\rho$ é conhecido, o invariante nos dá uma idéia do volume total dos espalhadores da amostra. Para

um sistema que contenha uma baixa concentração de partículas isoladas (ou seja, $\phi \rightarrow 0$), a equação 2.09 torna-se

$$\frac{1}{V} \int q^2 I(q) dq = 2\pi^2 \phi (\Delta\rho)^2 \quad [2.10]$$

Neste caso, o invariante nos dá diretamente o volume total ϕV das partículas espalhadoras no volume irradiado V .

Da equação acima, vemos que se não há espalhadores ($\phi = 0$ ou $\Delta\rho = 0$) também não há espalhamento, uma vez que a intensidade espalhada (módulo da amplitude de espalhamento ao quadrado) não pode ter valores negativos e, portanto, para que a integral da equação 2.10 seja nula, a intensidade espalhada deve, obrigatoriamente, ser nula para todo q .

A determinação precisa do invariante (Q) requer dados numa faixa adequada de valores de q no espaço recíproco, que corresponda a todas distâncias que caracterizem estruturalmente a amostra no espaço real. A precisão experimental pode algumas vezes ser um problema sério, particularmente para grandes valores de q , onde a intensidade espalhada é normalmente baixa.

É importante lembrar que estes conceitos relativos a sistemas de duas fases são válidos mesmo que o espalhamento não seja originado por partículas de forma definida.

II.3.2 - O Limite de Porod

No caso de querermos obter correlações entre distâncias muito menores que os tamanhos típicos internos à amostra (tamanho ou distância,

que chamaremos de L), precisamos ter acesso à intensidade espalhada para grandes valores de q ($q \gg L^{-1}$).

Cálculos exatos mostram que essa região contém informações sobre as características da interface que separa os dois meios, e que a razão entre a área de superfície e o volume total das partículas (S/V) está relacionada à intensidade espalhada pela seguinte relação⁶⁸:

$$\frac{S}{V} = \frac{1}{2\pi(\Delta\rho)^2 V} \lim_{q \rightarrow \infty} q^4 I(q)$$

Usando o invariante para eliminar constantes de escala, temos que

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi\phi_1\phi_2}{Q} \lim_{q \rightarrow \infty} q^4 I(q).$$

Esta lei, devida a Porod, é válida para valores de q relativos a tamanhos maiores que a ordem da espessura da interface entre objetos espalhadores e matriz. Podemos utilizar o limite de Porod para corrigir o fundo (“background”) difuso que pode estar presente nos espectros de SAXS, devido a flutuações nas fases individuais.

Caso exista este fundo, um gráfico de Iq^4 vs. q^4 não será constante para $q \rightarrow \infty$, apresentando uma dependência linear em função de q^4 , sendo que o coeficiente linear (I_{back}) é justamente o fundo a ser removido:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I_{tot} q^4 = \lim_{q \rightarrow \infty} (I + I_{back}) q^4 = Cte. + I_{back} q^4$$

II.3.3 - Sistemas Monodispersos e Polidispersos

A representação de uma amostra como sendo formada por “partículas” dispersas num meio uniforme (matriz) é muito útil na descrição de

medidas de SAXS, uma vez que heterogeneidades de densidades eletrônicas diferentes da matriz podem ser consideradas como “partículas”.

Se num sistema todas as partículas existentes são idênticas (em forma, tamanho e composição), dizemos que este é monodisperso. Já os sistemas nos quais existem partículas de formas, tamanhos e/ou composições diferentes são chamados de sistemas polidispersos.

Para um sistema de esferas isoladas de uma mesma densidade eletrônica e tamanhos diferentes, temos que a intensidade espalhada é dada pela integral do espalhamento devido a esferas de cada tamanho multiplicado pela sua quantidade relativa no sistema:

$$I(q) = \int_0^{\infty} \Phi^2(qR)N(R)dR, \quad [2.11]$$

onde

$$D(R) = \frac{4}{3}\pi R^3 N(R),$$

é a *função distribuição de volume de espalhadores*, e $N(R)$ é a *função distribuição de tamanhos dos espalhadores* (número relativo de partículas de raio R).

Para um sistema polidisperso isotrópico (partículas aleatoriamente orientadas) o espalhamento de raios X tem simetria esférica. Neste caso, é possível calcular a intensidade espalhada a partir de uma média da amplitude de espalhamento tomada em todas as direções:

$$\begin{aligned} \langle \Phi^2(q,R) \rangle &= i_0(q,R) \\ I(q) &= \int_0^{\infty} i_0(q,R)N(R)dR \end{aligned} \quad [2.12]$$

Desta forma vemos que para o caso de sistemas monodispersos, a curva de espalhamento carrega informações sobre os espalhadores individuais,

enquanto que para um sistema polidisperso a curva de espalhamento contém informações a respeito de todo o conjunto de espalhadores, a função $D(R)$ ou $N(R)$.

II.3.3.1 – Cálculo da função distribuição de volume, $D(R)$

No caso particular de um sistema polidisperso de partículas esféricas isoladas, a intensidade espalhada é dada pela equação 2.12, onde

$$\Phi(q, R) = 4\pi R^3 \Delta\rho \left[\frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right].$$

Em geral, o cálculo da função $D(R)$ não é simples, uma vez que é necessário calcular a transformada inversa da equação 2.11 para todo o perfil de espalhamento. A complexidade computacional dessa inversão é agravada ainda mais por fatores experimentais, visto que a intensidade espalhada é medida apenas em parte do espaço recíproco (espaço ~~de~~ q), e principalmente pela baixa intensidade espalhada para grandes valores de q .

Existem hoje vários pacotes computacionais específicos com o objetivo de realizar esses cálculos. Entre eles, os mais conhecidos são os programas de Glatter (ITR⁷⁰) e Svergun (GNOM⁷¹).

Nas análises realizadas no decorrer desta tese, as funções distribuição de volume de espalhadores foram calculadas utilizando-se o programa GNOM. A função $D(R)$ é encontrada pelo programa levando-se em conta critérios perceptuais escolhidos pelo usuário, de tal forma que a intensidade calculada, utilizando-se a equação 2.12, apresente o melhor acordo possível com os dados experimentais da intensidade espalhada corrigida, que

no nosso caso foram obtidos através da expressão 3.01, como ilustraremos mais adiante.

II.3.4 – Região de Guinier

André Guinier⁶⁸ mostrou que, para um sistema monodisperso de partículas esféricas, a intensidade espalhada na vizinhança do feixe direto (mais precisamente na região onde $qR_g < 1$) está diretamente relacionada ao raio de giro da partícula, R_g , segundo a aproximação conhecida como lei de Guinier:

$$I(q) \cong I_0 \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right) \quad [2.13]$$

Para um sistema monodisperso, onde a integral é sobre o volume da partícula, R_g é dado por:

$$R_g^2 = \frac{\int_V r^2 dq}{\int_V dq} = \frac{\int_V r^2 \rho(r) dV}{\int_V \rho(r) dV}$$

No caso específico de um sistema polidisperso de partículas esféricas não podemos nos referir ao raio de giro da partícula, mas sim ao raio de Guinier, que é na realidade uma média ponderada de todos os diferentes raios de giro existentes no sistema.

Se supormos que $n(r)$ é o número de elétrons por partícula e $R_g(r)$ é o raio de giro de uma partícula de raio r , presente em proporção $N(r)$ no meio em estudo, o raio de Guinier, R_G , é dado por:

$$R_G^2 = \frac{\int N(r) n(r)^2 R_g^2(r) dr}{\int N(r) n(r)^2 dr}$$

Da equação 2.13 temos que um gráfico de $\ln I(q)$ versus q^2 mostra-se linear se a lei de Guinier é válida, e R_G (ou R_g) é obtido da inclinação da reta. Para um sistema monodisperso de partículas esféricas

$$R_g^2 = \frac{3}{5} r^2,$$

onde r é o raio da partícula, enquanto que para um sistema polidisperso, também de partículas esféricas

$$R_G^2 = \frac{3}{5} \frac{\int N(r) r^8 dr}{\int N(r) r^6 dr}. \quad [2.14]$$

A aplicabilidade da lei de Guinier se sustenta sob algumas aproximações. Entre elas, a de que ela é válida apenas na região onde $qR_g < 1$ (requerendo coleta de dados em ângulos muito pequenos) e desde que não haja interação entre partículas (partículas isoladas). Esta última necessidade é muitas vezes difícil de ser satisfeita se a amostra não pode ser diluída e a intensidade extrapolada para concentração zero de partículas.

II.4 – Estrutura Fina de Absorção de Raios X

Para uma revisão da história, teoria e recentes desenvolvimentos da técnica de estrutura fina de absorção de raios X, sugerimos que os leitores se dirijam às referências [72] a [75].

O termo *espectroscopia de absorção de raios X* (“X-Ray Absorption Spectroscopy” ou XAS) refere-se à medida do coeficiente linear de absorção de raios X (μ) de um determinado material em função da energia do feixe incidente.

$$\mu_x = -\ln(I/I_0) \quad [2.15]$$

A medida clássica desse coeficiente é realizada em geometria de transmissão, de acordo com a figura 2.6, onde se mede a atenuação de um feixe de raios X incidente devido à absorção deste pelo material de interesse. Este fenômeno obedece à Lei de Beer-Lambert (Eq. 2.15).

Fig. 2.6 – Representação esquemática da medida do coeficiente linear de absorção de raios X por transmissão.

Se observamos um gráfico do coeficiente de absorção do material de interesse em função da energia do feixe de raios X incidente (Fig. 2.7), podemos notar alguns fatores gerais: (1) a diminuição da absorção de raios X com o aumento da energia, (2) a presença de degraus no coeficiente de absorção, chamados de bordas de absorção, relativos a um aumento abrupto da absorção de raios X para determinadas energias, e (3) a existência de uma estrutura oscilatória após as bordas de absorção.

Fig. 2.7 – Representação esquemática do coeficiente de absorção de raios X em função da energia.

A primeira das características gerais descritas acima é rapidamente entendida como uma menor absorção dos raios X para altas energias, enquanto que as posições de cada uma das bordas de absorção são assinaturas características de cada um dos elementos químicos presentes no material em estudo, relativas às energias necessárias para a excitação de elétrons das camadas mais internas, como também ilustrado na figura 2.7.

Quanto ao terceiro fator, as oscilações acima das bordas de absorção são devidas à interação dos fotoelétrons criados durante o processo de absorção com a estrutura de ordem local ao redor do átomo absorvedor, como explicaremos mais a diante. Podemos, com isso, utilizá-las para obter informações estruturais do material em estudo.

Nos referimos, em geral, a essas oscilações como *estrutura fina de absorção de raios X* (“X-Ray Absorption Fine Structure” ou XAFS), um termo utilizado na tentativa de unificar duas técnicas⁷⁶ que inicialmente receberam nomes diferentes, mas que são originadas pelo mesmo fenômeno: a primeira técnica, na qual analisamos a *estrutura próxima à borda de absorção de raios X* (“X-ray Absorption Near Edge Structure” ou XANES) e a segunda, onde analisamos a *estrutura fina estendida de absorção de raios X* (“Extended X-ray Absorption Fine Structure” ou EXAFS).

II.4.1 – Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios X, EXAFS.

Quando realizamos a análise de um determinado material por EXAFS, estamos estudando as oscilações do coeficiente de absorção de raios X acima de uma determinada borda de interesse (para energias maiores que a energia da borda). Estas oscilações podem estar presentes por até 1000 eV acima da borda, apresentando uma ordem de grandeza de alguns por cento, se comparada à intensidade da mesma.

Na figura 2.8, mostramos o espectro de absorção do β -SiC na borda de absorção K do Silício (1839 eV), detectado por rendimento eletrônico total que, como discutiremos mais adiante, é diretamente proporcional ao

coeficiente de absorção. Na detecção por transmissão o espectro é proporcional ao logaritmo de I/I_0 , como mostrado na equação 2.15.

Uma outra característica interessante propiciada pela técnica é que obtemos informações da estrutura de ordem local apenas em torno do elemento químico responsável pela borda utilizada, desde que não haja nenhuma outra borda de absorção na região de interesse do espectro, o que causaria uma sobreposição de sinais, inviabilizando a análise dos mesmos.

Fig. 2.8 – Espectro de EXAFS do Carbeto de Silício policristalino (β -SiC), obtido pela detecção do rendimento eletrônico total, na borda K do Si.

II.4.1.1 – Breve Histórico

Apesar de conhecido desde o início deste século, o fenômeno de EXAFS foi inicialmente explicado por Kronig^{77,78} na década de 30. Ele atribuiu

as oscilações às modificações do estado final do fotoelétron causada pelo cristal⁷⁷, ou no caso de moléculas gasosas, por átomos vizinhos ao átomo excitado⁷⁸. Durante algum tempo existiram dúvidas sobre qual das formulações teóricas seria a mais apropriada, uma levando-se em conta a ordem de longo alcance, formulada em termos de ondas de Bloch⁷⁷, e outra levando em conta apenas a ordem de curto alcance, em termos do espalhamento pelos átomos vizinhos⁷⁸⁻⁸⁰.

O interesse na técnica se renovou apenas no início dos anos 70, depois dos trabalhos de Sayers, Stern & Lytle (1971)⁸¹. Eles enfatizaram que o espectro de EXAFS poderia ser descrito por uma equação no espaço k (vetor de onda) e que esta poderia ser invertida, obtendo-se dessa forma as distâncias R_i entre o átomo central e seus vizinhos, o número de átomos e a largura de cada camada a partir de sua análise. Em particular, eles realizaram uma transformada de Fourier, no espaço k , do espectro de EXAFS de germânio amorfo e cristalino, mostrando que os picos na transformada de Fourier correspondiam às várias camadas atômicas.

Dois anos depois⁸², fez-se uma cuidadosa comparação entre as teorias levando-se em conta a ordem de curto e longo alcance, e concluiu-se que ambas eram idênticas, desde que os efeitos de amortecimento inelástico dos fotoelétrons, devido a interações destes com outros elétrons do material, fossem considerados.

II.4.1.2 – Formalismo Teórico

Quando se ilumina uma amostra com um feixe de raios X monocromático de energia variável (E), acima de uma das bordas de absorção desta (E_0), varia-se a energia cinética dos fotoelétrons criados, $E - E_0$, e

conseqüentemente seu momento linear ($\hbar k$), os quais, pelo teorema da conservação da energia são relacionados por $\hbar^2 k^2 / 2m = E - E_0$.

Para um átomo isolado a função de onda do estado final dos fotoelétrons consiste, quase que praticamente, de uma onda esférica proveniente do átomo absorvedor ou central, e o espectro apresenta apenas uma leve estrutura fina de caráter puramente atômico.

Todavia, se estamos estudando matéria condensada, as funções de onda do estado final dos fotoelétrons consistem de duas componentes: uma componente proveniente do átomo central, e uma outra componente gerada pelo espalhamento da primeira pelos átomos vizinhos. Essas duas componentes da função de onda do estado final interferem entre si, no átomo central, de forma construtiva ou destrutiva, dependendo da energia do fotoelétron e da distância relativa entre o átomo absorvedor e seus vizinhos.

Esta interferência modula a própria probabilidade de absorção do átomo central, dada pela regra de ouro de Fermi (Eq. 2.16), gerando oscilações periódicas com relação ao número de onda k em seu coeficiente de absorção. Vemos assim que realmente existe um interferograma da distribuição radial dos átomos vizinhos no coeficiente de absorção do átomo absorvedor.

$$\mu \propto \sum_f |\langle f | H | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\nu) \quad [2.16]$$

Nesta equação, H representa a hamiltoniana de interação elétron-fóton, $\hbar\nu$ é a energia do fóton incidente, E_f e E_i as energias do elétron nos estados final $\langle f |$ e inicial $| i \rangle$.

Experimentalmente, o sinal de EXAFS do espectro de absorção de raios X, $\chi(k)$, é dado pela razão entre a parte oscilatória do coeficiente de

absorção ($\mu - \mu_1$) normalizada por $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_0$, a diferença entre a absorção atômica de um átomo isolado (μ_1) e a extrapolação da região anterior à borda (“*pre-edge*”) para energias superiores a esta (μ_0). Como na equação 2.17.

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_1}{\Delta\mu} \quad [2.17]$$

Teoricamente, para excitações de elétrons de um nível eletrônico s (Bordas de absorção K e L1) num sistema que independe da orientação da amostra, e que tenha apenas pequenas variações nas distâncias de uma mesma camada atômica ($k^2 \sigma^2 \ll 1$), temos que

$$k\chi(k) = \sum_{i=1}^n S_O^2(k) \frac{N_i}{R_i^2} \exp\left(-2\sigma_i^2 k_i^2 - \frac{2R_i}{\lambda_i}\right) A_i(k, R_i, \pi) \sin[2kR_i + \Phi(k, R_i, \pi)] \quad [2.18]$$

onde o *módulo do vetor de onda do fotoelétron*, k , é definido por

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (h\nu - E_0 - \Delta E_{0i})} \quad [2.19]$$

Aqui, $h\nu$ é a energia do feixe de raios X incidente, E_0 é a energia da borda de absorção, e ΔE_{0i} é o desvio em energia do sinal de absorção referente a uma determinada camada atômica com relação ao padrão utilizado, causado por uma ligeira diferença entre a configuração química do padrão e da amostra estudada.

A equação 2.18 descreve a modificação da função de onda do fotoelétron na origem (átomo absorvedor ou central) devido ao

retroespalhamento (ou seja, espalhamento único) desta pelos N_i átomos vizinhos a uma distância R_i do átomo central, e que possuem um módulo da amplitude de espalhamento eletrônico dado por A_i .

Como consideramos aqui apenas espalhamentos únicos, a fase da onda eletrônica deve ser deslocada de $2kR_i$ pelos átomos da vizinhança, para que a onda eletrônica retorne ao átomo central. À esta, devemos também adicionar a função de fase total $\Phi(k, R, \pi)$, onde levamos em conta as mudanças de fase da onda devido às interações com o potencial do átomo absorvedor e pelo retroespalhamento devido à i -ésima camada de átomos vizinhos (grupo de átomos que estejam a uma mesma distância radial com relação ao átomo central).

Na equação 2.18 são considerados, também, os efeitos de uma possível desordem do material, tanto proveniente de vibrações térmicas quanto de uma provável desordem estrutural, como ocorre nos materiais amorfos.

Aqui, a desordem é interpretada como uma incerteza nas distâncias interatômicas esperadas, responsáveis por uma atenuação das oscilações do espectro de EXAFS, uma vez que os átomos não se encontram numa posição bem definida, mas sim distribuídos em torno de uma distância média ao redor do átomo central. Levando-se em conta uma aproximação harmônica, implementa-se este efeito pela adição de um termo gaussiano do tipo $\exp(-2\sigma^2 k^2)$, onde σ^2 , a variação quadrática média da distância com relação à distância interatômica esperada para a i -ésima camada, é conhecido como *fator de desordem*, ou *fator de Debye-Waller*.

Finalmente, os fotoelétrons podem ainda sofrer perdas de coerência devido às interações inelásticas com outros elétrons do material, acabando por não contribuírem no processo de interferência. Este efeito é simplesmente levado em conta por um termo de amortecimento, dado por

$\exp[-2R_i/\lambda_i(k)]$, sendo λ_i o livre caminho médio do fotoelétron. É o pequeno valor deste parâmetro na região de interesse (entre aproximadamente 5 e 20 Å para elétrons com energia de 50 a 1000 eV), que permite uma descrição do efeito de EXAFS levando-se em conta apenas a ordem de curto alcance, mesmo para sólidos cristalinos.

As diferenças entre a equação 2.18 e a equação descrita por Sayers *et al.* em seu trabalho pioneiro⁸¹, resumem-se em dois pontos: (1) uma dependência de R no módulo da amplitude de espalhamento eletrônico A_i e na fase total Φ , provenientes de uma melhoria do modelo de análise que considera a forma esférica das ondas eletrônicas, e não uma aproximação por ondas planas, e (2) a inclusão do termo S_0^2 , um fator de amplitude global.

O termo S_0^2 é proveniente da utilização de um cálculo mais preciso, utilizando-se uma teoria de muitos corpos, e é em geral utilizado como um fator de normalização ou de escala. Sua utilização é justificada, uma vez que após a criação de um buraco na camada s, os Z-1 elétrons restantes do átomo central sofrem os efeitos de um potencial diferente daquele do estado inicial, causando uma relaxação dos orbitais e, conseqüentemente, uma variação na amplitude do sinal de absorção.

Embora a equação 2.18 tenha sido obtida inicialmente considerando-se apenas os espalhamentos únicos provenientes das camadas atômicas ao redor do átomo absorvedor⁸¹, a mesma fórmula pode ser generalizada⁷⁶ para representar a contribuição de N_R espalhamentos múltiplos equivalentes com caminhos de comprimento 2R, onde o módulo da amplitude de espalhamento eletrônico A_i é substituído por uma amplitude de espalhamento efetiva (f_{eff}), de forma que a teoria completa, incluindo os termos de espalhamento múltiplo, pode ser analisada levando-se em conta a equação EXAFS padrão^{76,83} (Eq. 2.18). Todavia, se a análise dos espalhamentos

simples pode ser realizada levando-se em conta tanto padrões experimentais quanto teóricos, a análise dos caminhos de espalhamento múltiplo é possível somente levando-se em conta padrões teóricos, como os gerados pelo código FEFF^{83,84}.

O fenômeno de espalhamento está ilustrado na figura 2.9, onde a onda eletrônica inicial, gerada pelo átomo A após a absorção de um fóton (círculos pretos), é espalhada pelo átomo B (círculos vermelhos), (1) retornando à A, gerando o caminho de espalhamento único ABA, e (2) sendo espalhada em direção à C, gerando, por exemplo, um espalhamento múltiplo ABCA.

Fig. 2.9 – Representação do fenômeno de espalhamento de uma onda eletrônica proveniente do átomo A pelos átomos vizinhos B e C.

II.4.2 - Modos de Detecção

O método tradicional, como exposto anteriormente, se trata da detecção por transmissão, onde medimos diretamente a atenuação sofrida pelo feixe incidente depois que este atravessa a amostra. No entanto, esta técnica é preferencialmente utilizada na medida de amostras concentradas com bordas de absorção de mais alta energia, uma vez que as energias de até 3,5 keV, como as utilizadas neste trabalho, são fortemente absorvidas pelo meio em estudo, sendo portanto necessária a confecção de amostras muito finas e homogêneas para um estudo por transmissão, o que causa muitas vezes algumas dificuldades de preparação.

Todavia, existem vários outros fenômenos que podem ser utilizados para se medir o coeficiente de absorção de um determinado material, sendo que cada um propicia uma técnica de detecção diferente, como a detecção do *rendimento eletrônico total*, da *fluorescência* ou de *elétrons Auger*.

II.4.2.1 - Detecção do Rendimento Eletrônico Total

É a técnica em geral mais utilizada devido ao fato de não exigir uma preparação especial das amostras como, por exemplo, é necessário em medidas por transmissão. Com esta técnica detectamos todos os elétrons provenientes da amostra: elétrons Auger, fotoelétrons e também os elétrons espalhados inelasticamente (elétrons secundários).

Durante o processo de absorção de raios X, cada fóton X produz um fotoelétron de uma energia cinética igual à energia do fóton incidente menos a sua energia de ligação: processo (2) na figura 2.10. As lacunas geradas pelo processo inicial são preenchidas por elétrons de uma camada superior, o que acarreta a emissão de mais elétrons do átomo (por efeito Auger) ou de um fóton de fluorescência.

Assim, vemos que maior o coeficiente de absorção, maior o número de fotoelétrons primários criados, maior o número de elétrons Auger (e/ou fótons criados por fluorescência) e maior o número de elétrons secundários, aumentando o sinal obtido por rendimento eletrônico total e/ou fluorescência.

A principal consequência desse fato é que os sinais obtidos detectando-se o rendimento eletrônico total são diretamente proporcionais ao coeficiente de absorção do material, ao contrário da detecção por transmissão, onde o sinal é proporcional à exponencial do coeficiente de absorção (Eq. 2.15).

No caso de elementos de menor número atômico (Z aprox. ≤ 20), apenas uma pequena fração dos fotoelétrons e elétrons Auger conseguem escapar da amostra sem sofrerem espalhamentos inelásticos. Logo, o sinal obtido pela detecção do rendimento eletrônico total é dominado por elétrons secundários⁸⁵.

Uma outra informação é que, como a energia inicial dos fotoelétrons criados é menor que a energia inicial dos elétrons Auger e a seção de choque de espalhamento eletrônico inelástico aumenta com o aumento da energia cinética inicial, o sinal do rendimento total de elétrons é dominado por elétrons Auger inelasticamente espalhados^{85,86}.

Para baixas energias ($< 2 \text{ KeV}$) e elementos de maior número atômico (Au, Cu), temos que uma considerável fração (que varia entre 15 e 40 %) do rendimento eletrônico total é devido a elétrons primários⁸⁷.

O resultado final é a criação de um grande número de elétrons, essencialmente de muito baixa energia, que coletamos efetuando uma medida que chamamos de rendimento eletrônico total.

Esta medida pode ser realizada através de um multiplicador de elétrons (“*channeltron*”) ou medindo-se a corrente proveniente da amostra, através de um picoamperímetro ligado ao porta-amostra (condutor).

A espessura analisada pela detecção do rendimento eletrônico total da amostra depende fortemente do livre percurso médio inelástico dos elétrons na amostra. No caso específico do material estudado aqui (borda K do Si), a profundidade da amostra sensível à técnica de detecção é da ordem de $700 \text{ \AA}$ ⁸⁸.

É importante enfatizar que os elétrons (fotoelétrons) responsáveis pelo fenômeno de EXAFS não são os mesmos elétrons detectados por rendimento eletrônico total, em sua grande maioria formados por elétrons secundários. Mesmo os poucos fotoelétrons que escapam do material não contribuem para o fenômeno de EXAFS, visto que estes são elétrons “perdidos” (que não foram espalhados de volta ao átomo central) provenientes da superfície do material.

II.4.2.2 - Detecção por Fluorescência

Como visto no item anterior, o número de fótons emitidos por fluorescência também é diretamente proporcional ao número de buracos

criados nas camadas internas dos átomos absorvedores irradiados, ou seja, proporcional à absorção de raios X.

Uma vez que cada elemento absorvedor emite fótons, por fluorescência, de diferentes energias, é possível separar os fótons gerados por cada um dos diferentes elementos presentes na amostra, desde que o detector utilizado tenha uma resolução suficiente. Desta maneira podemos detectar apenas os fótons emitidos pelo elemento químico de interesse, ou separar os sinais provenientes de absorvedores diferentes.

Neste caso a técnica de detecção é sensível a uma espessura da ordem do micron⁸⁸, logo, espectros de absorção de raios X adquiridos através desta técnica de detecção são representativos do corpo (“*bulk*”) da amostra, e não apenas de uma região mais próxima à superfície, como no caso do rendimento eletrônico total.

A detecção por fluorescência de raios X é especialmente útil no caso de amostras muito diluídas, onde a absorção causada pelo meio é muito mais intensa que o sinal de EXAFS do elemento a ser estudado, presente em baixa quantidade.

Todavia, esta técnica não é útil no estudo de quantidades elevadas de um determinado elemento, uma vez que os detectores semicondutores são rapidamente saturados pelo número de contagens e, principalmente, pelo fenômeno de reabsorção dos fótons emitidos pelo material, que dificulta a análise dos dados. Além disso, a razão sinal/ruído para concentrações ligeiramente mais altas de um elemento não se compara à obtida por rendimento eletrônico total.

A figura 2.10 mostra um esquema do processo de emissão de um fóton por fluorescência. Neste processo, o fóton de raios X incidente (1) cria um par elétron/buraco, sendo que o fotoelétron é ejetado (2) e o buraco acaba

sendo preenchido por um elétron de uma camada superior (3). Esta transição é acompanhada pela emissão de um fóton X (4) com energia igual à diferença de energia entre os níveis eletrônicos inicial e final do elétron ($h\nu' = -E_a + E_0$).

Fig. 2.10 – Descrição esquemática do processo de emissão de um fóton de fluorescência.

Capítulo III – Parte Experimental

De maneira a garantir a maior equivalência possível entre as amostras analisadas por cada uma das diferentes técnicas, os filmes foram crescidos simultaneamente sobre os vários substratos utilizados durante uma mesma deposição. Conseguimos, assim, garantir a maior coerência e confiabilidade possível na análise conjunta dos resultados.

A tabela III.1 relaciona os diferentes substratos utilizados durante o processo de deposição com as correspondentes técnicas de caracterização para as quais eles foram utilizados.

Tabela III.1 - substratos utilizados nas diferentes técnicas de caracterização.

Técnica	Substrato
FTIR	silício policristalino/monocristalino (100)
Identação	silício monocristalino (100)
SAXS	Kapton
Perfilometria	vidro comum/silício monocristalino (100)
Espectrofotometria	vidro comum/Corning 7059
RBS/FRS/XAFS	carbono liso (UDAC)

As concentrações atômicas de Si, C e O (contaminação) foram determinadas em filmes depositados sobre substratos de carbono amorfo (“*Ultra Dense Amorphous Carbon*”⁸⁹, UDAC), pela técnica de retroespalhamento de Rutherford (“*Rutherford Back-Scattering*” ou RBS) utilizando um feixe de He^{++} de 2,3 MeV, com ângulo de espalhamento de 170° . A técnica de espectrometria de recuo frontal (“*Forward Recoil Spectrometry*”⁹⁰ ou FRS) foi utilizada para a análise do conteúdo de hidrogênio em várias amostras, com um ângulo de inclinação da amostra de 75° e ângulo de detecção de 30° . Um absorvedor de Al de 7 μm de espessura foi adaptado para separar o hidrogênio proveniente do recuo das partículas de He^{++}

espalhadas. As análises foram realizadas na IBM, no Centro de Pesquisa de Almaden, em San Jose (CA, EUA), utilizando um acelerador tipo Pelletron de 3 MV, e no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) da Universidade de São Paulo (IFUSP).

As medidas de microscopia eletrônica por transmissão (“*Transmission Electron Microscopy*” ou TEM) foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica, LME, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, SP, utilizando um microscópio eletrônico por transmissão JEOL modelo JEM 3010 operando a 300 KV, de forma a complementar os experimentos de SAXS. Para estes experimentos, um filme estequiométrico de aproximadamente 200 Å de espessura foi especialmente depositado sobre um substrato natural de mica. Esse mesmo filme foi descolado do substrato em água tridestilada e então colocado sobre uma malha de cobre para a realização das medidas.

A dureza⁹¹ dos filmes de $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ foi determinada utilizando-se um *Nanoidenter II*s (Nanoinstruments Inc.), do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (UFPR), em Curitiba. Foram aplicadas seis diferentes cargas nos filmes depositados em substratos de silício monocristalino (100): 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 8,0 e 16,0 mN. A profundidade de contato variou de 24 nm a 230 nm. Como os filmes estudados apresentam espessuras entre 64 e 150 nm, o valor considerado da dureza foi obtido para uma profundidade de aproximadamente 30 nm.

Os experimentos de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) foram realizados em filmes depositados sobre folhas de Kapton de 25 µm de espessura, agrupadas num pacote com dez folhas, para se aumentar a quantidade de material espalhador. A intensidade espalhada pelo Kapton foi utilizada para a remoção do espalhamento parasítico.

Medidas em geometria de transmissão foram inicialmente realizadas com tubo de cobre convencional ($\lambda = 0,1542$ nm) e geometria de foco linha infinito (câmara Kratky), nas mesmas condições utilizadas anteriormente [44,48], sendo que o período de aquisição variou de 20 a 120 horas, de forma a obter um mínimo de 1000 contagens por canal sem correção pelo espalhamento parasítico.

Devido à baixa intensidade espalhada pelas amostras nesses experimentos, agravada pela instabilidade do sistema de detecção para medidas de longa duração, foi necessário a realização de experimentos com utilização de radiação síncrotron.

Estes últimos experimentos foram realizados em geometria de transmissão na linha de SAXS⁹² do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando geometria de foco ponto e detector sensível à posição. Foram realizadas varias aquisições de 15 minutos de duração para cada amostra, de forma a evitar instabilidades do sistema de detecção durante um experimento prolongado. O valor máximo do módulo do vetor de espalhamento (q) utilizado foi de $0,25 \text{ \AA}^{-1}$, com um comprimento de onda de $1,608 \text{ \AA}$.

Apesar de, qualitativamente, as medidas obtidas com gerador de ânodo rotatório e radiação síncrotron serem similares, estas últimas apresentaram maior razão sinal/ruído, e maior exatidão nas medidas de transmitância para cada amostra, possibilitando a aquisição do perfil de espalhamento com maior exatidão, tanto para pequenos quanto para grandes valores do modulo do vetor de espalhamento (q). Por estes motivos, discutiremos aqui somente os dados obtidos com radiação síncrotron.

As curvas de espalhamento não corrigidas (Kapton + filme) obtidas por meio de radiação síncrotron apresentaram uma taxa de contagem máxima em torno de 120 contagens por segundo (cps) para canais do detector

próximos ao *beam-stop* ($q \rightarrow 0$), e um mínimo de 0,3 cps para q igual a 0,25 Å⁻¹. Após a correção dos dados, os perfis de espalhamento das amostras mostraram uma taxa de contagem máxima de 27 cps para o canal utilizado mais próximo ao *beam-stop* ($q \sim 0,008$ Å⁻¹), sendo que a intensidade espalhada cai a zero para valores de q entre 0,06 e 0,16 Å⁻¹, dependendo da amostra analisada.

A intensidade espalhada pelas amostras foi corrigida pela absorção e espalhamento do substrato (Kapton) e também pela absorção do filme, utilizando a seguinte equação⁴³:

$$I(q) = \frac{I_{f+s}(q) - I_s(q) e^{-\mu_f t_f}}{P_o \cdot \mu_f t_f \cdot e^{-\mu_f t_f - \mu_s t_s}}. \quad [3.01]$$

Aqui, $I_{f+s}(q)$ é a intensidade espalhada pelo filme e substrato, $\mu_f t_f$ é o produto do coeficiente de absorção e espessura do filme, e $\mu_s t_s$ é o produto do coeficiente de absorção e espessura do substrato. O parâmetro $\mu_f t_f$ foi determinado utilizando-se a razão entre a intensidade do feixe direto absorvido pela amostra (filme + Kapton) e a intensidade do feixe direto absorvido pelo substrato (Kapton).

Depois de realizadas as devidas correções, determinou-se a contribuição do ruído de fundo (“*background*”) a partir do desvio positivo do gráfico de Iq^4 versus q^4 para $q \rightarrow \infty$, que foi então descontado. Essa contribuição foi a mesma para todas as amostras, sendo da ordem de 1/1000 do valor máximo da taxa de contagem obtida para $q \rightarrow 0$.

Após a remoção do ruído de fundo, foram calculadas as frações relativas de volume de partículas (η), mostradas na tabela IV.3, considerando-se a seguinte expressão (similar à equação 2.10):

$$\eta \propto \frac{1}{\Delta\rho^2} \int I(q) q^2 dq \quad [3.02]$$

Os gráficos de Guinier ($\ln(I)$ versus q^2)⁶⁸ das intensidades espalhadas não apresentaram apenas uma única região linear para $qR_g < 1$, mas sim uma variação contínua de sua inclinação, um conjunto de retas nessa região, o que é característico de sistemas polidispersos diluídos. Pela análise destes gráficos determinou-se os raios de Guinier para todas as amostras estudadas por SAXS. Os valores encontrados por este processo de análise são condizentes com os dados encontrados pelo programa GNOM através da função $D_V(R)$ pelo uso da equação 2.14.

No processo de análise dos dados, foi suposto que a intensidade espalhada era gerada por partículas esféricas isoladas. Neste caso, como visto no capítulo II, a amplitude do espalhamento é dada por

$$I(q) = \int N(R) |\phi(q, R)|^2 dR \quad [3.03]$$

onde

$$\phi(q, R) = 4\pi R^3 \Delta\rho \left[\frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]. \quad [3.04]$$

Aqui, $N(R)$ representa a função distribuição de tamanhos de partículas, $\Delta\rho$ é chamado de **contraste** (a diferença de densidade eletrônica existente entre as duas supostas fases do sistema: matriz e partícula) e R é o raio da partícula. A função distribuição de volume de espalhadores para cada amostra foi então calculada utilizando-se o programa GNOM⁷¹:

$$D_V(R) = \frac{4}{3} \pi R^3 N(R) \quad [3.05]$$

A função $D_V(R)$ é encontrada pelo programa levando-se em conta critérios perceptuais escolhidos pelo usuário, de tal forma que o perfil de

intensidade calculado, utilizando-se a equação 3.03, apresente o melhor acordo possível com os dados experimentais da intensidade espalhada corrigida, obtidos através da expressão 3.01.

Os critérios perceptuais utilizados para a obtenção das funções distribuição de volume, com o programa GNOM, são exibidos na tabela III.2. Maiores informações sobre o significado de cada um dos parâmetros, bem como uma pequena introdução ao processo de regularização utilizado pelo programa GNOM pode ser encontrado no apêndice A.2.

Tabela III.2 – Critérios perceptuais utilizados no programa GNOM para a obtenção das funções $D_V(R)$.

Parameter	DISCRP	OSCILL	STABIL	SYSDEV	POSITV	VALCEN
Weight	1.000	0.000	1.000	1.000	1.000	0.000
Sigma	0.150	0.500	0.300	0.060	0.050	0.120
Ideal	0.800	2.000	0.000	1.000	1.000	0.950

As ligações químicas existentes nos filmes foram analisadas por meio da técnica de espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) num espectrômetro BioRad FTS-40, pertencente ao LME/Poli/USP.

Para esta análise, as amostras foram depositadas sobre lâminas de silício policristalino ou monocristalino (100). Os filmes foram medidos em temperatura ambiente, sob atmosfera de nitrogênio, utilizando uma resolução de 8 cm^{-1} .

Para que seja possível a comparação entre os espectros de FTIR de várias amostras, é necessário que os mesmos sejam normalizados (divididos) pela sua respectiva espessura (medidas por um perfilômetro Dektak 3030, também pertencente ao LME/Poli/USP). Esta correção é necessária visto

que quanto maior a espessura do filme, maior o sinal devido a cada modo vibracional. Dessa forma, após a normalização, todas as variações presentes são unicamente de caráter composicional.

Os espectros também foram submetidos ao processo de correção da linha de base, que retira a interferência causada no espectro pela diferença existente entre os índices de refração da amostra e substrato, e também pela espessura da amostra.

Neste trabalho, como ilustraremos mais adiante, foram realizadas análises completas dos espectros de FTIR de todas as amostras, inclusive o ajuste do espectro por curvas gaussianas nas regiões em torno de 800 cm^{-1} (ligações Si-C) e 2100 cm^{-1} (ligações Si-H_n, n = 1, 2). Para a primeira região foi necessário a utilização de duas gaussianas, situadas aproximadamente em 780 e 1000 cm^{-1} , os dois principais picos identificados, enquanto que para a segunda região foi utilizado uma ou duas gaussianas, aproximadamente em 2090 e 2120 cm^{-1} . Este último pico em 2120 cm^{-1} estaria relacionado à presença de ligações Si-H₂, e não estava presente para todas as amostras.

Devemos ainda informar que não foi detectada a presença de um pico em torno de 640 cm^{-1} , devido a modos de deformação (“*bending*”) das vibrações Si-H_n, que era detectado em amostras depositadas anteriormente^{46,48}.

Estes dados foram relacionados com experimentos de RBS, FRS e EXAFS, possibilitando uma ampla correlação da evolução dos picos (ou bandas) em função de diferentes parâmetros composicionais ou estruturais.

As medidas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) foram realizadas na borda de absorção K do silício (1839 eV), na linha SA32 do anel SuperACO, do LURE (“*Laboratoire pour l’Utilisation du Rayonnement Électromagnétique*”), Orsay, França. O feixe incidente foi monocromatizado por um monocromador de duplo cristal, com dois

monocristais de InSb, e calibrado pela posição da borda de absorção de uma amostra de Si cristalino (ponto de inflexão da borda de absorção em 1839 eV), sendo a detecção realizada utilizando-se o modo de rendimento total de elétrons (*“total electron yield”*).

Estudos da estrutura fina estendida de absorção de raios X (EXAFS) foram realizados de 1800 a 2500 eV, utilizando-se um passo de 1 eV, enquanto que os experimentos de estrutura próxima à borda de absorção de Raios X (*“X-ray absorption near edge structure”*, XANES) foram realizados de 1830 a 1910 eV, utilizando-se um passo de 0,2 eV. Ambos os experimentos foram feitos em filmes depositados sobre substratos de carbono liso (*“Ultra Dense Amorphous Carbon”*⁸⁹, UDAC), os mesmos filmes utilizados nos experimentos de RBS.

Amostras de carbetto de silício policristalino (β -SiC), silício cristalino (*c*-Si) e dióxido de silício cristalino e amorfo (*c*-SiO₂ e *a*-SiO₂) foram medidas para serem utilizadas como compostos de referência, todavia a amostra de *a*-SiO₂ mostrou-se mais apropriada do que a cristalina no decorrer do trabalho, sendo então utilizada como referência para os ajustes aqui apresentados. A Tabela III.3 mostra as distâncias atômicas e números de coordenação para os primeiros e segundos vizinhos do silício em cada uma das amostras padrão⁴⁰.

Como o interesse primário na utilização da técnica de EXAFS neste trabalho é a caracterização da primeira esfera de coordenação do Si e, se possível, a determinação dos parâmetros estruturais de uma segunda esfera de coordenação do SiC (átomos de Si a 3,08 Å do átomo central), é suficiente a utilização de um processo de análise que leve em conta apenas a existência de espalhamentos únicos nos espectros analisados.

Isto se deve ao fato de que existem espalhamentos múltiplos para essas estruturas (ambas cúbicas de face centrada) somente para distâncias superiores à do espalhamento único da segunda esfera de coordenação, e mesmo assim, estes não devem apresentar intensidades suficientemente fortes que possibilitem seus respectivos estudos, uma vez que o material de interesse desta tese é amorfo.

O *software* “EXAFS pour le Mac”⁹³ foi então utilizado na análise dos dados, tomando a origem do vetor de onda no ponto de inflexão da borda de absorção de cada amostra, utilizando-se uma aproximação linear para a região anterior à borda de absorção (“*pre-edge*”) e um polinômio de quinto grau para a simulação da absorção atômica.

Para o cálculo da transformada de Fourier do sinal de EXAFS, o sinal de absorção foi normalizado pelo método de Heitler, atribuindo-se um peso k^2 ao sinal e fazendo uso de uma janela delimitadora (“*apodization window*”) gaussiana (do tipo Kaiser) entre aproximadamente 2,7 e 10,0 Å⁻¹ para as amostras “*as-grown*” e entre 2,7 e 8,0 para as amostras recozidas, utilizando o parâmetro τ constante e igual a 2,0 para todas as amostras. As figuras das transformadas de Fourier do espectro EXAFS apresentadas nesta tese foram todas calculadas numa mesma faixa, entre 2,7 e 10,0 Å⁻¹, tornando possível a comparação das medidas feitas antes e depois de cada recozimento.

O desvio em energia do sinal de absorção não foi considerado ($\Delta E_0 = 0$) num primeiro instante, mas foi variado nos estágios finais de cada ajuste, em geral não ultrapassando o valor de 1 eV, e melhorando apenas ligeiramente a qualidade das simulações. Por outro lado sua utilização como variável foi fundamental para ajustes com desvio ligeiramente acima de 1 eV, que aconteceram apenas em situações limites, para as amostras fortemente oxidadas, após tratamento térmico a 1000 °C.

Nos ajustes dos espectros de EXAFS realizados neste trabalho não foram obtidos valores maiores do que 2,6 eV para o deslocamento da borda de energia, o que indica uma mudança na posição da borda de 1841 eV (*a*-SiC) para aproximadamente 1844 eV, ou seja, uma mudança na posição da borda rumo à posição da borda do c-SiO₂ (1845 eV), decorrente da oxidação do material.

O número de coordenação total do silício foi fixado como sendo igual a 4,0, isto é, todos os átomos de silício foram considerados como tendo sua primeira esfera de coordenação totalmente preenchida por átomos de Si, C e H para amostras “*as-grown*”, e também por O para amostras recozidas a 600, 800 e 1000 °C.

Devemos ainda citar que foram feitos ajustes preliminares dos espectros de EXAFS nos quais os números de coordenação não estavam fixados, e que os resultados para a coordenação dos átomos de Si estiveram sempre dentro do erro de 10 % em torno de 4, o número de coordenação esperado.

A não consideração do O como primeiro vizinho do Si na simulação dos espectros de EXAFS das amostras “*as-grown*” é justificada devido à dificuldade experimental para a obtenção do número médio de coordenação do silício com átomos de oxigênio, causada na grande maioria das amostras pela baixa concentração de oxigênio ali presente. Assim sendo, desconsideramos a quantidade de ligações Si-O nas simulações dos espectros de EXAFS de todas as amostras “*as-grown*”.

A incerteza obtida com esta suposição é maior somente para as amostras depositadas utilizando-se uma potência de rf de 5 W, que apresentam um maior conteúdo de oxigênio (~ 11 at. %). De todas as amostras analisadas

durante o trabalho, o sinal de EXAFS dessas últimas são os de pior qualidade, provavelmente devido à presença de oxigênio no material.

Apesar disso, a quantidade de oxigênio presente nessas amostras seria responsável por não mais de 0,4 átomos de oxigênio ligados a cada silício. Isso se todos os átomos de oxigênio estivessem ligados somente a silício. Temos então que para as amostras depositadas utilizando-se uma potência de 5 W estaríamos, na pior das hipóteses, superestimando o número de ligações dos átomos de Si com átomos de C e Si em 10 %, ou seja, o erro experimental da técnica. Para as demais amostras, crescidas com potências superiores a 20 W, esse erro máximo varia entre 1 e 5 %, dependendo das condições de deposição.

Os ajustes dos sinais de EXAFS das amostras “*as-grown*” foram feitos em duas etapas. Primeiro, isolando apenas o sinal de EXAFS relativo à primeira esfera de coordenação (distâncias aparentes entre 1,12 e 2,39 Å, em cuja faixa se encontram as ligações químicas Si-C e Si-Si), através de um filtro no espaço direto (transformada inversa de Fourier da região selecionada), e então realizando os respectivos ajustes para esta esfera de coordenação.

Numa segunda etapa do processo, simulamos o sinal de EXAFS do filtro das duas primeiras esferas de coordenação, englobando as distâncias aparentes entre 1,12 e 3,08 Å (em cuja faixa se encontram as ligações Si-C, Si-Si e Si-C-Si). Aqui, mantivemos os dados obtidos para a primeira esfera de coordenação inicialmente fixos, e variamos apenas o número de coordenação e fator de Debye-Waller da segunda esfera de coordenação. Depois de encontrarmos um mínimo para a simulação, variamos em conjunto os parâmetros da primeira e da segunda esfera de coordenação, tomando os cuidados tradicionais, de maneira a refinar o resultado do ajuste.

Para as amostras recozidas termicamente, considerou-se as distâncias aparentes entre 0,65 e 3,08 Å (ligações Si-O, Si-C, Si-Si e Si-C-Si). O ponto de partida para o ajuste do espectro de EXAFS de cada amostra após cada etapa de recozimento foram os resultados obtidos para o ajuste do recozimento anterior, bem como os ajustes obtidos para as amostras “*as-grown*” foram utilizados como ponto de partida para a análise do primeiro recozimento.

Os padrões utilizados no ajuste de cada uma das diferentes camadas atômicas foram obtidos experimentalmente, das respectivas referências, a partir dos dados mostrados na Tabela III.3. Considerou-se o fator de Debye-Waller (DW) nulo para cada um dos padrões, logo, os fatores de Debye-Waller apresentados neste trabalho representam a variação com relação aos valores de cada um dos respectivos compostos utilizados como referência.

Tabela III.3 – Número de coordenação e distâncias de ligação dos primeiros e segundos vizinhos das amostras de referência.

Padrão	1ª esfera de coord.	2ª esfera de coord.
α -SiO ₂	1,61 Å (4 O)	-
β -SiC	1,89 Å (4 C)	3,08 Å (12 Si)
<i>c</i> -Si	2,35 Å (4 Si)	-

Nesta tese, os fluxos dos diferentes gases utilizados no processo de deposição serão dados em centímetros cúbicos por minuto em CNTP (“*standard cubic centimeter per minute*”, sccm). Durante cada processo de deposição foi utilizada a mínima pressão possível, ou seja, o menor tempo de permanência dos gases dentro da câmara de deposição. Assim sendo, a pressão de deposição depende diretamente do fluxo de cada um dos gases utilizados no decorrer do processo, tendo variado entre 20 e 200 mtorr.

O nome de cada amostra estará relacionado com suas respectivas condições de deposição. Os dois primeiros números à esquerda indicam o fluxo de silano utilizado (15 = 1,5 sccm e 36 = 3,6 sccm) enquanto que os dois números seguintes indicam a concentração de metano (em porcentagem, com relação ao fluxo total de metano e silano) existente na câmara durante o processo de deposição, sendo dada por

$$[\%CH_4] = 100 \frac{[CH_4]}{[SiH_4] + [CH_4]},$$

onde $[\%CH_4]$ é a concentração de metano em porcentagem, e $[SiH_4]$ e $[CH_4]$ os fluxos de silano e metano (em sccm), respectivamente, durante o processo de deposição.

A segunda parte do nome da amostra é constituída por dois números separados pela letra h. O primeiro desses números deve ser multiplicado por 50 para que obtenhamos o valor exato do fluxo de H_2 em sccm ($2h = 2 \times 50 \text{ sccm} = 100 \text{ sccm}$), enquanto o segundo indica a potência de rf utilizada (em Watts) na deposição.

Capítulo IV – Resultados

IV.1 – Condições de deposição *versus* propriedades dos filmes

A Tabela IV.1 exibe as respectivas espessuras e condições de deposição (fluxos de silano, metano e hidrogênio, além da potência de rf utilizada) de todas as amostras depositadas no decorrer deste trabalho com o intuito de se avaliar o impacto das diferentes potências de rf e fluxos de H₂ sobre suas propriedades.

Tabela IV.1 – Condições de deposição e espessuras dos filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$.

AMOSTRAS		SiH ₄ (sccm)	CH ₄ (sccm)	H ₂ ^a (sccm)	rf ^b (W)	Espessura (Å)
1	36902h5	3,6	32,4	100	5	762
2	36902h20	3,6	32,4	100	20	2697
3	36902h30	3,6	32,4	100	30	4382
4	36902h50	3,6	32,4	100	50	5350
5	15994h50	1,5	150	200	50	1491
6	36904h5	3,6	32,4	200	5	2200
7	36906h5	3,6	32,4	300	5	1300
8	36902h100	3,6	32,4	100	100	2200
9	36906h100	3,6	32,4	300	100	1640
10	36902h200	3,6	32,4	100	200	3180
11	36904h200	3,6	32,4	200	200	2090
12	36906h200	3,6	32,4	300	200	1900
13	15996h100	1,5	150	300	100	2643
14	15994h200	1,5	150	200	200	5350
15	15996h200	1,5	150	300	200	1200
16	15998h200	1,5	150	400	200	3000

^a no nome da amostra 1h = 50 sccm de fluxo de H₂, ou seja, 2h = 100 sccm de H₂, etc. .

^b o(s) último(s) dígito(s) no nome da amostra corresponde à potência de rf utilizada na deposição.

De maneira a verificar a reprodutibilidade dos resultados, algumas das diferentes deposições foram realizadas e analisadas mais de uma vez durante o período da tese. Podemos então garantir que a reprodutibilidade do

conteúdo atômico (x) de filmes distintos, crescidos utilizando-se as mesmas condições de deposição, medida por RBS, é de $\pm 0,02$.

Os dados de RBS e FRS estão listados na tabela IV.2. Levando-se em conta esses resultados, podemos dizer que as composições químicas das amostras 1 e 2 são praticamente similares, tanto quanto as do par de amostras 3 e 4. Todavia, como veremos no próximo capítulo, apesar da pequena diferença entre as composições químicas (aproximadamente 3 %), podemos dizer com toda certeza que as amostras 2 e 4 possuem um conteúdo de carbono (x) maior do que os apresentados pelas amostras 1 e 3, respectivamente.

Tabela IV.2 – Concentração (%) parcial dos átomos de Si, C e O, conteúdo atômico de H e conteúdo de carbono (x) dos filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$, obtidos por RBS e FRS.

AMOSTRA		Si	C	O	H (at. %)	x
1	36902h5	0,59	0,28	0,12	33	0,32
2	36902h20	0,59	0,32	0,09	33	0,35
3	36902h30	0,51	0,44	0,05	27	0,46
4	36902h50	0,49	0,47	0,04	26	0,49
5	15994h50	0,40	0,51	0,09	29	0,56
6	36904h5	0,60	0,29	0,11	20	0,32
7	36906h5	0,56	0,30	0,14	20	0,35
8	36902h100	0,41	0,56	0,03	-	0,58
9	36906h100	0,47	0,49	0,04	-	0,51
10	36902h200	0,36	0,62	0,02	-	0,63
11	36904h200	0,40	0,57	0,03	-	0,59
12	36906h200	0,42	0,55	0,03	-	0,57
13	15996h100	0,40	0,59	0,01	-	0,60
14	15994h200	0,33	0,66	0,01	-	0,67
15	15996h200	0,35	0,63	0,02	-	0,64
16	15998h200	0,38	0,58	0,04	-	0,60

Segundo os dados de RBS, podemos ainda observar que todas as amostras apresentam contaminação por oxigênio variando entre 1 e 11 at. % (de 1 a 14 % se consideramos apenas o conteúdo total de átomos de Si, C e O,

como na tabela IV.2), e as maiores contaminações acontecem para os filmes mais ricos em silício.

Todavia, não podemos atribuir uma maior contaminação por oxigênio dos filmes apenas ao seu maior conteúdo de silício, já que enquanto este varia de um fator 2 (de 0,30 a 0,60) o conteúdo de oxigênio varia de um fator 10 (de 0,01 a 0,14). Esta variação observada no conteúdo de oxigênio é mais condizente com a variação da taxa de deposição observada nos filmes depositados (de 3 a 30 Å/min), onde os filmes crescidos com mais baixa potência de rf e maior diluição em H₂ apresentam as menores taxas de deposição (e o maior conteúdo de silício, e também de oxigênio).

Isto nos leva a crer que o oxigênio seja incorporado durante o processo de deposição, e se deve principalmente a uma pequena falha na vedação da câmara, ou mesmo à contaminação da parede interna da câmara por oxigênio, o que é possível, visto que vários outros materiais (*a*-SiO:H e *a*-SiON:H) são depositados utilizando-se a mesma câmara.

A estequiometria ($x = 0,5$) foi conseguida apenas para dois filmes: 36902h50 e 36906h100 (amostras 4 e 9 na tabela IV.2). O conteúdo de hidrogênio dos filmes variou de 20 a 33 at. %, ou seja, uma quantidade inferior à obtida em trabalhos anteriores^{46,48} (de 30 a 53 at. %) para amostras crescidas sem diluição da mistura gasosa em H₂ e utilizando-se 20 W de potência de rf.

As figuras 4.1 e 4.2 comparam os espectros de FTIR de alguns dos filmes depositados com fluxo de 3,6 sccm (amostras 3690). Na figura 4.1 a influência da potência de rf nas ligações químicas do material pode ser observada para uma série de amostras 3690, depositada utilizando-se um fluxo de 100 sccm de H₂. Na figura 4.2 o efeito do aumento da diluição em H₂ é exibido para amostras 3690 depositadas aplicando-se 200 W de potência de rf.

Fig. 4.1 – Série de variação de potência para as amostras 3690 (100 sccm de H₂).

Podemos observar um pico/ombro em 1000 cm⁻¹ nos espectros de FTIR de todas as amostras. Este pico pode ser associado⁴ tanto às ligações Si-O, C-O⁹⁴ quanto Si-CH_n (n = 1,2). Especificamente neste caso, associamos este pico à presença de ligações de Si ou C com O, pois ele está presente em amostras que apresentam uma baixa quantidade de ligações C-H_n (2900 cm⁻¹) e em amostras nas quais o modo *bending* de ligações Si-CH₃ (1250 cm⁻¹) é praticamente ausente. Temos também que este pico/ombro é aparentemente mais intenso nas amostras mais ricas em oxigênio, como vemos na figura 4.1.

A tabela IV.3 resume os dados obtidos pela técnica de FTIR realizando-se uma deconvolução da região do espectro em torno de 800 cm⁻¹, a faixa do espectro onde encontramos o pico referente às ligações Si-C, por componentes gaussianas.

Fig. 4.2 – Série de variação de fluxo de H₂ das amostras 3690 (200 W).

Partindo de uma baixa concentração de carbono, podemos notar que a área abaixo do pico de absorção das ligações Si-C aumenta com o aumento da potência de rf aplicada, obtendo os maiores valores de sua área para filmes próximos à estequiometria ($x \approx 0,5$), e depois decrescendo.

Este comportamento pode ser facilmente compreendido, já que a área abaixo de cada um dos picos de FTIR depende da densidade de cada uma das ligações existentes no filme, e obviamente a densidade de ligações Si-C será máxima para um filme estequiométrico quimicamente ordenado. Isto pode ser facilmente comprovado se olharmos cada uma das tabelas mostradas na página 90, onde podemos visualizar (para as amostras utilizadas durante os recozimentos) o aumento da área do pico da ligação Si-C no espectro de FTIR para filmes que se aproximam da estequiometria.

Temos também que, para uma mesma concentração de carbono¹⁶, os filmes depositados no decorrer desta tese apresentam uma área do pico de

FTIR da ligação Si-C duas vezes superior às dos filmes estudados anteriormente^{46,48}, também crescidos dentro do regime de plasma faminto, mas com menor potência de rf e sem a utilização de hidrogênio no processo de deposição. Os filmes aqui apresentados também possuem uma dureza bem maior (o filme estequiométrico apresentou 33 GPa) do que a dos filmes estudados anteriormente¹⁶ (entre 13 e 17 GPa).

Tabela IV.3 – Área e posição do pico de *stretching* da ligação Si-C no espectro de FTIR para os filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, além da densidade relativa de espalhadores (η), obtida por SAXS.

Amostra		x	HWHM (cm^{-1})	Posição (cm^{-1})	Área (u.a.)	η (u.a.)
1	36902h5	0,32	87	767	1337	-
2	36902h20	0,35	86	769	1473	-
3	36902h30	0,46	97	773	1840	-
4	36902h50	0,49	99	776	1771	-
5	15994h50	0,56	87	778	805	-
6	36904h5	0,32	83	774	1546	0,23
7	36906h5	0,35	85	785	1909	0,46
8	36902h100	0,58	99	783	2159	0,47
9	36906h100	0,51	97	777	2551	0,20
10	36902h200	0,63	105	790	1741	0,37
11	36904h200	0,59	101	790	1653	-
12	36906h200	0,57	101	787	2311	-
13	15996h100	0,60	93	778	1323	0,24
14	15994h200	0,67	102	789	1230	-
15	15996h200	0,64	-	-	-	-
16	15998h200	0,60	95	781	1501	-

Além disso, os novos filmes apresentam uma baixa quantidade de ligações Si-H e C-H_n, sendo que a quantidade dessas últimas estão certamente próximas ao limite de detecção do equipamento para várias das amostras aqui estudadas.

A quantidade de átomos de hidrogênio ligados a carbono não foi determinada diretamente do espectro de FTIR devido à baixa intensidade da

banda referente às ligações C-H_n, em torno de 3000 cm⁻¹. A razão entre o conteúdo atômico total de átomos de H e C dos filmes ([H]/[C]) variou de 1,2 a 0,7 (C-H_n, Si-H e hidrogênio não ligado presente no filme).

Subtraindo a quantidade de H ligado a Si deste cálculo, que podemos obter a partir da banda em 2090 cm⁻¹, vemos que o número de átomos de H ligado a C mais a quantidade de hidrogênio não ligado por átomo de carbono decresce monotonicamente de 0,8 a 0,5 (para potências de até 50 W) com o aumento de ambas as variáveis de deposição, potência de rf e diluição em H₂.

Este resultado demonstra a baixa quantidade de ligações C-H_n, justificando o fraco sinal de FTIR obtido próximo a 3000 cm⁻¹, que em conjunto com uma maior área do pico de FTIR relativo às ligações Si-C, atestam mais uma vez a boa ordem estrutural do material obtido.

Os cálculos da quantidade de hidrogênio ligado a átomos de silício foram realizados utilizando-se o pico de *stretching* da ligação Si-H, em torno de 2090 cm⁻¹, assumindo-se uma matriz homogênea de *a*-SiC:H para os filmes aqui estudados, crescidos dentro do regime de plasma faminto. Este modelo, onde supomos que cada átomo de carbono (silício) está ligado a pelo menos um átomo de silício (carbono), foi anteriormente utilizado⁴⁶ levando-se em conta apenas dados de FTIR. No decorrer desta tese, através da análise dos dados de EXAFS, mostrados na tabela IV.4, comprovamos a validade desta hipótese.

O número de átomos de H ligados a Si por átomo de silício decresce ligeiramente com o aumento da potência de rf. Todavia, os dados de FTIR de todos os filmes depositados (potência de rf entre 5 e 200 W) revelam que o número de átomos de Si ligados a um átomo de H fica sempre entre 10 e 20 % do número total de átomos de silício, para as amostras 3690.

Esta foi a mesma faixa de valores obtida em filmes depositados sem diluição de hidrogênio e com potência de rf de 20 W⁴⁶, mas esse valor é muito menor para as amostras 1599, chegando a ser inferior a 5% para várias amostras.

A meia largura a meia altura do pico de Si-C (*“Half-Width at Half Maximum”*, ou HWHM) é uma assinatura da estrutura do material, já que um menor valor deste parâmetro indica um conjunto mais restrito de configurações de ligações químicas. Todavia, os dados de EXAFS mostram que as distâncias interatômicas variaram menos de 1% com as mudanças das condições de deposição, e os fatores de Debye-Waller das análises de EXAFS não parecem estar diretamente correlacionados às respectivas larguras dos picos de FTIR.

As amostras 1599 possuem um menor número de ligações Si-H por átomo de silício quando comparadas às amostras 3690, bem como um menor número de ligações C-H_n. Este resultado indica a formação de um meio onde podemos obter uma maior densidade de ligações entre átomos de Si e C. Dados obtidos anteriormente⁴⁸ também indicam que um menor fluxo de silano durante a deposição favorece uma melhor coordenação entre átomos de Si e C.

A figura 4.3 mostra os dados de FTIR relativos ao efeito da diluição em H₂ sobre filmes depositados com fluxo de silano de 1,5 sccm, ou seja, amostras 1599.

Podemos notar a existência de uma banda que aparece em torno de 1500 cm⁻¹ para estas amostras (1599). Esta banda é um indicativo da formação de ligações carbono-carbono (C-C) do tipo sp², devido à grande quantidade de carbono incorporado no filme, e está presente em muito maior quantidade nas amostras crescidas utilizando-se 200 W de potência de rf.

Temos também que a utilização de uma potência de 200 W favorece a incorporação de H ligado a C (C-H_n), como podemos notar

comparando-se as figuras 4.3 e 4.4 para as amostras 1599, e em menor escala para as amostras 3690 (onde existe uma menor concentração de metano na fase gasosa), como visto na figura 4.1.

Fig. 4.3 – Amostras 1599 4h200 e 1599 8h200.

Devemos enfatizar que técnica de FTIR é uma ferramenta muito útil para a análise estrutural e composicional das amostras. Sabe-se que a posição do pico de *stretching* relativo à ligação Si-C está relacionada ao conteúdo de carbono do filme, sendo portanto diretamente dependente dos parâmetros de deposição: quanto maior é o conteúdo de carbono, mais elevado é o valor da posição do pico. Temos, também, que 780 cm^{-1} é tido como a posição para filmes estequiométricos de $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$, e 800 cm^{-1} corresponde à posição do pico de para $\alpha\text{-SiC}$ recristalizado³.

Por outro lado, maior a área do pico de *stretching* do Si-C, e mais próximo da estequiometria está o material, devido à maior concentração de ligações entre átomos de Si e C.

Por exemplo, as amostras 14 (1599 4h200) e 16 (1599 8h200) têm aproximadamente o mesmo número de ligações Si-H_n e C-H_n, o que significa aproximadamente a mesma estrutura de ligação do hidrogênio. Temos portanto que as variações das amplitudes do pico de *stretching* da ligação Si-C para as duas amostras refletem somente diferenças estruturais referentes a diferentes conteúdos de carbono.

Assim, a maior área do pico da ligação Si-C e sua posição em torno de 780 cm⁻¹ para a amostra 16 ($x = 0,60$) mostra que esta é mais estequiométrica do que a amostra 1599 4h200 ($x = 0,67$), mais rica em carbono, em função da menor área do pico da ligação Si-C e de sua posição, 789 cm⁻¹, bem acima da posição obtida para a amostra 1599 8h200 (781 cm⁻¹).

Como um outro exemplo da utilização dos dados de FTIR, a figura 4.4 compara os espectros de amostras depositadas com a mesma potência de rf (100 W) e diluição em H₂ (300 sccm), mas com diferentes razões entre os fluxos de silano e metano, ou seja, as amostras denominadas 9 (3690 6h100) e 13 (1599 6h100) na tabela IV.1. Como a diferença entre as condições de deposição das duas amostras se encontram somente nos fluxos de silano e metano utilizados, esperamos claramente um maior conteúdo de carbono na amostra 13, depositada com uma maior concentração de metano na mistura gasosa.

Esse fato é comprovado pela menor área do pico da ligação Si-C, mostrando que a amostra 13 está longe da estequiometria. Todavia, vemos que esta amostra apresenta uma menor quantidade tanto de ligações Si-H quanto C-H_n do que a apresentada pela amostra estequiométrica (amostra 9).

Quanto às ligações Si-H, é claro que este fato se deve tanto a uma menor quantidade de silício (maior conteúdo de carbono) no material, quanto a uma menor quantidade de hidrogênio ligado a silício, uma vez que esta amostra foi depositada com menor fluxo de silano.

Fig. 4.4 – Amostras 1599 6h100 e 3690 6h100.

A figura 4.5 mostra a influência da potência de rf nos espectros de XANES de amostras 3690 depositadas com fluxo constante de H_2 (100 sccm). O gráfico mostra um deslocamento da borda de absorção das amostras rumo ao valor em energia da borda do β -SiC, assim como uma melhor definição da borda com o aumento da potência de rf aplicada. Por outro lado, o efeito da diluição em H_2 não é distinguível por XANES, dentro dos erros experimentais.

Fig. 4.5 – Espectros de XANES para a série de variação de potência de rf das amostras 3690.

A figura 4.6 apresenta as amplitudes das transformadas de Fourier (TF) dos espectros de EXAFS de todos os compostos cristalinos utilizados como modelo para as possíveis ligações químicas encontradas em nosso sistema (*a*-SiO₂, *c*-Si e β -SiC). As partes imaginárias de cada uma das TF's não são mostradas simultaneamente nesta mesma figura de forma a facilitar uma melhor visualização da mesma.

Devido a um fenômeno não corrigido de mudança de fase, as distâncias interatômicas aparentes para cada ligação química, na figura 4.6, são de cerca de 1,20 Å para a ligação Si-O, 1,50 Å para a Si-C, 2,00 Å para a Si-Si, e 2,60 Å para a ligação Si-C-Si (correspondente à segunda esfera de coordenação do carbetto de silício cristalino).

Fig. 4.6 – Amplitude da TF dos espectros de EXAFS dos compostos de referência.

Os ajustes dos espectros de EXAFS dos filmes de $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ foram realizados como exposto no capítulo anterior, sendo que as transformadas de Fourier obtidas para uma série de variação da potência de rf (amostras 3690) são mostradas na figura 4.7.

Conseguiu-se um bom acordo entre teoria e experimento e, a partir dos ajustes, obtivemos os números de coordenação do Si com átomos de C e Si, e também o número de átomos de Si na segunda esfera de coordenação da estrutura do carbetto de silício. Todavia, a alta desordem desta última camada e o valor máximo do módulo do vetor de onda utilizado ($10,0 \text{ \AA}^{-1}$) invalidam aproximações utilizadas na tentativa de se descrever o fenômeno de EXAFS. Logo, não podemos garantir, quantitativamente, os dados encontrados.

Fig. 4.7 – TF dos espectros de EXAFS para a série de variação de potência de rf das amostras 3690.

As distâncias interatômicas entre o átomo central e os átomos da primeira (ligações Si-C e Si-Si) e também da segunda esfera de coordenação (ligação Si-C-Si) não variaram, levando-se em conta os erros experimentais, sendo encontrados valores médios e respectivos erros de $1,90 \pm 0,02 \text{ Å}$, $2,35 \pm 0,02 \text{ Å}$ e $3,08 \pm 0,02 \text{ Å}$ para as ligações Si-C, Si-Si e Si-C-Si, respectivamente.

Assim, as distâncias interatômicas foram mantidas constantes, durante todo o processo de ajuste dos espectros de EXAFS, e iguais aos valores tabelados para os compostos de referência, independentemente da potência de rf ou diluição em H_2 utilizada.

Outro ponto é que o fator de Debye-Waller encontrado (entre 0,02 e 0,08 Å^2 para as ligações Si-C) está de acordo com resultados anteriores obtidos na literatura^{40,95}.

O número de coordenação total médio (Si ligado a Si, C, O e H) esperado para os átomos de Si nas amostras estudadas este trabalho é de 4,0.

O conteúdo de oxigênio nos filmes pode influenciar o resultado obtido para o fator de Debye-Waller somente nas amostras onde sua presença é superior a 5 %, ou seja, amostras 1 (3690 2h5), 2 (3690 2h20), 6 (3690 4h5), e 7 (3690 6h5). Nesse caso, os valores do fator de Debye-Waller destas amostras (entre 0,07 e 0,08 Å) podem estar superestimados, sendo na realidade da ordem de 0,06 Å, como encontrado para as amostras 3 (3690 2h30) e 4 (3690 2h50), ligeiramente ricas em Si, mas com menor contaminação por O.

Considerando os fatores de Debye-Waller nulos na simulação dos espectros de EXAFS, os ajustes decorrentes foram de péssima qualidade e o número de coordenação total do átomo de Si, entre 2,5 e 3,0, subestimado. Há evidências experimentais que esse número de coordenação é maior pois o número de ligações pendentes no material é da ordem de 10^{17} a 10^{19} cm⁻³, o conteúdo de oxigênio é baixo na maior parte das amostras e o número médio de átomos de H ligado a Si por átomo de Si não ultrapassa 0,2. Além disso, o alto valor de dureza obtido para o material estequiométrico, comparável ou mesmo superior aos valores obtidos para quaisquer dos politipos cristalinos do SiC, corrobora para a hipótese de número de coordenação maior. Dessa forma, procedeu-se a ajustes que permitiam valores não nulos de *sigma*.

A figura 4.8 mostra um gráfico do número de coordenação do Si com átomos de C (N_{SiC}) *versus* o respectivo fator de Debye-Waller de cada amostra, para duas regiões de ajuste no espaço *k* e diferentes procedimentos de análise. Independentemente do procedimento adotado para simular os dados de EXAFS, os resultados são consistentes.

Este gráfico mostra que, quando variamos a potência de rf de 5 a 200 W, aumentando o conteúdo de carbono no filme e fazendo com que N_{SiC}

cresça de 2,2 a 3,8, o fator de Debye-Waller decresce, variando entre aproximadamente $0,08 \text{ \AA}^{-1}$ e $0,05 \text{ \AA}^{-1}$.

Fig. 4.8 – Fator de Debye-Waller vs. número de coordenação médio do Si com C. São mostrados dados obtidos através de diferentes procedimentos de análise, no primeiro considerou-se a região do espectro de EXAFS entre 3,8 e $12,0 \text{ \AA}^{-1}$ sem vínculo entre os números de coordenação, e no segundo de 2,7 a $10,0 \text{ \AA}^{-1}$ com o número de coordenação total do silício (Si ligado a Si, C e H) fixo e igual a 4,0.

O fator de Debye-Waller também decresce com o aumento do fluxo de hidrogênio utilizado durante a deposição, tanto para as amostras 3690 (variando entre $0,05$ e $0,03 \text{ \AA}^{-1}$) quanto 1599, sendo que estas últimas, crescidas com menor fluxo de silano e maior diluição em H_2 e potência de rf apresentaram os menores valores do fator de Debye-Waller, que variou entre $0,02 \text{ \AA}^{-1}$ e $0,03 \text{ \AA}^{-1}$, aproximadamente.

A tabela IV.4 apresenta um resumo dos resultados de EXAFS para todas as amostras aqui analisadas. A inspeção destes resultados confirma a similaridade, previamente observada por RBS, entre as amostras 1 e 2, e também, em menor escala, entre as amostras 3 e 4.

Tabela IV.4 – Resultados obtidos por EXAFS¹⁵. Aqui, N_{Si-i} são os números de coordenação ($\pm 10\%$) e σ_{Si-i} os fatores de Debye-Waller ($\pm 15\%$), onde o sub-índice i representa C e Si (a 1.89 Å e 2.35 Å) como primeiros vizinhos e Si como segundo vizinho na estrutura do carbetto de silício (a 3.08 Å). N_{C-Si} é o número estimado de átomos de Si na primeira esfera de coordenação do C.

Amostras	1ª Esfera do Si					2ª Esf. do Si		1ª Esf. do C
	N_{Si-C}	σ_{Si-C} (Å)	N_{Si-Si}	σ_{Si-Si} (Å)	N_{C+Si}	N_{Si-Si}	σ_{Si-Si} (Å)	N_{C-Si}
1	2,5	0,08	1,3	0,04	3,8	4,9	0,15	-
2	2,5	0,07	1,2	0,03	3,7	5,0	0,15	-
3	3,3	0,06	0,5	0,02	3,8	5,5	0,14	3,9
4	3,5	0,06	0,3	0,02	3,8	5,4	0,13	3,6
5	4,0	0,06	-	-	4,0	3,6	0,11	3,1
6	2,7	0,07	1,3	0,05	4,0	2,2	0,16	-
7	-	-	-	-	-	-	-	-
8	3,7	0,05	0,1	0,00	3,8	6,1	0,13	2,7
9	3,6	0,06	0,3	0,00	3,9	7,3	0,14	3,5
10	3,7	0,05	0,2	0,00	3,9	5,3	0,13	2,2
11	3,8	0,04	-	-	3,8	6,4	0,14	2,6
12	3,8	0,04	-	-	3,8	7,2	0,14	2,9
13	3,9	0,04	-	-	3,9	6,8	0,14	2,6
14	3,8	0,03	-	-	3,8	5,6	0,12	1,9
15	3,8	0,03	-	-	3,8	5,9	0,13	2,1
16	3,9	0,02	-	-	3,9	6,6	0,14	2,6

A figura 4.9 mostra as transformadas inversas de Fourier da região de interesse (referente às ligações Si-C, Si-Si e Si-C-Si) e os respectivos ajustes para as amostras 15 (1599 6h200) e 9 (3690 6h100).

Fig. 4.9 – Espectro de EXAFS experimental e ajuste para as amostras 1599 6h200 e 3690 6h100.

A figura 4.10 mostra os perfis de espalhamento de raios X de todas as amostras analisadas por SAXS: (a) em escala linear com $0,008 < q <$

0,04 $\text{\AA}^{-1}$ e (b) em escala log-log com $q_{\text{max}} = 0,15 \text{\AA}^{-1}$. Pela análise da região de Guinier foi encontrado, aproximadamente, o mesmo raio de Guinier para todas as amostras ($R_G = 155 \pm 15 \text{\AA}$), relacionado a espalhadores ou poros esféricos com raios de aproximadamente $200 \text{\AA}$ ¹⁶. Estes dados são similares aos obtidos através da integral da função $D_v(R)$ obtida pelo programa GNOM para cada amostra (Eq. 2.14).

Fig. 4.10 – Perfil da intensidade de raios X espalhada: (a) I versus q e (b) $\log I$ versus $\log q$.

A figura 4.11 mostra as funções distribuição de volume de espalhadores obtidas para algumas das amostras analisadas, além dos gráficos de Iq^2 versus q correspondentes, depois de normalizados pelo quadrado do contraste, $\Delta\rho$ (a integral dessas curvas nos fornece a densidade relativa de espalhadores, mostrada na tabela IV.3). Ambos os gráficos nos dão acesso a resultados similares sobre a morfologia dos filmes, uma vez que a densidade

relativa de espalhadores e o volume total de partículas espalhadoras são diretamente proporcionais.

Os resultados revelam a presença de uma grande quantidade de espalhadores com raios inferiores a 50 Å, que podem ser atribuídos à presença de poros. Todavia, em função dos dados obtidos por TEM, o espalhamento na região de Guinier é devido a partículas de densidade eletrônica não nula, e não a poros, como discutiremos no capítulo seguinte.

Fig. 4.11 – Função distribuição de volume das partículas espalhadoras, $D_V(R)$, e gráfico de Iq^2 versus q , normalizado pelo quadrado do contraste, para algumas amostras.

Se comparamos os perfis de SAXS das amostras 3690 6h100 e 1599 6h100, mostrados na figura 4.10, em conjunto com os valores obtidos para a densidade relativa de espalhadores, mostrados na tabela IV.3, para as mesmas amostras, vemos que a amostra 1599 apresentou um aumento na

quantidade e/ou contraste de partículas de raio superior a 50 Å, como mostra a maior intensidade espalhada para pequenos valores do módulo do vetor de espalhamento, prejudicando a qualidade morfológica do material.

Por outro lado, a amostra 1599 apresentou também uma menor quantidade de pequenos espalhadores (ou poros) com até 50 Å de raio, que a apresentada pela amostra 3690.

Se compararmos a função distribuição de volume das amostras 3690 2h100 e 3690 6h100 com os respectivos gráficos de Iq^2 versus q , ambos mostrados na figura 4.11, vemos que a diluição da mistura gasosa em H₂ evita a formação de pequenas partículas ou poros de até 50 Å, uma vez que esta contribuição devida a pequenos espalhadores (que se encontra em maiores valores do módulo do vetor de espalhamento, q) praticamente desaparece para a amostra 3690 6h100.

Quanto aos efeitos da potência de rf utilizada, a figura 4.10 nos mostra claramente que, para um mesmo fluxo de silano e concentração de metano (série 3690), o aumento da potência de rf diminui a quantidade e/ou o contraste entre grandes partículas (ou variações da densidade eletrônica de raio superior a 50 Å) e matriz, aumentando a homogeneidade do material.

A figura 4.12 exibe várias imagens de TEM, de diferentes resoluções, para uma amostra estequiométrica (3690 6h100) de 200 Å de espessura. Estas imagens mostram, também, que o filme é extremamente homogêneo e apresenta alguma rugosidade, mas sem grandes variações de densidade eletrônica. A única variação de densidade eletrônica claramente visível é um aglomerado de, aproximadamente, 400 Å de raio com concentração de silício superior à da matriz, ou seja, com maior densidade eletrônica e portanto mais escuro, na figura 4.12d.

Interessante notar que o filme possui apenas 200 Å de espessura e, portanto, a presença de poros desta ordem de grandeza causaria o aparecimento de regiões mais claras nas imagens apresentadas abaixo, uma vez que haveria uma menor absorção, pela amostra, do feixe eletrônico incidente, causando um sinal mais intenso. Dessa forma concluímos que as amostras não apresentam poros passantes dessa ordem de grandeza.

Fig. 4.12 – Imagens de TEM¹⁶ com: (a) 400 Å, (b) 650 Å, (c) 1700 Å e (d) 3100 Å de largura, tiradas de uma amostra estequiométrica, α -Si_{0.49}C_{0.51}:H (3690 6h100), de aproximadamente 200 Å de espessura.

Outro fato a ser considerado é que este filme foi depositado sobre um substrato natural de mica, sendo depois descolado para a análise por TEM. Logo, o filme está sujeito à possível presença de heterogeneidades, causadas por defeitos existentes no substrato de mica.

Foi também determinada a dureza de um filme estequiométrico (amostra 3690 6h100), onde obtivemos um valor (33 GPa) bem acima do encontrado para amostras crescidas sem diluição da mistura gasosa em H₂ e em mais baixa potência de rf¹⁶ (20 W).

IV.2 – Recozimentos

Com o intuito de se estudar os efeitos de recozimentos sobre as propriedades dos filmes de α -Si_{1-x}C_x:H, foram depositadas 12 (doze) amostras, listadas na tabela IV.5, perfazendo um total de 4 (quatro) séries, sendo duas séries para cada um dos dois fluxos diferentes de silano (3,6 e 1,5 sccm) utilizados: uma de variação de potência de rf e outra de variação da diluição em H₂.

Todas as amostras foram medidas por FTIR e EXAFS no estado “*as-grown*” (como depositadas) e várias foram submetidas a recozimentos posteriores em temperaturas de 600, 800 e 1000 °C, tendo seus espectros de EXAFS e XANES medidos novamente após cada etapa, de maneira a se avaliar a influência dos recozimentos sobre a estrutura dos filmes.

Os recozimentos foram realizados em atmosfera de gás nitrogênio, na tentativa de se evitar a contaminação dos filmes por oxigênio, sem sucesso. Estes experimentos mostraram a necessidade de se realizar os recozimentos em alto (ou ultra-alto) vácuo, mas permitiram que

acompanhássemos o processo de oxidação em filmes de $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ de diferentes composições químicas.

Este estudo possibilitou a determinação da composição química mais resistente à incorporação de oxigênio no filme, além de identificar diferenças entre os processos de oxidação das amostras em função de seus respectivos conteúdos de carbono, x .

Tabela IV.5 – Condições de deposição e espessura das amostras depositadas.

Amo	Nome	H ₂ (sccm)	rf (W)	t (Å)	Série de variação da
E1	3690 4h100	200	100	1800	diluição em H ₂
E2	3690 6h100	300	100	1600	potência de rf e diluição em H ₂
E3	3690 8h100	400	100	3000	diluição em H ₂
E4	3690 6h50	300	50	1800	potência de rf
E5	3690 6h150	300	150	2100	potência de rf
E6	1599 6h100	300	100	950	diluição em H ₂
E7	1599 9h100	450	100	1700	diluição em H ₂
E8	1599 11h50	550	50	850	potência de rf
E9	1599 12h100	600	100	1400	potência de rf e diluição em H ₂
E10	1599 11h150	550	150	1050	potência de rf
E11	1599 17h100	850	100	1100	diluição em H ₂
E12	1599 40h100	2000	100	450	diluição em H ₂

IV.2.1 – Amostras “*as-grown*”

Abaixo temos as transformadas de Fourier (TF) dos espectros de EXAFS e os respectivos resultados dos ajustes para as quatro séries (3690 – diluição em H₂, 3690 – potência de rf, 1599 – diluição em H₂ e 1599 – potência de rf) de amostras “*as-grown*” mostradas na tabela IV.5. São também mostrados os espectros de FTIR de cada uma das séries.

Basicamente, ao elevarmos a densidade de potência de rf, ou diminuirmos o fluxo de H_2 , temos como consequência o aumento do conteúdo de carbono (x) no filme em crescimento, como discutido no item anterior.

Observa-se também que as amostras depositadas com o menor fluxo de silano (1,5 sccm) e maior concentração de metano (99 %) na câmara de deposição apresentaram maior conteúdo de carbono que as demais. Todas as amostras depositadas nestas condições ficaram acima da estequiometria ($x > 0,5$), apesar do altíssimo fluxo de H_2 utilizado na deposição da amostra E12 (1599 40h100, 2000 sccm de H_2).

Como anteriormente, as amostras depositadas com menor fluxo de silano (1,5 sccm) apresentaram novamente uma menor quantidade de ligações Si-H por átomo de Si (inferior a 5 %) e C-H_n, indicando o favorecimento de uma melhor coordenação entre átomos de Si e C.

Uma vez que observamos aqui o mesmo comportamento já relatado no item anterior para séries de variação de potência de rf e fluxo de H_2 , não mencionaremos novamente os efeitos da variação desses parâmetros sobre as propriedades dos filmes, nos concentrando apenas nos efeitos causados pelos recozimentos.

Contudo, vale a pena citar que, para estas novas amostras depositadas, foi possível verificar o aumento da desordem das ligações Si-C na primeira esfera de coordenação do Si das amostras “*as-grown*” em função do aumento da diluição em H_2 , tanto para as amostras 3690 (tabela IV.6) quanto 1599 (tabela IV.8). Desordem que parecia não variar com a diluição em H_2 nas amostras estudadas inicialmente.

Tabela IV.6 – Área do pico de Si-C do espectro FTIR, conteúdo de carbono e dados de EXAFS para a série de variação do fluxo de H₂ (amostras 3690, rf = 100 W).

Amo.	H ₂ (sccm)	A _{SiC} (u.a.)	x	N _{SiC}	σ_{SiC} (Å)	N _{SiSi}	σ_{SiSi} (Å)	N _{SiCSi}	σ_{SiCSi} (Å)	DeIE (eV)
E1	200	1300	0,55	3,9	0,051	--	--	5,0	0,13	0,6
E2	300	1700	0,51	3,7	0,055	0,2	0,000	4,9	0,13	0,2
E3	400	1100	0,47	3,7	0,062	0,2	0,000	5,2	0,13	0,2

Tabela IV.7 – Área do pico de Si-C do espectro FTIR, conteúdo de carbono e dados de EXAFS para a série de variação de potência de rf (amostras 3690, H₂ = 300 sccm).

Amo.	Pot. (W)	A _{SiC} (u.a.)	x	N _{SiC}	σ_{SiC} (Å)	N _{SiSi}	σ_{SiSi} (Å)	N _{SiCSi}	σ_{SiCSi} (Å)	DeIE (eV)
E4	50	1050	0,47	3,3	0,08	0,7	0,03	5,0	0,14	0,8
E2	100	1700	0,51	3,7	0,06	0,2	0,00	4,9	0,13	0,2
E5	150	1100	0,53	3,8	0,05	0,1	0,01	4,9	0,13	0,4

Tabela IV.8 – Área do pico de Si-C do espectro FTIR, conteúdo de carbono e dados de EXAFS para a série de variação de fluxo de H₂ (amostras 1599, rf = 100 W).

Amo.	H ₂ (sccm)	A _{SiC} (u.a.)	x	N _{SiC}	σ_{SiC} (Å)	N _{SiSi}	σ_{SiSi} (Å)	N _{SiCSi}	σ_{SiCSi} (Å)	DeIE (eV)
E6	300	-	0,63	4,0	0,03	--	--	4,8	0,13	0,9
E7	450	850	0,61	3,9	0,02	0,1	0,00	4,5	0,11	0,6
E9	600	950	0,59	4,0	0,03	--	--	5,0	0,12	0,7
E11	850	950	0,57	4,0	0,04	--	--	5,0	0,12	0,8
E12	2000	1600	0,60	4,0	0,06	--	--	5,0	0,11	1,3

Tabela IV.9 – Área do pico de Si-C do espectro FTIR , conteúdo de carbono e dados de EXAFS para a série de variação de potência de rf (amostras 1599, H₂ = 550/600 sccm).

Amo.	Pot. (W)	A _{SiC} (u.a.)	x	N _{SiC}	σ_{SiC} (Å)	N _{SiSi}	σ_{SiSi} (Å)	N _{SiCSi}	σ_{SiCSi} (Å)	DeIE (eV)
E8	50	1350	0,57	4,0	0,01	--	--	4,4	0,10	0,6
E9	100	950	0,59	4,0	0,03	--	--	5,0	0,12	0,7
E10	150	800	0,62	4,0	0,03	--	--	4,9	0,12	0,6

Fig. 4.13 – TF do espectros EXAFS da série de variação do fluxo de H₂ (amostras 3690).

Fig. 4.14 – Espectros de FTIR da série de variação do fluxo de H₂ (amostras 3690).

Fig. 4.15 – TF do espectros EXAFS da série de variação da potência de rf (amostras 3690).

Fig. 4.16 – Espectros de FTIR da série de variação da potência de rf (amostras 3690).

Fig. 4.17 – TF do espectros EXAFS da série de variação do fluxo de H_2 (amostras 1599).

Fig. 4.18 –Espectros de FTIR da série de variação do fluxo de H_2 (amostras 1599).

Fig. 4.19 – TF do espectros EXAFS da série de variação de potência de rf (amostras 1599).

Fig. 4.20 – Espectros de FTIR da série de variação de potência de rf (amostras 1599).

IV.2.2 – Amostras recozidas

Todas as amostras apresentaram evoluções química e estrutural parecidas quando recozidas a 600, 800 e 1000 °C, partindo de um material “*as-grown*” onde temos praticamente ligações Si-C (e Si-Si em quantidade considerável apenas na amostra E4, 3690 6h50) para um material onde dominam as ligações Si-O após o último recozimento.

Ao todo, foram recozidas 9 das 12 amostras depositadas (amostras E1 a E8 e amostra E12). Os resultados dos ajustes dos espectros de EXAFS de cada amostra durante as diferentes etapas de tratamento térmico são mostrados nas tabelas IV.10 a IV.18, sendo que para três dessas amostras (E2, E4 e E8 ou 3690 6h100, 3690 6h50 e 1599 11h50, respectivamente) exemplificamos o comportamento das transformadas de Fourier durante as diferentes etapas de recozimento, nas figuras 4.21, 4.22 e 4.23.

Tabela IV.10 – Dados obtidos do ajuste dos espectros de EXAFS da amostra 3690 4h100 (E1) “*as-grown*” e recozida a 600, 800 e 1000 °C.

T _{anneal} (°C)	<i>x</i>	N _{SiO}	σ_{SiO} (Å)	N _{SiC}	σ_{SiC} (Å)	N _{SiSi}	σ_{SiSi} (Å)	N _{SiCSi}	σ_{SiCSi} (Å)	DeE (eV)
A.G.	0,55	--	--	3,9	0,05	--	--	5,0	0,13	0,6
600	--	1,1	0,11	2,9	0,00	--	--	3,8	0,11	1,0
800	--	2,3	0,11	1,7	0,05	--	--	3,2	0,11	0,4
1000	--	3,3	0,00	0,7	0,16	--	--	--	--	2,3

Tabela IV.11 – Ajuste dos espectros EXAFS da amostra 3690 6h100 (E2) “*as-grown*” e recozida a 600, 800 e 1000 °C.

T _{anneal} (°C)	x	N _{SiO}	σ_{SiO} (Å)	N _{SiC}	σ_{SiC} (Å)	N _{SiSi}	σ_{SiSi} (Å)	N _{SiCSi}	σ_{SiCSi} (Å)	DelE (eV)
A.G.	0,51*	--	--	3,7	0,06	0,2	0,00	4,9	0,13	0,2
600	--	0,9	0,20	3,1	0,03	--	--	3,9	0,11	0,6
800	--	1,7	0,13	2,3	0,03	--	--	3,7	0,11	0,4
1000	--	2,2	0,10	1,8	0,10	--	--	2,8	0,10	0,7

Tabela IV.12 – Dados obtidos do ajuste dos espectros de EXAFS da amostra 3690 8h100 (E3) “*as-grown*” e recozida a 600, 800 e 1000 °C.

T _{anneal} (°C)	x	N _{SiO}	σ_{SiO} (Å)	N _{SiC}	σ_{SiC} (Å)	N _{SiSi}	σ_{SiSi} (Å)	N _{SiCSi}	σ_{SiCSi} (Å)	DelE (eV)
A.G.	0,47	--	--	3,7	0,06	0,2	0,00	5,2	0,13	0,2
600	--	1,1	0,20	2,9	0,03	--	--	4,3	0,11	0,4
800	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
1000	--	2,5	0,06	1,5	0,18	--	--	2,4	0,09	0,2

Tabela IV.13 – Dados obtidos do ajuste dos espectros de EXAFS da amostra 3690 6h50 (E4) “*as-grown*” e recozida a 600, 800 e 1000 °C.

T _{anneal} (°C)	x	N _{SiO}	σ_{SiO} (Å)	N _{SiC}	σ_{SiC} (Å)	N _{SiSi}	σ_{SiSi} (Å)	N _{SiCSi}	σ_{SiCSi} (Å)	DelE (eV)
A.G.	0,47	--	--	3,3	0,08	0,7	0,03	5,0	0,14	0,8
600	--	1,3	0,19	2,7	0,04	0,3	0,00	4,3	0,12	-0,1
800	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
1000	--	2,6	0,09	1,2	0,10	0,2	0,00	3,7	0,11	0,3

Tabela IV.14 – Dados obtidos do ajuste dos espectros de EXAFS da amostra 3690 6h150 (E5) “*as-grown*” e recozida a 600, 800 e 1000 °C.

T _{anneal} (°C)	x	N _{SiO}	σ_{SiO} (Å)	N _{SiC}	σ_{SiC} (Å)	N _{SiSi}	σ_{SiSi} (Å)	N _{SiCSi}	σ_{SiCSi} (Å)	DelE (eV)
A.G.	0,53	--	--	3,8	0,01	0,1	0,02	4,9	0,13	0,4
600	--	1,0	0,19	3,0	0,01	--	--	3,9	0,10	0,9
800	--	2,0	0,13	2,0	0,00	--	--	3,6	0,10	0,3
1000	--	3,3	0,00	0,7	0,17	--	--	--	--	2,6

Tabela IV.15 – Dados obtidos do ajuste dos espectros de EXAFS da amostra 1599 6h100
(E6) “*as-grown*” e recozida a 600, 800 e 1000 °C.

T _{anneal} (°C)	x	N _{SiO}	σ_{SiO} (Å)	N _{SiC}	σ_{SiC} (Å)	N _{SiSi}	σ_{SiSi} (Å)	N _{SiCSi}	σ_{SiCSi} (Å)	DeIE (eV)
A.G.	0,63	--	--	4,0	0,03	--	--	4,8	0,13	0,9
600	--	1,2	0,06	2,8	0,00	--	--	3,6	0,11	1,3
800	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
1000	--	3,1	0,04	0,9	0,18	--	--	3,2	0,21	0,9

Tabela IV.16 – Dados obtidos do ajuste dos espectros de EXAFS da amostra 1599 9h100
(E7) “*as-grown*” e recozida a 600, 800 e 1000 °C.

T _{anneal} (°C)	x	N _{SiO}	σ_{SiO} (Å)	N _{SiC}	σ_{SiC} (Å)	N _{SiSi}	σ_{SiSi} (Å)	N _{SiCSi}	σ_{SiCSi} (Å)	DeIE (eV)
A.G.	0,61	--	--	3,9	0,02	0,1	0,00	4,5	0,11	0,6
600	--	0,8	0,06	3,2	0,00	--	--	3,9	0,11	1,4
800	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
1000	--	3,0	0,00	1,0	0,15	--	--	2,2	0,00	0,3

Tabela IV.17 – Dados obtidos do ajuste dos espectros de EXAFS da amostra 1599 11h50
(E8) “*as-grown*” e recozida a 600, 800 e 1000 °C.

T _{anneal} (°C)	x	N _{SiO}	σ_{SiO} (Å)	N _{SiC}	σ_{SiC} (Å)	N _{SiSi}	σ_{SiSi} (Å)	N _{SiCSi}	σ_{SiCSi} (Å)	DeIE (eV)
A.G.	0,57	--	--	4,0	0,01	--	--	4,4	0,10	0,6
600	--	1,1	0,11	2,9	0,00	--	--	3,6	0,08	0,8
800	--	1,7	0,09	2,3	0,05	--	--	3,8	0,12	0,8
1000	--	2,6	0,05	1,4	0,28	--	--	2,6	0,12	-0,5

Tabela IV.18 – Dados obtidos do ajuste dos espectros de EXAFS da amostra 1599 40h100
(E12) “*as-grown*” e recozida a 600, 800 e 1000 °C.

T _{anneal} (°C)	x	N _{SiO}	σ_{SiO} (Å)	N _{SiC}	σ_{SiC} (Å)	N _{SiSi}	σ_{SiSi} (Å)	N _{SiCSi}	σ_{SiCSi} (Å)	DeIE (eV)
A.G.	0,60	--	--	4,0	0,06	--	--	5,0	0,11	1,3
600	--	1,0	0,06	3,0	0,00	--	--	4,1	0,10	1,0
800	--	1,8	0,08	2,2	0,03	--	--	3,9	0,11	0,7
1000	--	2,6	0,07	1,4	0,16	--	--	2,8	0,10	0,0

Fig. 4.21 – TF do espectro EXAFS da amostra 3690 6h100 (E2) “*as-grown*” e recozida a 600, 800 e 1000 °C.

Fig. 4.22 – TF do espectro EXAFS da amostra 3690 6h50 (E4) “*as-grown*” e recozida a 600, 800 e 1000 °C.

Fig. 4.23 – TF do espectro EXAFS da amostra 1599 11h50 (E8) “*as-grown*” e recozida a 600, 800 e 1000 °C.

Nos gráficos abaixo mostramos os sinais de EXAFS experimentais e seus respectivos ajustes para as amostras 3690 6h100, 3690 6h50, 1599 11h50 e 1599 40h100 (amostras E2, E4, E8 e E12, respectivamente) recozidas a 600 °C (Fig. 4.24) e 1000 °C (Fig. 4.25).

Fig. 4.24 – Espectro EXAFS experimental e ajuste para as amostras recozidas a 600 °C: A) E2, B) E4, C) E8 e D) E12.

Fig. 4.25 – Espectro EXAFS experimental e ajuste para as amostras recozidas a 1000 °C: A) E2, B) E4, C) E8 e D) E12.

A figura 4.26 mostra dois gráficos, onde vemos o número de coordenação médio do Si com átomos de O após os recozimentos a 600 °C, 800 °C e 1000 °C: (a) para a série de variação da diluição em H₂ das amostras 3690 (amostras E1, E2 e E3, respectivamente 200, 300 e 400 sccm de H₂ durante a deposição) e (b) o mesmo gráfico para a série de variação de potência de rf das amostras 3690 (amostras E4, E2 e E5, respectivamente crescidos com 50, 100 e 150 W). Já a figura 4.27 mostra um gráfico similar, referente ao último recozimento (1000 °C), para três amostras da série de variação da diluição em H₂ das amostras 1599 (300, 450 e 2000 sccm), crescidas com potência de rf de 100 W.

Fig. 4.26 – Número médio de coordenação do Si com O (incerteza de 10%) para as séries de (a) variação da hidrogenação e (b) potência de rf das amostras 3690, após recozimentos a (○) 600 °C, (□) 800 °C e (■) 1000 °C.

Daqui tiramos que as amostras E1 (3690 4h100, $x = 0,55$) e E5 (3690 6h150, $x = 0,53$) foram as que mais incorporaram oxigênio ligado a Si por átomo de Si durante o processo de recozimento das amostras 3690, enquanto as amostras E6 (1599 6h100, $x = 0,63$) e E7 (1599 9h100, $x = 0,61$) foram as que mais incorporaram oxigênio ligado a Si por átomo de Si para as amostras 1599. Ou seja, de todas as amostras recozidas a 1000 °C para cada série, as amostras com maior conteúdo de carbono (menor o conteúdo de Si) foram as que mais incorporaram oxigênio por átomo de Si no material.

Fig. 4.27 – Número médio de coordenação do Si com O (Incerteza de 10%) para a série de variação da hidrogenação das amostras 1599 (rf = 100 W) após recozimento a 1000 °C.

Também, as amostras que apresentaram um menor conteúdo de carbono: amostras E3 (3690 8h100, $x = 0,47$), E4 (3690 6h50, $x = 0,47$), E8 (159911h50, $x = 0,57$) e E12 (1599 40h100, $x = 0,60$), nas respectivas séries

apresentaram também um menor número de átomos de oxigênio na primeira esfera de coordenação do Si.

Todavia, não é apenas o conteúdo de carbono que governa o processo de oxidação das amostras. Se olharmos com atenção as duas séries de amostras 3690, a série de variação da potência e a série de variação da hidrogenação (como mostrado na figura 4.26), vemos que a amostra que menos incorporou ligações Si-O por átomo de Si foi a estequiométrica (E2 ou 3690 6h100, $x = 0,51$), crescida com 100 W e 600 sccm de H_2 , mostrando mais uma vez o seu alto grau de homogeneidade e boas características estruturais e morfológicas, que neste caso inibiram uma maior incorporação de oxigênio durante o processo de recozimento.

Da mesma forma, para a série de diluição em H_2 das amostras 1599 vemos que a amostra que menos incorporou ligações Si-O por átomo de Si (amostra E12 ou 1599 40h100, $x = 0,60$) é também a amostra mais próxima da estequiometria (maior diluição em H_2).

Se analisamos os espectros de XANES, tanto para as amostras 3690 quanto para as amostras 1599, vemos que a evolução das bordas de absorção em função da temperatura de recozimento está totalmente de acordo com a análise de EXAFS.

Há o aparecimento do pico característico do óxido de silício em torno de 1847 eV com o aumento da temperatura de recozimento para todas as amostras, enquanto que a borda em 1840 eV, característica do carvão de silício amorfo, diminui gradualmente.

Notamos também que a amostra estequiométrica é a que menos se oxidou (menor intensidade do pico característico do óxido de silício), seguida pelas amostras ricas em silício. As amostras ricas em carbono oxidaram mais que todas as outras.

Fig. 4.28 – Espectro de XANES para as amostras E1 a E5 (séries das variações de fluxo de H_2 e potência de rf para as amostras 3690).

Considerando apenas a desordem da rede, obtida por EXAFS, vemos que para as ligações Si-O há sempre um aumento da ordem da rede em função da temperatura de recozimento. Em nosso caso, os valores obtidos para o coeficiente de desordem variam de 0,20 a 0,10 Å para as amostras que apresentaram menor incorporação de oxigênio por átomo de Si (E2, E3, E4), e de 0,20 a 0,00 Å para as amostras que apresentaram maior incorporação de oxigênio por átomo de Si (E1, E5) nas séries 3690.

Já para as amostras 1599 não foi possível obter dados mais concretos com relação à desordem das ligações Si-O, embora esta tenha apresentado sempre um valor menor do que o encontrado para as amostras das séries 3690, sendo da ordem de 0,06 a 0,10 Å após o primeiro recozimento (600 °C).

Devemos novamente lembrar que utilizamos uma amostra de dióxido de silício amorfo como padrão para realizar os ajustes relativos às ligações Si-O em nosso material e, portanto, quando dizemos desordem igual a zero, dizemos que a camada de óxido formada tem a mesma desordem apresentada pelo dióxido de silício amorfo utilizado.

Com relação às ligações Si-C, notamos que, independentemente da oxidação do material, há sempre uma diminuição da desordem após o primeiro tratamento térmico (600 °C), que aumenta após os demais recozimentos, chegando a valores entre 0,10 e 0,25 Å após o último tratamento (1000 °C). Esses dados mostram que um recozimento do material em mais baixa temperatura (de até 600 °C) pode melhorar as propriedades estruturais dos filmes, desde que feito em alto vácuo, de maneira a evitar a oxidação do mesmo.

Para temperaturas de recozimento superiores a 600 °C é difícil obter alguma conclusão, uma vez que a oxidação do filme quase elimina o sinal de EXAFS proveniente do carbeto de silício amorfo. O tratamento térmico diminui a relação sinal/ruído obtida para as ligações Si-C, agora presente em menor quantidade, devido à formação do óxido, que substitui o carbono por oxigênio nos filmes. Desse processo resulta o altíssimo coeficiente de desordem encontrado para as ligações Si-C após o último tratamento térmico.

Com o intuito de verificar se a oxidação dos filmes era de caráter apenas superficial ou de volume, efetuamos um ataque químico com HF (ácido fluorídrico) na amostra 1599 6h100 (E6) após o último tratamento térmico (1000 °C) e medimos novamente os espectros de XANES e EXAFS para esta amostra (figuras 4.29 e 4.30).

Fig. 4.29 – Transformada de Fourier do espectro de EXAFS da amostra 1599 6h100 “as-grown” e após tratamentos térmicos e ataque químico com HF.

Fig. 4.30 – Espectro de XANES da amostra 1599 6h100 “as-grown”, após o primeiro tratamento térmico (600 °C), e após o último tratamento térmico (1000 °C) seguido de ataque químico com HF. Mostramos também os espectros de XANES de uma amostra de óxido de silício amorfo e do β -SiC para efeito de comparação.

Capítulo V – Discussão

Vemos da tabela IV.2 que o conteúdo de oxigênio dos filmes aumenta com a diminuição da taxa de deposição, ou seja, com a utilização de uma potência de rf mais baixa ou de um maior fluxo de H_2 durante o processo de crescimento dos filmes. Este fato pode indicar que átomos de oxigênio são incorporados durante o processo de crescimento (mais intensamente para taxas de deposição menores que 4 Å/min), seja pela contaminação das paredes internas do reator ou devido a alguma pequena falha na vedação da câmara, como discutido anteriormente, no início do capítulo IV.

A posição do pico de *stretching* relativo à ligação Si-C está relacionada ao conteúdo de carbono do filme e, portanto, diretamente dependente dos parâmetros de deposição, sendo que quanto maior é o conteúdo de carbono, mais elevado é o valor da posição do pico. A posição tida como padrão para o pico de *stretching* do Si-C em filmes estequiométricos de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ é de 780 cm^{-1} , enquanto que 800 cm^{-1} corresponde à posição do pico para o $a\text{-SiC}$ recristalizado³.

A análise dos espectros de FTIR na figura 4.1 e os respectivos dados para o pico de Si-C na tabela IV.3, juntamente com os resultados de RBS (Tabela IV.2), mostram um ótimo acordo entre os resultados obtidos pelas diferentes técnicas de caracterização: a área abaixo do pico de FTIR da ligação Si-C aumenta com o aumento da potência de rf, até que o filme atinja a estequiometria ($x \approx 0,5$) e a amostra 36906h100 (amostra 9), praticamente estequiométrica ($x = 0,51$), tem a maior área do pico de Si-C do espectro FTIR, com sua posição em torno de 780 cm^{-1} .

V.1 – A vizinhança do carbono

Observa-se que, para filmes crescidos dentro do regime de plasma faminto por silano, existe um aumento na densidade de ligações Si-C do material, juntamente com a formação de um meio de SiC homogêneo⁴⁶, isto é, átomos de Si sempre ligados a carbono e átomos de C sempre ligados a Si, como atestam os dados de EXAFS de todas as amostras.

Uma estimativa mais exata do número médio de átomos de silício ligados a carbono (N_{C-Si}) pode ser obtida utilizando-se uma teoria para ligas binárias⁹⁶, para filmes com baixo conteúdo de oxigênio (< 4%), justamente os que possuem as propriedades mais interessantes.

Colocando as equações dadas no artigo original em função dos números de coordenação obtidos por EXAFS, vemos que podemos exprimir o conteúdo de carbono em função dos números de coordenação do Si com C (N_{Si-C}) e do C com Si (N_{C-Si}). Assim, chegamos a

$$N_{C-Si} = N_{Si-C} (1/x - 1),$$

onde N_{Si-C} é tirado da tabela IV.4 e x é o conteúdo de carbono da amostra.

Neste caso, a simples presença do hidrogênio no material não pode mudar o resultado dos cálculos aqui realizados, uma vez que a técnica de EXAFS é insensível a este elemento, tanto quanto RBS. O efeito das ligações do hidrogênio é, experimentalmente, o mesmo causado por ligações pendentes num material sem hidrogênio, diminuindo o número de ligações Si-C (ou C-Si), mas não afetando a exatidão do cálculo.

Esses cálculos (tabela IV.4) mostram que os átomos de carbono estão ligados, em média, a pelo menos 2 átomos de silício, e que filmes estequiométricos têm $N_{C-Si} = N_{Si-C}$ iguais a pelo menos 3,6. Isso implica que tanto a primeira esfera de coordenação do Si quanto do C são,

respectivamente, quase que totalmente preenchidas por átomos de carbono e silício, no material estequiométrico.

Esses mesmos cálculos mostram que os filmes estequiométricos depositados atualmente possuem entre 80 e 90 % do total de suas ligações realizadas entre átomos de Si e C. Resultado que está de acordo com a alta dureza obtida para o material estequiométrico, e também com a existência de uma segunda esfera de coordenação visível por EXAFS ao redor do átomo central, embora o alto valor do fator de Debye-Waller impossibilite a estimativa correta do número de coordenação.

V.2 – O fluxo de silano

Temos que o uso de um menor fluxo de silano favorecerá ainda mais uma melhor coordenação entre átomos de Si e C, como visto em trabalhos anteriores⁴⁶ e também aqui, devido à baixa densidade de ligações C-H_n das amostras 1599, e à menor densidade de ligações Si-H, em comparação com as amostras 3690.

Por exemplo, observando os espectros de FTIR e os dados do pico de Si-C das amostras crescidas para os estudos de recozimento, vemos que para a série de variação de hidrogenação das amostras 1599 (tabela IV.8 e figura 4.17), o alto conteúdo de carbono não se traduz em aumento da quantidade de ligações C-H_n.

Temos, também, que a amostra E12 (1599 40h100), apesar do alto conteúdo de carbono ($x = 0,60$), tem a área do pico de FTIR referente à ligação Si-C próxima à da amostra estequiométrica, depositada com mais alto fluxo de silano (3,6 sccm). Esta área será ainda maior quanto mais a

amostra se aproximar da estequiometria: basta observarmos o que acontece ao pico de Si-C do espectro FTIR com uma pequena variação do conteúdo de carbono para cima ou para baixo da estequiometria nas séries de variação da potência de rf e fluxo de H₂ das amostras 3690 (Figuras 4.13 e 4.15).

Da tabela IV.2, vemos também que as amostras 1599 apresentam um conteúdo de carbono maior do que os obtidos para as amostras 3690. Este fato é devido, simultaneamente, ao menor fluxo de silano utilizado, como visto em trabalhos anteriores^{46,48}, e à maior concentração de metano na fase gasosa (99 %). Estes filmes apresentaram conteúdo de carbono superior a 0,5 para todas as condições de deposição utilizadas, tendo a primeira esfera de coordenação do Si totalmente preenchida por átomos de carbono ($N_{\text{Si-C}} \cong 4$, tabela IV.4).

V.3 – A diluição em H₂

O aumento do fluxo de H₂ durante a deposição diminuiu visivelmente o conteúdo de carbono (aumenta o conteúdo de Si) na fase sólida, pelo menos para potências de rf superiores a 30 W, independentemente da razão entre silano e metano na câmara de deposição. Além disso, causa um deslocamento da posição do pico de FTIR da ligação Si-C para menores valores (o que também indica uma maior incorporação de silício nos filmes). Em particular, o conteúdo de carbono muda de 0,67 na amostra 1599 4h200 (200 sccm de diluição em H₂) para 0,60 na amostra 1599 8h200 (400 sccm de diluição em H₂), como mostrado na figura 5.1 (e também na tabela IV.3).

Não existe uma variação significativa do fator de Debye-Waller com o aumento da diluição em H₂ para amostras depositadas com potências de

rf muito altas (200 W) ou muito baixas (5 W). Isto ocorre porque, nestes dois casos (tabela IV.4), não existe uma variação sensível na primeira esfera de coordenação do Si, uma vez que para filmes ricos em C (200 W) ela é totalmente preenchida apenas por átomos de C, e sua composição não variou muito para as amostras depositadas utilizando-se potência de rf de 5 W.

Fig. 5.1 – Conteúdo de carbono, x, *versus* diluição em H₂ para as amostras das séries 3690 e 1599.

Uma variação é mais visível apenas para amostras mais próximas da estequiometria, onde o fator de Debye-Waller da ligação Si-C aumenta com

a substituição de átomos de carbono por átomos de silício na primeira esfera de coordenação do Si, como visto para as amostras E1, E2 e E3 (tabela IV.6).

Para amostras depositadas com potências de rf inferiores a 30 W é praticamente impossível esboçar alguma conclusão definitiva sobre a incorporação do carbono com o aumento da diluição em H₂, uma vez que os resultados de RBS são praticamente idênticos, dentro do erro experimental, e também devido à baixa relação sinal/ruído do espectro de EXAFS dessas amostras. Todavia, o aumento da área do pico de *stretching* do Si-C e o deslocamento deste pico para maiores valores de número de onda com o aumento da diluição em H₂, para amostras crescidas utilizando-se uma potência de rf de 5 W, é um forte indício do aumento do conteúdo de carbono em função de uma maior diluição em H₂.

V.4 – A potência de rf

Os dados de RBS (Fig. 5.2 e Tabela IV.2) mostram que o aumento da potência de rf promove uma maior quantidade de reações químicas entre radicais de silana e moléculas de metano, incorporando uma maior quantidade de carbono na fase sólida, mesmo dentro do regime de baixa densidade de potência de rf.

Observamos o mesmo comportamento analisando os dados de FTIR (tabela IV.3 e IV.2) e EXAFS (Tabela IV.4). No primeiro, o aumento da potência de rf sempre desloca a posição do pico da ligação Si-C para maiores valores do número de onda (indicando que o aumento da potência implica numa maior incorporação de carbono no filme), enquanto que no segundo vemos que, para as amostras 3690, quanto maior é a potência de rf utilizada,

maior é o número de átomos de carbono e menor o número de átomos de silício na primeira esfera de coordenação do Si, até conteúdos de carbono próximos à estequiometria. Para $x > 0,5$ o número de coordenação médio do Si com átomos de C permanece constante e aproximadamente igual a 4,0.

Fig. 5.2 - Conteúdo de carbono, x , *versus* potência de rf para as amostras das séries 3690 e 1599.

Este resultado é também consistente com os dados de XANES, onde a borda de absorção se aproxima do valor da borda para o β -SiC com o aumento da potência de rf.

A diminuição do fator de Debye-Waller das ligações Si-C com o aumento da potência de rf evidencia a obtenção de uma melhor ordem de curto alcance, ocasionada pela existência de, apenas, átomos de C como primeiros vizinhos do Si.

As reações químicas entre radicais de silana e moléculas de metano, no regime de plasma faminto, são favorecidas pelo aumento da densidade de potência de rf, uma vez que esse aumento resulta numa maior probabilidade de dissociação da silana, e portanto, de reações com moléculas de metano, que ocorre ainda mais facilmente nas proximidades do porta-substrato aquecido. Como consequência, há uma maior incorporação de carbono na fase sólida.

Por outro lado, para uma potência de rf muito baixa (5 W) quase não ocorre a quebra das moléculas de silana, e mesmo com o alto conteúdo de metano na fase gasosa há uma baixa incorporação de carbono na fase sólida e, portanto, a formação de ligações Si-Si.

Os espectros de FTIR das amostras depositadas com potência de rf de 200 W mostram a existência de uma quantidade um pouco maior de ligações C-H_n (centrada em torno de 2880 cm⁻¹) do que a encontrada em amostras crescidas com menor potência de rf, devido à maior incorporação de C (e portanto de ligações C-H_n) no filme, que ocorre de maneira desordenada. Além disso, a presença de aglomerados de C do tipo sp² em nosso material foi comprovada, independentemente (por medidas de efeito Raman), para todas as amostras depositadas com 200 W de potência de rf.

Este resultado mostra que, para esta potência (200 W), saímos do regime de baixa densidade de potência de rf e, portanto, as moléculas de metano (presentes em maior quantidade na mistura gasosa) começam a ser quebradas pelo plasma, favorecendo o aparecimento de aglomerados com

ligações C-C do tipo sp^2 (evidenciado por FTIR e Raman) e também de ligações C-H_n com o aumento da concentração de carbono na fase sólida.

V.5 – Debye-Waller vs. Largura da banda do Si-C no espectro FTIR

Os filmes depositados utilizando-se as menores potências de rf (5 W) apresentam os menores valores para as larguras do pico de FTIR da ligação Si-C, mostrando que os ângulos e/ou diferentes configurações dos modos vibracionais são menos dispersos. Todavia, estas mesmas amostras apresentam os maiores fatores de desordem (Debye-Waller) dentre todas as amostras estudadas por EXAFS.

Esses resultados para o fator de Debye-Waller eram esperados, e justificáveis, devido à existência de uma primeira esfera de coordenação mista, contendo tanto átomos de carbono quanto de silício (e também oxigênio, em menor escala), e servem apenas para enfatizar mais algumas das diferenças entre as informações obtidas por FTIR e EXAFS, mostrando que nem sempre ambos os dados podem ser correlacionados.

V.6 – A segunda esfera de coordenação do Si

A amplitude da transformada de Fourier (TF) do sinal de EXAFS relativo à segunda esfera de coordenação do carbetto de silício, composta por átomos de silício a 3,08 Å de distância do átomo central (ligações Si-C-Si), aumenta para filmes que se aproximam da estequiometria. Os resultados dos ajustes indicam que o fator de Debye-Waller para esta camada, apesar de alto,

permanece aproximadamente constante e, aparentemente, apenas o respectivo número de coordenação aumenta.

Este resultado também está de acordo com os dados obtidos por RBS, para filmes depositados com potência de rf acima de 30 W, onde a diluição da mistura gasosa em H₂ promove uma maior incorporação de Si.

Em particular, o conteúdo de carbono muda de 0,67 na amostra 1599 4h200 (amostra 14) para 0,60 na amostra 1599 8h200 (amostra 16), acompanhando o aumento, quimicamente ordenado, do número de átomos de silício na primeira esfera de coordenação do carbono, ou de silício na segunda esfera de coordenação do Si (ligações Si-C-Si).

Este efeito é consistente com os resultados de FTIR (Tabela IV.3) que mostram uma maior área do pico do Si-C e, também, uma posição que se aproxima do valor de referência para o α -SiC:H estequiométrico com o aumento da diluição em H₂ para essas amostras.

Ambos os resultados indicam a formação de um composto mais denso e ordenado, tanto estruturalmente quanto quimicamente, e mostram que, enquanto a potência de rf tem um papel fundamental na formação da primeira esfera de coordenação do silício, a diluição em H₂ melhora principalmente a ordem química e estrutural da primeira esfera de coordenação do carbono (segunda esfera de coordenação do Si).

Na pesquisa bibliográfica realizada durante o presente trabalho, não encontramos nenhuma referência que citasse a formação de uma segunda esfera de coordenação tão definida e visível por EXAFS ao redor do átomo de Si, como é o caso dos filmes de α -Si_{1-x}C_x:H aqui estudados.

Estes resultados colocam em evidência o alto grau de ordem química deste material, e reforçam resultados de trabalhos anteriores⁴⁰, onde

foram encontradas evidências da existência de aglomerados de SiC de cerca de 12 Å de diâmetro em amostras depositadas sem diluição em H₂.

V.7 – A incorporação do hidrogênio

Se analisamos os resultados obtidos para o conteúdo de hidrogênio dos filmes, obtidos por FRS (Tabela IV.2), vemos que este diminui com o aumento da potência de rf e/ou diluição em H₂. Espera-se portanto que filmes depositados com maior potência de rf e/ou hidrogenação apresentem conteúdos atômicos de H próximos de 20 at. %.

Se analisamos somente o processo de incorporação do hidrogênio em nosso material, vemos que existem duas possibilidades que explicam a diminuição do conteúdo atômico deste elemento nos filmes depositados com mais alta potência de rf e/ou diluição de H₂, e que podem ocorrer em conjunto ou separadamente: a primeira é a diminuição da quantidade de hidrogênio molecular existente nos filmes, e a segunda seria o aumento da coordenação entre átomos de carbono e silício, e portanto, a redução da quantidade de ligações C-H_n, uma vez que a quantidade de ligações Si-H por átomo de silício não varia significativamente para um mesmo fluxo de silano.

Ambas as hipóteses apontam para uma melhora das características do material, mas somente a segunda hipótese pode explicar a maior dureza (33 GPa para um filme estequiométrico) e também a maior área obtida para o pico de *stretching* do SiC¹⁶ nos filmes atuais: duas vezes a área deste pico para amostras com o mesmo conteúdo de carbono, mas crescidas com menor potência de rf e sem diluição em H₂.

Vemos portanto que a segunda hipótese ocorre certamente, sendo acompanhada (ou não) pela primeira. Devemos citar que o efeito do aumento da densidade de ligações Si-C em função da diluição em H₂ também é acompanhado pela diminuição da densidade relativa de pequenos poros (ou vacâncias, geradas por descontinuidades na rede amorfa, causadas provavelmente pela presença de ligações C-H_n), como discutiremos adiante.

Dados da literatura indicam uma dureza Vickers para o carбето de silício que varia entre 20 e 40 GPa, dependendo do método de crescimento e da estrutura, amorfa ou cristalina. Valores nessa faixa são considerados como de alta dureza^{97,98}. Em pesquisa bibliográfica sobre a dureza de filmes de carбето de silício amorfo, crescidos por PECVD a baixa temperatura, não encontramos relatos acerca de valores de dureza tão altos quanto o obtido nesse trabalho, 33 GPa. Filmes crescidos por PECVD apresentaram, na literatura, valores sempre inferiores a 20 GPa^{16,33}.

Além disso amostras depositadas sem hidrogenação, em trabalhos anteriores^{46,55}, apresentavam estruturas bem visíveis, relacionadas à presença de ligações C-H₂ (~2850 cm⁻¹) e C-H₃ (1250 e ~2930 cm⁻¹), que não estão presentes nos filmes atuais, sugerindo portanto uma menor quantidade ou até mesmo a ausência desse último tipo de ligação, o que reforça a hipótese de uma melhor coordenação entre átomos de C e Si.

V.8 – A morfologia

Como resultado da análise por TEM de um de nossos filmes, onde notamos a ausência de regiões mais claras, vemos que é improvável a existência de poros com raios superiores a 50 Å em nosso material.

Logo, o espalhamento encontrado na região de Guinier, para pequenos valores de q , relativo a espalhadores de aproximadamente 200 Å, só pode estar relacionado a variações da densidade eletrônica no material (aglomerados com maior ou menor conteúdo de Si ou C do que o apresentado pela matriz de a -SiC:H).

Por outro lado, é possível a existência de poros com raios inferiores a 50 Å, cuja quantidade diminui com o aumento da diluição da mistura gasosa em H₂, em pleno acordo com a respectiva diminuição de ligações C-H_n e Si-CH₃ na fase sólida, mostrando que o gás hidrogênio funciona como um agente corrosivo eficiente, removendo ligações indesejáveis (C-H_n e Si-CH₃) tidas como principais agentes formadores de poros.

Se comparamos os perfis de SAXS das amostras 3690 6h100 e 1599 6h100, mostrados na figura 4.9, em conjunto com os valores obtidos para a densidade relativa de espalhadores, mostrados na tabela IV.3, para as mesmas amostras, vemos que a amostra 1599 6h100 apresentou uma menor quantidade de pequenos espalhadores (ou poros), de até 50 Å de raio, que a apresentada pela amostra 3690 6h100. Provavelmente uma consequência do menor fluxo de silano na câmara, que contribui para a formação de uma rede melhor coordenada, com maior densidade de ligações Si-C.

Por outro lado, a amostra 1599 apresentou um aumento na quantidade e/ou contraste de partículas de raio superior a 50 Å, como mostra a maior intensidade espalhada para pequenos valores do módulo do vetor de espalhamento, prejudicando a qualidade do material.

O que podemos pensar aqui, é que o conjunto de todos os efeitos nocivos à estrutura e morfologia das amostras 1599 é devido ao altíssimo valor da concentração de metano na câmara durante o processo de deposição (que

aparentemente não deve ser superior a 95 %), e não ao baixo fluxo de silano utilizado.

Temos ainda que o espalhamento produzido por grandes partículas (de raio superior a 50 Å) é menor em amostras depositadas com mais alta potência de rf (menor quantidade de espalhadores e/ou menor contraste entre matriz e partícula), enquanto que o espalhamento produzido por pequenos espalhadores ou poros (de até 50 Å de raio) decresce com o aumento da diluição em H₂.

Interessante notar aqui que a quantidade de H incorporada no filme diminui com o aumento da potência de rf (menor quantidade de grandes partículas/variações da densidade eletrônica) e da diluição em H₂ (menor quantidade de pequenos espalhadores/poros), indicando que o hidrogênio deve estar presente, principalmente, nas interfaces e/ou heterogeneidades existentes no material, inibindo a formação de ligações pendentes. Este fato evidencia que ambos os parâmetros de deposição (potência de rf e fluxo de H₂) são importantes para a melhora das propriedades dos filmes de um modo geral, e também para a diminuição do conteúdo de H incorporado, promovendo uma melhor coordenação entre átomos de Si e C.

Outra característica importante é que, enquanto a potência de rf age em grandes espalhadores (variações de densidade eletrônica de grandes tamanhos), a diluição em H₂ atua nas pequenas imperfeições da rede. Este resultado mostra algumas das características do processo de deposição utilizado, onde a potência de rf influencia a ordem estrutural em uma maior escala de tamanho, enquanto que as moléculas de H₂ atuam localmente em cada ligação química, promovendo a quebra de ligações mais fracas (C-H e Si-H). Isso também sugere que os pequenos e grandes espalhadores sejam de

natureza diferente, como seria o caso de poros e flutuações da densidade eletrônica (ou aglomerados).

Como a análise por SAXS feita nesta tese baseou-se na suposição de que o material é composto por duas fases (poros e meio), pode-se argumentar que a existência de tipos diferentes de espalhadores invalida a análise qualitativa feita. No nosso caso, essa restrição não se coloca visto que nossas amostras podem ser consideradas como um sistema diluído, em decorrência da baixíssima intensidade espalhada. O único problema seria a análise quantitativa das funções distribuição de volume e de tamanho de espalhadores, $D(R)$ e $N(R)$, uma vez consideramos o mesmo valor de densidade eletrônica para todos os espalhadores.

Logo, o menor contraste de partículas de um determinado tamanho acarretará numa “menor” quantidade relativa de partículas deste tamanho na função $D(R)$ obtida, enquanto que um maior contraste causará uma avaliação superestimada da quantidade destas partículas em relação às demais.

No nosso caso, os grandes espalhadores (de raios maiores que 50 Å) são aparentemente aglomerados de densidade eletrônica maior que a do meio onde eles se encontram. Todavia, na análise realizada pelo programa GNOM, eles são tratados como tendo a mesma densidade eletrônica dos pequenos espalhadores (de raios menores que 50 Å), que podem ser poros. A consequência desta hipótese é que haverá uma quantidade subestimada de aglomerados se comparada com a quantidade de pequenos poros, ou seja, uma quantidade subestimada de grandes espalhadores (> 50 Å) com relação aos pequenos (< 50 Å).

Uma forma de se obter a função $D(R)$ correta, seria efetuar a divisão da função obtida pelo programa GNOM pelo quadrado do contraste de

cada tamanho de partícula. Mas para isso precisamos conhecer a densidade eletrônica do meio, e das partículas de cada tamanho, o que não é trivial.

Uma análise quantitativa do número de espalhadores de nosso sistema é praticamente impossível no momento, todavia, a análise entre a quantidade de pequenos (ou grandes) espalhadores de duas amostras diferentes nos fornece uma comparação qualitativa sobre a variação de sua quantidade nessas amostras.

Na análise realizada aqui, uma menor área dos gráficos de Iq^2 versus q^2 , para qualquer faixa do módulo do vetor de onda, representa uma menor quantidade de espalhadores e/ou um menor contraste entre partículas e meio. Ambos os casos indicam uma melhora da morfologia, seja obtendo uma menor quantidade de um determinado espalhador, ou mesmo diminuindo as variações de densidade eletrônica entre partículas e meio, tornando a amostra mais homogênea.

V.9 – Os efeitos do tratamento térmico

Quanto aos dados de recozimento, vemos que, de todas as amostras recozidas a 1000 °C, as amostras de cada série que mais possuíam carbono em sua composição foram justamente as que apresentaram um maior número de coordenação do Si com O.

Especificamente, para as amostras 3690, notamos que as amostras com maior conteúdo de carbono das duas séries, ambas ligeiramente acima da estequiometria (E1 e E5, respectivamente a amostras com menor fluxo de H₂ e a com maior potência de rf), foram as que mais incorporaram O ligado a silício por átomo de Si, enquanto que as amostras ligeiramente abaixo da

estequiometria (amostras E3 e E4, respectivamente as amostras crescidas com maior diluição de H₂ e com menor potência de rf) incorporaram mais ligações Si-O por átomo de Si do que a amostra estequiométrica, mas bem menos do que as amostras ricas em carbono.

Outra informação interessante é que a maior oxidação de filmes inicialmente ricos em carbono pode indicar a existência de um processo de oxidação no qual existe a troca de átomos de C por O no material, e portanto a liberação de carbono do filme.

Este fato está de acordo com a comparação das transformadas de Fourier dos espectros de EXAFS de uma mesma amostra “*as-grown*” e depois de ataque químico com HF após o último tratamento térmico (1000 °C). Como mostrado na figura 4.28, existe uma menor coordenação do Si com átomos de C na amostra 1599 6h100 após o ataque químico com HF do que a obtida para a mesma amostra “*as-grown*”, mostrando que átomos de C foram substituídos por O (retirados com o ataque químico) durante o processo de oxidação.

Além disso, todo o oxigênio é eliminado com o ataque químico, como vemos por XANES na figura 4.29, o que indica que a oxidação é apenas superficial no decorrer dos tratamentos térmicos aos quais são submetidos os filmes de carbetto de silício amorfo depositados durante este trabalho.

Assim, chegamos à conclusão de que quanto maior o conteúdo inicial de carbono maior seria o grau de oxidação da amostra, não fosse a ordem química do material, que tem influência capital no processo de oxidação, uma vez que, como visto aqui, uma rede melhor coordenada entre átomos de Si e C dificulta a incorporação de oxigênio no filme.

Logo, podemos identificar pelo menos dois mecanismos que interferem no processo de oxidação dos filmes: o conteúdo de carbono (ou silício) e a coordenação entre átomos de Si e C.

Outro resultado que podemos tirar da análise dos dados de EXAFS das amostras tratadas termicamente, é que o óxido formado durante o primeiro recozimento (600 °C) é bem mais desordenado nas amostras 3690 do que nas amostras 1599 (mais ricas em carbono).

Capítulo VI - Conclusões

O aumento da potência de rf durante o processo de deposição por PECVD, dentro do regime de baixa densidade de potência de rf, juntamente com a utilização da diluição da mistura gasosa em H_2 , contribui para o crescimento de filmes de $a-Si_{1-x}C_x:H$ com maior número de ligações silício-carbono, morfologicamente homogêneos e com estrutura de ordem local similar à do material cristalino.

As principais mudanças obtidas nos filmes de $a-Si_{1-x}C_x:H$ depositados por PECVD no decorrer deste trabalho são resumidas na tabela VI.1, mostrando a evolução de algumas das características dos filmes. Isto é, maior conteúdo atômico de Si e C, menor conteúdo de H, menor intensidade espalhada por SAXS, maior dureza, maior número de ligações Si-C e coordenação preferencial entre átomos de Si e C.

Tabela VI.1 – Comparação entre algumas das características químicas, morfológicas e estruturais de filmes de $a-Si_{1-x}C_x:H$ depositados antes e durante esta tese.

	1997	2000
Conteúdo de Si + C	50 a 70 at. %	70 a 80 at. %
Conteúdo de H	30 a 50 at. %	20 a 30 at. %
SAXS	I_{1997}	$I_{2000} < I_{1997}$
Dureza	12 a 17 GPa	33 GPa para $x = 0,5$
Pico de FTIR do Si-C	A_{1997}	$A_{2000} = 2 * A_{1997}$
$N_{SiC} + N_{SiSi}$	$\sim 4,0$ c/ lig. Si-CH _n	$\sim 4,0$ c/ 80 a 90 % de lig. Si-C para $x = 0,5$

Para as amostras 3690, foi observado um comportamento sistemático da primeira esfera de coordenação e do número de ligações Si-C com o aumento da potência de rf: filmes crescidos com baixa potência de rf (5-20 W) apresentam a primeira esfera de coordenação do Si parcialmente preenchida com uma mistura de átomos de silício e carbono; com o aumento da potência de rf (30-100 W) o material se torna estruturalmente mais ordenado (o número de átomos de carbono aumenta na primeira esfera de coordenação do Si, onde ao mesmo tempo, o número de átomos de silício diminui, praticamente desaparecendo para uma potência igual ou superior a 50 W). Todavia, a utilização de um valor muito alto da potência de rf (200 W) deve ser evitado, devido à formação de ligações C-C sp^2 na fase sólida, juntamente com um aumento considerável da quantidade de ligações C-H_n.

A diluição em H₂ melhora as propriedades químicas, morfológicas e estruturais do α -Si_{1-x}C_x:H, aumentando o número de átomos de silício na segunda esfera de coordenação do silício (átomos de Si a 3,08 Å), ou primeira esfera de coordenação do carbono (átomos de Si a 1,89 Å), para potências de rf superiores a 30 W.

O fato de todo carbono (silício) estar ligado com, pelo menos 2 átomos de silício (carbono) e, por outro lado, filmes estequiométricos apresentarem cerca de 3,6 átomos de Si ligados a cada carbono, e 3,6 átomos de C ligados a cada silício, está de acordo com a observação de uma segunda esfera de coordenação formada por átomos de silício a 3,08 Å do átomo central, mostrando o alto grau de ordem química e estrutural desses filmes.

Estes resultados são reforçados pela maior área dos picos de FTIR da ligação Si-C (duas vezes a área obtida para filmes depositados sem diluição em H₂ e 20 W de potência de rf)¹⁶ bem como a maior dureza obtida (33 GPa) para filmes depositados utilizando-se diluição em H₂ e mais alta potência de rf.

Além disso, filmes estequiométricos possuem entre 80 e 90 % do total de suas ligações realizadas entre átomos de Si e C, apresentando também uma baixa concentração de ligações C-H_n, em quantidade inferior aos valores obtidos em filmes preparados sem diluição em H₂.⁴⁶

A consistência de todas as técnicas de caracterização (FTIR, RBS, XANES e EXAFS) demonstram que a técnica de FTIR, por si só, é uma ferramenta poderosa e fácil a ser utilizada na obtenção de informações a respeito da quantidade relativa de carbono e/ou silício nos filmes. Não apenas o pico de absorção do Si-C em torno de 780 cm⁻¹ pode ser utilizado, mas também os picos referentes às ligações Si-H e C-H_n (em 2090 e 2900 cm⁻¹, respectivamente) podem ser úteis na análise. Para nossos filmes, a quantidade de ligações Si-H por átomo de silício tem se mostrado aproximadamente constante para um mesmo fluxo de silano, mas decresce com a diminuição do fluxo de silano.

Dos dados de SAXS, observamos que o conteúdo de hidrogênio no filme está correlacionado com a quantidade de partículas espalhadoras e/ou poros do material. Os resultados mostraram que a densidade relativa de espalhadores é proporcional ao conteúdo de H nas amostras, indicando que o hidrogênio pode estar presente nas interfaces entre poros/partículas e matriz amorfa ou nas próprias heterogeneidades, saturando ligações pendentes. Além disso, enquanto a potência de rf utilizada age na estrutura dos filmes em uma maior escala de tamanho, a diluição em H₂ atua na nanoestrutura do material.

Estes resultados confirmam conclusões⁴⁰ anteriores de que os filmes de α -Si_{1-x}C_x:H depositados dentro do regime de plasma faminto por silano apresentam tanto uma ordem química quanto estrutural muito parecida à do SiC cristalino. Este trabalho mostra também que é possível melhorar as propriedades estruturais dos filmes de α -Si_{1-x}C_x:H crescidos por PECVD

através de uma seleção dos parâmetros de deposição, como potência de rf, fluxo de silano e diluição em hidrogênio, além da relação de fluxos entre silano e metano.

Parâmetros otimizados para crescer filmes homogêneos, estruturalmente similares ao c-SiC, são a utilização de uma potência de rf entre 50 e 150 W, um fluxo de H_2 de pelo menos 600 sccm, juntamente com um baixo fluxo de silano (menor que 3,6 sccm) e uma concentração de metano entre 90 e 95 % na câmara de deposição.

Todavia, outros parâmetros como pressão de deposição podem ser também estudados, de forma a avaliar seus efeitos nas propriedades dos filmes. Um outro estudo que poderia ser feito é a deposição de várias amostras com x próximo a 0,5, através do controle do fluxo de silano, da potência de rf e da diluição em H_2 . Este tipo de estudo permitiria avaliar a possibilidade de se aumentar ainda mais a coordenação entre átomos de Si e C para filmes estequiométricos.

Quanto aos recozimentos, foi possível identificar a coexistência de pelo menos dois parâmetros que influenciam na oxidação (superficial) dos filmes de carbetos de silício: o conteúdo de carbono e a ordem química e/ou estrutural. Além disso, o óxido formado durante o primeiro recozimento (600 °C) é bem mais desordenado nas amostras crescidas com maior fluxo de silano.

Bibliografia

1. J. Tauc, R. Grigorovici e A. Vancu, Phys. Stat. Sol. **15**, 627 (1966).
2. A. Madan e M.P. Shaw, *Physics and Applications of Amorphous Semiconductors*, Academic Press, 1988, p. 149.
3. J. Bullo e M.P. Schmidt, Phys. Stat. Sol. (b) **143**, 345 (1987).
4. W.K. Choi, L.J. Han e F.L. Loo, J. Appl. Phys **81** (1), 276 (1997).
5. M.D. Stamate, Appl. Surf. Sci. **172** (1-2), 47 (1997).
6. S. Boily, M. Chaker *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. **B 9** (6), 3254 (1991).
7. M.A. Khakani e M. Chaker, J. Vac. Sci. Tech. **B 11** (6), 2930 (1993).
8. M. Chaker, S. Boily *et al.*, J. Vac. Sci. Tech. **B 10** (6), 3191 (1992).
9. J.-W. Lee e K.S. Lim, Appl. Phys. Lett. **69**(4), 547 (1996).
10. H. Sung, G. Erkens *et al.*, Surf. Coat. Technol. **54/55**, 541 (1992).
11. A.R. Shimkunas, P.E. Mauger *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. **B 9**, 3258 (1991).
12. M.B. Yu, Rusli *et al.*, Thin Solid Films **377-378**, 177 (2000).
13. S.F. Yoon, R. Ji e J. Ahn, Mat. Sci. Eng. **B 41** (2), 273 (1996)
14. J. Huran, J. Safrankova e A.P. Kobzev, Vacuum **50** (1-2), 103 (1998).
15. R.J. Prado, M.C.A. Fantini, M.H. Tabacniks *et al.*, J. Non-Cryst. Sol. **283**, 1 (2001).
16. R.J. Prado, M.C.A. Fantini, I. Pereyra, G.Y. Odo e M. Lepienski, J. Appl. Cryst. **34**, 465 (2001).
17. Y. Hamakawa, Sol. Wind Technol. **6** (3), 241 (1989).
18. D.A. Anderson e W.E. Spear, Philos. Mag. B **35**, 1 (1977).
19. P.G. Le Comber, J. Non-Cryst. Solids **115**, 1 (1989).
20. Philos. Mag. B **60**, 3, 11, 23, 35 (1989).
21. D.E. Carlson, IEEE Trans. Electron. Dev. **36**, 2775 (1989).

22. W.A. Nevin *et al.*, Nature **368**, 529 (1994).
23. T. Ma, J. Xu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **72**(1), 13 (1998).
24. T.-S. Jen *et al.*, IEEE Trans. Electron. Dev. **44**(4), 565 (1997).
25. P. Mandracci, F. Giorgis e C.F. Pirri, Rev. Sci. Instr. **70** (5), 2235 (1999).
26. D. Caputo, G. de Cesare *et al.*, IEEE-Trans. Electron. Devices **43** (9), 1351 (1996).
27. T. Ichihara e K. Aizawa, J. Non-Cryst. Sol. **227-230** (2), 1345 (1998).
28. G. Cocorullo, F.G. della Corte *et al.*, J. Non-Cryst. Sol. **227-230** (2), 1118 (1998).
29. L. Jiang, X. Chen *et al.*, Thin Solid Films **352**, 97 (1999).
30. M.H. Lee, J.M. Eldridge *et al.*, J. Electrochem. Soc. **129**, 2174 (1982).
31. A. Klumpp, U. Schaber *et al.*, Sensors Mater. **6**, 349 (1994).
32. W. Xing, A.M. Wilson *et al.*, J. Electrochem. Soc. **144**, 2410 (1997).
33. M.A. El Khakani, M. Chaker *et al.*, J. Mater. Res. **9** (1), 96 (1994).
34. M.J. Loboda e M.K. Ferber, J. Mater. Res. **8** (11), 2908 (1993).
35. I.J. McColm, in *Ceramic Materials*, pp. 209-223, Plenum.
36. K. Mui, D.K. Basa e F.W. Smith, Phys. Rev. B **35**, 8089 (1987).
37. R.S. Sussmann e R. Ogden, Philos. Mag. B **44**, 137 (1981).
38. I. Pereyra e M.N.P. Carreño, J. Non-Cryst. Solids **201**, 110 (1996).
39. R.K. Onmori, I. Pereyra, C. Sasaki e M.N.P. Carreño, em *Proceedings of the 9th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, editado por W. Palz, G. T. Wrixon e P. Helm, Kluwer, 1989, p. 33.
40. V. Mastelaro, A.M. Flank, M.C.A. Fantini, D.R.S. Bittencourt, M.N.P. Carreño e I. Pereyra, J. Appl. Phys. **79**, 1324 (1996).
41. I. Solomon, M.P. Schmidt e H. Tran-Quoc, Phys. Rev. B **38**, 9895 (1988).

42. A.H. Mahan, D.L. Williamson, B.P. Nelson e R.S. Crandall, Solar Cells **27**, 465 (1989).
43. D.L. Williamson, A.H. Mahan, B.P. Nelson e R.S. Crandall, Appl. Phys. Lett. **55** (8), 783 (1989).
44. R.J. Prado, M.H. Tabacniks, D.R.S. Bittencourt, M.C.A. Fantini, M.N.P. Carreño e I. Pereyra, J. Appl. Cryst. **30**, 659 (1997).
45. M.N.P. Carreño, I. Pereyra, M.C.A. Fantini, H. Takahashi e R. Landers, J. Appl. Phys. **75**, 538 (1994).
46. I. Pereyra, M.N.P. Carreño, M.H. Tabacniks, R.J. Prado e M.C.A. Fantini, J. Appl. Phys **84** (5), 1 (1998).
47. M.N.P. Carreño, *Filmes de Carbetto de Silício de Alto Gap Óptico Obtidos Pela Técnica de PECVD*, Tese de Doutorado, Escola Politécnica da USP, 1994.
48. R. J. Prado, *Propriedades Químicas e Morfológicas de Filmes Hidrogenados de Carbetto de Silício Amorfo*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da USP, 1997.
49. C.C. Tsai, G.B. Anderson and R.Thompson, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.192, 475.
50. M. Kondoet *et al.*, J. Appl. Phys. **80**, 6061 (1996).
51. Y. Zhenrui *et al.*, Brazilian J. of Phys **27A** (4), 105 (1997).
52. Y. Tang e R. Braunstein, Appl. Phys. Lett. **66**(6), 721 (1995).
53. M.L. de Oliveira, S.S. Camargo Jr *et al.*, J. Appl. Phys. **71** (3), 1531 (1992).
54. F. Demichelis, F. Giorgis *et al.*, Sol. State Comm. **96** (1), 17 (1995)
55. I. Pereyra, M.N.P. Carreño, R.J. Prado, M.H. Tabacniks e M.C.A. Fantini, Braz. J. Phys. **27A** (4), 150 (1997).

56. M. Hirose, Glow Discharge, em *Semiconductors and Semimetals*, vol. 21-A, Academic Press, 1984, editado por J.I. Pankove.
57. O.A. Weinreich e A. Ribner, J. Electrochem. Soc. **115**, 1090 (1968).
58. J. Folsh *et al.*, Appl. Phys. Lett. **61** (25), 3029 (1992).
59. J.W. Yi, Y.H. Lee e B. Farouk, Thin Solid Films **326** (1-2), 154 (1998).
60. A. Tabata, H. Kamijo *et al.*, J. Non-Cryst. Solids **227-230**, 456 (1998).
61. N.B. Colthup, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2^a ed, Academic Press, 1975.
62. R.T. Conley, *Infrared Spectroscopy*, Allyn and Bacon, 1966.
63. P.J. Zanzucchi, The Vibrational Spectra of a-Si:H, em *Semiconductors and Semimetals*, vol. 21-B, Academic Press, 1984, editado por J.I. Pankove.
64. Nicolet Instrument Corp., *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*, <http://www.nicolet.com/pdf/!INTROFT.pdf> (outubro/2001).
65. B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover, 1990.
66. A. Guinier, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Dover, 1994, Cap. 10.
67. L.A. Feigin e D.I. Svergun, *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray Scattering*, Plenum Press, 1987.
68. A. Guinier e G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley and Sons, 1955.
69. O. Glatter e O. Kratky, *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, 1982.
70. O. Glatter, J. Appl. Cryst. **10**, 415 (1977).
71. D.I. Svergun, J. Appl. Cryst. **25**, 495 (1992).
72. P.A. Lee *et al.*, Rev. Mod. Phys. **53**(4), 769 (1981).

73. D.C. Koningsberger e R. Prins, Editores, *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*, John Wiley & Sons, 1988.
74. J.J. Rehr e R.C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* **72** (3), 621 (2000).
75. F.W. Lytle, *J. Sync. Rad.* **6** (3), 123 (1999).
76. J.J. Rehr, R.C. Albers, C.R. Natoli e E.A. Stern, *Phys. Rev.* **B 34**, 4350 (1986).
77. R. de L. Kronig, *Z. Phys.* **70**, 317 (1931).
78. R. de L. Kronig, *Z. Phys.* **75**, 468 (1932).
79. D.R. Hartree, R. de L. Kronig, e H. Petersen, *Physica* **1**, 895 (1934).
80. T. Shiraiwa, T. Ishimura e M. Sawada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **138**, 848 (1958).
81. D.E. Sayers, E.A. Stern e F.W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1204 (1971).
82. W. Schaich, *Phys. Rev.* **B 8**, 4078 (1973).
83. J.J. Rehr e R.C. Albers, *Phys. Rev.* **B 41**, 8139 (1990).
84. S.I. Zabinsky, J.J. Rehr *et al.*, *Phys. Rev.* **B 52**, 2995 (1995).
85. J. Stöhr, C. Noguera e T. Kendelewicz, *Phys. Rev.* **B 30** (10), 5571 (1984).
86. J. Stöhr *et al.*, *Phys. Rev.* **B 20** (2), 664 (1979).
87. H. Henneken, F. Scholze e G. Ulm, *J. Appl. Phys.* **87** (1), 257 (2000).
88. M. Kasrai, W.N. Lennard *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **99**, 303 (1996).
89. UDAC (Ultra Dense Amorphous Carbon), supplied by Kao Co. Akabane 2606, Ichikaimachi, Haga, Tochigi, Japan 321-34.
90. J.E.E. Baglin, A.K. Kellock, M.A. Crockett and A.H. Shih, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **B64**, 469 (1992).
91. W.C. Oliver e G.M. Phar, *J. Mat. Res* **7** (6), 1564 (1992).
92. G. Kellerman, F.C. Vicentin *et al.*, *J. Appl. Cryst.* **30**, 880 (1997).

93. A. Michalowicz, *EXAFS pour le Mac*, Logiciels por la Chimie, (Société Française de Chimie, Paris, 1991) pp 102.
94. Pavia, D.L et al., *Introduction to Spectroscopy*, Harcourt College Publishers, 2001.
95. S. Pascarelli, F. Boscherini *et al.*, Phys. Rev. **B 45** (4), 1650 (1992).
96. G.S. Cargill III e F. Spaepen, J. Non-Cryst. Solids **43**, 91 (1981).
97. R. Kowalkowski e H.E. Hintermann, Diamond and Related Materials **2**, 1330 (1993).
98. A.K. Costa, S.S. Camargo Jr., C.A. Achete e R. Carius, Thin Solid Films **377-378**, 243 (2000).

Apêndices

A.1 - A Linha SA32 do Anel SuperACO/LURE

Na saída de um dos ímãs utilizados no desvio dos pacotes de pósitrons estocados no anel do síncrotron SuperACO (Orsay, França), dispomos de um feixe branco de raios X fracamente divergente (divergência vertical inferior à 1 mrad). O esquema da linha de luz SA32 é ilustrado na figura A.1, sendo que o sistema de bombeamento e vácuo não se encontra representado na figura. Na figura A.2 vemos uma foto da linha SA32.

A.1.1 – Visão Geral

O primeiro elemento, de grande importância para a linha é um espelho toroidal de relação 1 por 1 (ou seja, a distância entre ponto de emissão da radiação e o espelho é igual à distância entre o espelho e ponto de focalização da radiação) colocado a sete metros da fonte. Sua função é de focalizar verticalmente e horizontalmente a maior quantidade possível do feixe de raios X gerado pelo anel, aumentando o fluxo total de fótons incidente sobre a amostra. Ele funciona em incidência quase rasante ($\cong 0,75^\circ$) e em modo de reflexão total.

O espelho realiza também um corte no espectro de radiação branca proveniente do anel, sendo que a energia de corte, o valor acima do qual os fótons não são mais refletidos dependem do recobrimento do espelho e do ângulo de incidência, e neste caso é da ordem de 3,5 keV.

O segundo elemento, de fundamental importância para o bom funcionamento da linha, que permite a utilização desta para a realização de experiências de absorção de raios X é o monocromador, que seleciona a energia do feixe de raios X segundo a lei de Bragg.

Fig. A.1 – Esquema da linha SA32 do LURE, Orsay, França.

Fig. A.2 –Linha SA32 do LURE vista por cima.

O monocromador da linha SA32 é um duplo cristal. O primeiro monocristal seleciona o comprimento de onda desejado. O segundo cristal, sempre paralelo ao primeiro, desliza sobre um suporte metálico projetado de maneira a controlar a distância entre os dois cristais, fazendo com que o feixe de raios X proveniente do primeiro monocristal se desloque sobre o segundo cristal em função do ângulo de difração, mas permitindo a obtenção de um feixe paralelo ao feixe proveniente do anel com foco fixo sobre a amostra a ser estudada.

O esquema do monocromador de duplo cristal é ilustrado na figura A.3, enquanto a figura A.4 mostra uma foto do monocromador.

Fig. A.3 – Esquema de funcionamento do monocromador de duplo cristal da linha SA32.

Fig. A.4 – Foto do monocromador de duplo cristal da linha SA32 do LURE.

O segundo cristal apresenta ainda um grau de rotação suplementar, situado no seu plano e perpendicular ao primeiro eixo de rotação, cuja função é de otimizar o paralelismo dos planos difratores. O movimento de rotação dos dois cristais permite a variação da energia do feixe de raios X incidente sobre a amostra, e portanto a obtenção do domínio espectral necessário para a aquisição de um espectro de absorção de raios X.

Os domínios energéticos utilizáveis para a realização de um espectro dependem do tipo do cristal utilizado como monocromador. A tabela A.1 mostra algumas características, inclusive o intervalo em energia recomendado para cada um dos cristais possíveis de serem utilizados como monocromadores na linha SA32.

Tabela A.1 – Características dos diferentes cristais monocromadores da linha SA32.

Cristal	Plano difrator (hkl)	$2d_{hkl}$ (Å)	E_{min} (eV) ($\theta = 72^\circ$)	E_{max} (eV) ($\theta = 8^\circ$)	Resolução (eV)
KAP	(100)	26,632	490	3349	1,0 eV a 700 eV
YB ₆₆	(400)	23,44	556	3800	0,9 eV a 800 eV
Berílio	(10 $\bar{1}$ 0)	15,954	818	5590	0,3 eV a 900 eV
α -SiO ₂	(10 $\bar{1}$ 0)	8,5120	1533	10477	0,4 eV a 1600 eV
InSb	(111)	7,4806	1744	11922	0,7 eV a 2000 eV
Ge	(111)	6,532	2000	6820	0,9 eV a 3000 eV
Si	(111)	6,2708	2081	14222	0,3 eV a 3000 eV

A disponibilidade de vários cristais diferentes é importante devido à possibilidade de escolha tanto do cristal com melhor resolução em energia na região espectral de interesse, quanto de um cristal que não possua picos de difração ou elementos químicos com bordas de absorção na faixa de energia necessária para a realização dos experimentos, o que causaria o aparecimento de defeitos (“*glitches*”) no espectro de absorção, dificultando a realização de uma análise de boa qualidade.

A resolução em energia do monocromador (ΔE) é obtida a partir da lei de Bragg, sendo que

$$\frac{\Delta E}{E} = \cot \theta \Delta \theta \quad [\text{A.1}]$$

onde ΔE é a resolução em energia, $\Delta \theta$ é a divergência vertical do feixe, E é a energia do feixe difratado, e θ o ângulo de Bragg.

Vemos que a resolução é melhor quanto mais baixa a energia difratada (maior o ângulo de Bragg), e quanto menor a divergência do feixe. Temos então que, para um mesmo valor de energia, é interessante escolher um cristal monocromador que corresponda ao maior ângulo de Bragg.

O conjunto dos dispositivos da linha está sob alto vácuo (10^{-7} Torr) gerado por uma bomba turbo-molecular, e janelas de berílio de 8 μm de espessura, colocadas em diferentes posições da linha de luz. As janelas permitem a proteção do vácuo tanto do anel quanto da câmara de ultra-alto vácuo (descrita mais adiante) do restante da linha, além de funcionarem como filtros, evitando a excessiva deterioração dos cristais monocromadores pela radiação ultra-violeta proveniente do anel. São ainda utilizadas armadilhas frias (de nitrogênio líquido) de forma a melhorar a qualidade do vácuo na linha de luz.

A medida da intensidade do feixe de raios X incidente sobre a amostra é realizada pela técnica de rendimento eletrônico total (“*Total Electron Yield*”) utilizando-se uma fina película polimérica, recoberta por uma camada de titânio de 600 Å de espessura, posicionada após o monocromador.

A.1.2 – Câmaras de análise

Duas câmaras de análise estão situadas na parte final da linha. A primeira (situada a aproximadamente 6 m do espelho focalizador) permite a realização de experiências de absorção de raios X em modo de detecção por transmissão, rendimento total de elétrons e também por fluorescência de raios X. O conjunto de diferentes válvulas da linha permite o isolamento desta câmara de análise, de maneira a permitir uma troca rápida das amostras a serem medidas sem a quebra do vácuo no restante da linha.

Já a segunda câmara de análise situa-se no ponto focal do espelho, e se trata de uma câmara de ultra-alto vácuo (10^{-10} Torr), dedicada à realização de experiências de EXAFS de superfície (“*Surface*” EXAFS ou SEXAFS), seja por rendimento total de elétrons, fluorescência ou detecção de elétrons Auger. Ela é isolada do restante da linha por uma válvula manual (quando não está em uso) e uma janela de berílio, e possui seu próprio sistema de bombeamento e vácuo, formado por duas bombas: uma turbo-molecular e uma iônica.

Esta segunda câmara está equipada com um detector de fluorescência de raios X com 7 cristais de Ge (detector multielemento) que permite a realização de experiências em compostos nos quais os elementos químicos absorvedores estão presentes em muito baixa quantidade ($< 1\%$).

Além de um filamento de tungstênio, que permite o aquecimento das amostras em alto vácuo, um sistema de resfriamento das amostras (nitrogênio líquido), e um multiplicador de elétrons (detector) do tipo “*channeltron*”, ela está também equipada com um canhão e um analisador de elétrons, que permitem a realização de experiências de fotoemissão ressonante

e de detecção de elétrons Auger, altamente sensíveis ao estado das primeiras camadas atômicas da superfície do material.

Tanto o detector multielemento quanto o analisador de elétrons possuem um sistema de translação que permite a aproximação ou afastamento dos mesmos com relação à amostra, de forma a garantir a mais alta taxa de contagem possível, sem a saturação dos limites de detecção.

A.2 – GNOM e Critérios Perceptuais

O conteúdo deste apêndice foi completamente traduzido do manual de instruções do programa GNOM, versão 42.2.

A.2.1 - Parâmetros de Regularização

A principal questão para a resolução de problemas definidos inapropriadamente ("*ill-posed problems*"), é como estabilizar devidamente a solução (aqui, seria como encontrar um parâmetro de regularização, *ALPHA*, positivo, que exija a validade da solução). No nosso caso, quanto maior o valor de *ALPHA*, mais atenção é dada à suavidade da função distribuição e menor a importância dada à representatividade dos dados experimentais.

Este tipo de busca pode ser realizada por métodos diferentes [1-3], sendo que nenhum deles é totalmente seguro.

A.2.2 - Critérios Perceptuais

Na versão do programa GNOM utilizado aqui (v.42.2), o computador é instruído a escolher uma solução (função distribuição) plausível baseando-se em alguns critérios, como a suavidade da solução, estabilidade, ausência de desvios sistemáticos, etc. Alguns destes critérios serão totalmente satisfeitos com o aumento do valor de *ALPHA*, enquanto outros pelo seu decréscimo. Temos então que um compromisso entre os diferentes parâmetros deverá ser encontrado.

Cada critério é expresso matematicamente. Para uma dada solução, calcula-se o valor de cada critério e se compara com o valor tido como ideal ("*Ideal*"), sendo que cada estimativa parcial (de cada um dos parâmetros) segue uma formulação gaussiana:

$$P(i) = EXP (- [(A(i) - B(i))/SIGMA(i)]^{**2})$$

onde,

$A(i)$ - valor ("*Ideal*") esperado para o critério i ,

$B(i)$ - valor atual do critério i ,

$SIGMA(i)$ - largura da distribuição do critério i (FWHM/1,665).

(os valores $A(i)$ e $SIGMA(i)$ são especificados a priori, pelo usuário). Temos então que a estimativa total ("*TOTAL*"), que nos mostra o quanto a solução atual se aproxima do estabelecido pelos critérios perceptuais, é calculada como

$$TOTAL = P = SUM (P(i) * W(i)) / SUM (W(i))$$

onde,

$W(i)$ - peso escolhido para o critério i (também fixado pelo usuário).

Como todos os $P(i)$ estão entre 0 e 1, temos também que P estará sempre entre 0 e 1, sendo que o programa procura então por um máximo da estimativa total P . Maior o valor de P , mais a solução se aproxima do estabelecido pelos critérios perceptuais.

Os seguintes critérios podem ser usados no cálculo da estimativa P :

DISCRP --- teste do chi-quadrado no espaço recíproco (utilizando os desvios padrões especificados). Se eles estão corretos, devemos obter um valor ligeiramente inferior a 1 (o valor ideal é tomado como 0.7). Aumenta com *ALPHA*.

OSCILL --- mostra a suavidade da solução. Estimada como a razão $\|dp/dr\| / \|p\|$ relacionada a esta razão por uma função seno monomodal. Decresce com *ALPHA*. O valor ideal é 1.1 (para uma função característica de uma esfera uniforme). Aqui $\| \|$ indica a função módulo.

STABIL --- mostra a estabilidade da solução com respeito à variação de *ALPHA*, e é calculada como $d(\ln\|p\|)/d(\ln(ALPHA))$. O valor ideal é 0.

SYSDEV --- indica a presença de desvios sistemáticos na curva restaurada $I_{res}(s)$ com relação aos dados experimentais $I_{exp}(s)$. ($I_{exp}(s) \rightarrow p(r) \rightarrow I_{res}(s)$) Calculada como $N1 / (N/2)$, onde N é o número de pontos experimentais, e $N1$ é o número de vezes que ocorre mudança de sinal na diferença ($I_{exp} - I_{res}$). O valor ideal é 1. Parâmetro muito importante (a não ser que você suspeite da presença de desvios sistemáticos em seus dados). Aumenta com *ALPHA*.

POSITV --- razão entre a integral da parte positiva de $p(r)$ e a integral do módulo da função $p(r)$. O valor ideal é 1.

VALCEN --- indica a validade do intervalo escolhido no espaço real (norma relativa da parte central de $p(r)$). O valor ideal tende a 1 (0.95 para uma esfera). E fornece valores muito abaixo de 1 se o intervalo escolhido é muito largo.

O processo de busca do melhor valor de *ALPHA* funciona da seguinte maneira. Primeiro o programa encontra o maior valor teórico de *ALPHA* (maior *ALPHA*) para o dado problema [1]. Ele tenta então maximizar a estimativa total com o determinado conjunto de $A(i)$, $SIGMA(i)$ e $W(i)$. O Conjunto padrão de parâmetros perceptuais é

Parameter	DISCRP	OSCILL	STABIL	SYSDEV	POSITV	VALCEN
Weight	1.000	3.000	3.000	3.000	1.000	1.000
Sigma	0.300	0.600	0.120	0.120	0.120	0.120
Ideal	0.700	1.100	0.000	1.000	1.000	0.950

Onde, neste caso, os parâmetros *OSCILL*, *STABIL* e *SYSDEV* são considerados como os mais importantes.

O programa avalia primeiramente a tabela das estimativas totais para $ALPHA < 1000 * maiorALPHA$, e então realiza um processo de refinamento na região onde se encontra o máximo da estimativa, de maneira a maximizá-la.

Após encontrar a solução, o usuário pode aceitá-la, mudar o peso e/ou largura da distribuição para qualquer dos critérios, tentar obter uma nova estimativa máxima, ou mudar *ALPHA* manualmente.

Quando se aumenta a largura da distribuição para um dado parâmetro, maiores desvios com relação ao valor esperado para este parâmetro

serão permitidos. Aumentando o peso de um parâmetro, coloca-se em prática um fator ainda mais importante na estimativa, deslocando-se em *ALPHA* a solução obtida maximizando-se a estimativa, de maneira a satisfazer totalmente as necessidades deste critério em particular.

Um dado conjunto modificado de parâmetros (critérios perceptuais) pode ser armazenado em um arquivo ASCII e então utilizado novamente para um sistema similar (aqui todos os parâmetros, até mesmo o valor ideal para cada um dos critérios, podem ser modificados).

Referências

1. A.N. Tikhonov e V.Ya. Arsenin, Solution of Ill-Posed Problems, NY, Wiley (1977).
2. O. Glatter, J.Appl.Cryst. **10**, 415 (1977).
3. D.I. Svergun, A.V. Semenyuk e L.A. Feigin, Acta Cryst. **A44**, 244 (1988).

Trabalhos Decorrentes da Presente Tese

Artigos Publicados:

1. R.J. Prado, M.C.A. Fantini, M.H. Tabacniks, I. Pereyra e A.M. Flank, “*Thin films of α -Si_{1-x}C_x:H deposited by PECVD: the rf power and H₂ dilution role*”, Materials Science Forum **338-342**, 329-332(2000).
2. I. Pereyra, C.A. Villacorta, M.N.P. Carreño, R.J. Prado e M.C.A. Fantini, “*Highly ordered amorphous silicon-carbon alloys obtained by rf PECVD*”, Brazilian Journal of Physics **30 (3)**, 533-540 (2000).
3. R.J. Prado, M.C.A. Fantini, M.H. Tabacniks, C.A. Villacorta Cardoso, I.Pereyra e A.M. Flank, “*Improvements on the local order of amorphous hydrogenated silicon carbide films*”, Journal of Non-Crystalline Solids **283**, 1-10 (2001).
4. R.J. Prado, M.C.A. Fantini, I.Pereyra, G.Y. Odo e C.M. Lepienski “*Structural and morphological investigation of amorphous hydrogenated silicon carbide*”, Journal of Applied Crystallography **34**, 465-472 (2001).
5. M. C. A. Fantini, T. F. D’Addio, R. J. Prado, W. L. Scopel e I. Pereyra, “*Annealing effects on the properties of amorphous silicon based alloys*”, Journal of Non-Crystalline Solids (2001). Submetido.

Trabalhos apresentados em conferências:

1. R.J. Prado, A.M. Flank, M.C.A. Fantini e I. Pereyra, “*Filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ de alta ordem estrutural crescidos por PECVD*”, IX REUNIÃO ANUAL DE USUÁRIOS DO LNLS, Campinas / SP (1999).
2. R.J. Prado, A.M. Flank, M.C.A. Fantini e I. Pereyra, “*PECVD $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ Thin Films With High Structural Order*”, IX BRAZILIAN WORKSHOP ON SEMICONDUCTOR PHYSICS, Belo Horizonte / MG (1999).
3. R.J. Prado, M.C.A. Fantini, C.A.V. Cardoso e I. Pereyra, “*Structure and Morphology of Amorphous Hydrogen-Silicon Carbide*”, SMALL ANGLE SCATTERING’99 (SAS’ 99), Brookhaven, EUA (1999).
4. R.J. Prado, M.C.A. Fantini e I. Pereyra, “*SAXS de filmes finos homogêneos de $a\text{-SiC:H}$* ”, X REUNIÃO ANUAL DE USUÁRIOS DO LNLS, Campinas / SP (2000).
5. M.C.A. Fantini, R.J. Prado, W.L. Scopel e M.H. Tabacniks, “*Combination of x-ray absorption spectroscopy and Rutherford backscattering for the analysis of amorphous Si-based thin films*”, VII SEMINÁRIO LATINO-AMERICANO DE ANÁLISES POR TÉCNICAS DE RAIOS X, São Pedro / SP (2000).
6. R.J. Prado, M.C.A. Fantini, M.H. Tabacniks, I. Pereyra e A.M. Flank, “*The deposition of highly homogeneous PECVD amorphous hydrogenated silicon carbide thin films*”, LURE USERS MEETING 2001, Orsay, França (2001).
7. R.J. Prado, A.M. Flank e E. Doelsh, “*Considerations on Debye-Waller correlations for EXAFS multiple scattering data analysis of diatomic materials*”, LURE USERS MEETING 2001, Orsay, França (2001).
8. M.C.A. Fantini, T.F. D’Addio, R.J. Prado, W.L. Scopel, “*Annealing effects on the properties of amorphous silicon based alloys*”, FIRST INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NON-CRYSTALLINE SOLIDS IN BRAZIL AND FIFTH BRAZILIAN SYMPOSIUM ON GLASS AND RELATED MATERIALS, Foz do Iguaçu / PR (2001).