

**Propriedades ópticas de filmes finos de Silício amorfo
hidrogenado dopados com Érbio**

Victor Inacio de Oliveira

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física de São
Carlos, da Universidade de
São Paulo, para obtenção do
título de Mestre em Ciências:
Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta ^{ck}

USP/IFSC/SBI

São Carlos – 2005



8-2-001705

Oliveira, Victor Inacio

“Propriedades ópticas de filmes finos de Silício amorfo hidrogenado dopados com Érbio”

Victor Inácio de Oliveira – São Carlos, 2005

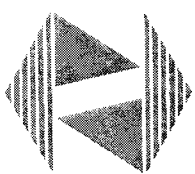
Dissertação (Mestrado) – Área de Física Aplicada do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo

2005 - Páginas: 69

Orientador: Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta

1. Filmes finos; 2. Silício amorfo

I. Título



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE VICTOR INÁCIO DE OLIVEIRA, APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 20/09/2005.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Antônio Ricardo Zanatta (Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Máximo Siu Li - IFSC / USP

Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva - UNESP

IFSC-321 2005-09-20 10:00:00

AGRADECIMENTOS

Ao Prof^o. Dr. Antonio Ricardo Zanatta, pela brilhante orientação deste trabalho, pelos importantes conselhos e também pela amizade.

À Cristina T. M. Ribeiro, do LFF-IFSC, pela colaboração, conselhos, apoio e discussões que foram de grande valor para este trabalho.

Ao Prof. Dr. Maximo Siu Li, do Instituto de Física de São Carlos pelo empréstimo do LASER de diodo.

Ao Prof^o Dr. Fernando Lazaro Freire Jr., do Departamento de Física da PUC-Rio pelas medidas de RBS/ERD.

Ao Lucas Muniz do Grupo de Conversão Fotovoltáica da UNICAMP pela ajuda com o *software* PUMA.

Aos técnicos da oficina de criogenia Aldimar Tadeu Jesuino Constante, José Celso Yukio Camikado e Luciano Lopes Felipe.

A Cláudia Amato, Wladerez A. Gounella Caiado e Cristiane Gomes Lazarini Estella pelos trabalhos de secretária

À Prof^a Dr^a Sonia Hatsue Tatumi da FATEC-SP, pelas dicas e conselhos dados principalmente no meu trabalho de conclusão de curso que foram de grande valia no presente trabalho.

Aos colegas do IFSC, Fransisco, Waldir, Higor, Angelo, Fábio, pela amizade, confiança e colaboração.

Aos colegas da FATEC-SP, Alex, Bruno, Eduardo, Emanuel, Fabio, Fabrizzio, Rafael, Renato também pela amizade, confiança e colaboração.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

A todos, que, direta ou indiretamente, contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

RESUMO

Em função de suas potenciais aplicações tecnológicas (células solares, TFT– transistores de filme fino, etc.), o estudo de semicondutores amorfos tem despertado o interesse da comunidade científica desde o final da década de 70. Mais recentemente, este interesse foi renovado com a perspectiva de se produzirem dispositivos emissores de luz totalmente baseados no silício e em sua bem estabelecida tecnologia (micro-)eletrônica. Dentre as principais abordagens adotadas para a obtenção de materiais luminescentes à base de silício, destaca-se aquela envolvendo sua dopagem com íons terra-rara e/ou metais de transição, por exemplo. Tendo isto por base, este trabalho diz respeito ao preparo e posterior caracterização de filmes finos de silício amorfo hidrogenado (a-SiH) dopados com o íon Er^{3+} . Todos os filmes considerados neste estudo foram preparados pela técnica de *sputtering* de rádio frequência, em uma atmosfera controlada de argônio e hidrogênio. Com o objetivo de se investigar a influência exercida pela temperatura na estrutura atômica e composição química nos processos ópticos destes filmes, todos foram submetidos a tratamentos térmicos cumulativos até 700 °C. Para isto, os filmes foram caracterizados pelas técnicas de espalhamento *Raman*, fotoluminescência, transmissão óptica, EDS (*energy dispersive spectrometry*) e RBS (*Rutherford backscattering spectrometry*), e ERD (*elastic recoil detection*). Os resultados experimentais indicam que os tratamentos térmicos até ~ 400 °C aumentam a intensidade de luminescência nestes filmes sem, contudo, alterar significativamente sua estrutura atômica e composição. Tratamentos térmicos a maiores temperaturas induzem uma diminuição no *bandgap* óptico dos filmes, e conseqüente decréscimo no sinal de fotoluminescência. Ensaio preliminares em filmes de a-Si:H dopados com Cr e co-dopados com $\text{Er}+\text{Yb}$ também foram feitos.

ABSTRACT

As a result of their great technological potential (solar cells, thin film transistors, etc.), the study of amorphous semiconductors is attracting the attention of the scientific community since the 70's. More recently, such interest was renewed with the possibility to produce light emitting devices exclusively based on silicon and on its well-established (micro-) electronic technology. Amongst the principal approaches to obtain luminescent materials based on Si, stand out those involving the doping of Si with rare-earth ions and/or transition metals, for example. Based on the above ideas, this work refers to the synthesis and spectroscopic characterization of hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) films doped with Er^{3+} ions. All films considered in this work were prepared by the radio frequency *sputtering* technique in a controlled atmosphere of argon and hydrogen. In order to investigate the influence exerted by the atomic structure and chemical composition on the optical processes of these films, all of them have been submitted to cumulative thermal annealing treatments up to 700 °C. To that aim, the films were investigated by *Raman* scattering, photoluminescence, optical transmission, energy dispersive spectrometry (EDS), *Rutherford* backscattering spectrometry (RBS), and elastic recoil detection (ERD). The experimental results indicate that thermal treatments up to ~ 400 °C increase the photoluminescence intensity of the films, without significant changes in their atomic structure and composition. Thermal treatments at even higher temperatures induce an optical *bandgap* shrinkage and consequent decrease in the intensity of photoluminescence. Preliminary experiments with a-Si:H doped with Cr and with Er+Yb have also been carried out.

ÍNDICE GERAL

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
CAPÍTULO 1 – Introdução	1
Referências	4
CAPÍTULO 2 – Semicondutores Amorfos	5
2.1 Introdução	5
2.2 Semicondutores Amorfos – Conceitos Gerais	6
2.3 Hidrogênio em semicondutores Amorfos	8
2.4 Íons Terra-Rara em Semicondutores Amorfos	9
2.5 Semicondutores Amorfos Tratados Termicamente	11
Referências	12
CAPÍTULO 3 – Técnicas Experimentais	13
3.1 Preparação das amostras <i>rf sputtering</i>	13
<i>Filmes de silício amorfo hidrogenado – a-Si:H</i>	13
3.2 Medidas de EDS – <i>Energy Dispersive Spectrometry</i>	16
<i>Concentração de dopantes.</i>	16
3.3 Medidas de RBS – <i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>	17
<i>Concentração de dopantes e de hidrogênio</i>	17
3.4 Tratamentos Térmicos	18
<i>Influência sobre a estrutura atômica e composição</i>	18
3.5 Espectroscopia <i>Raman</i>	19
1 <i>Espalhamento elástico ou Rayleigh</i>	19
2 <i>Espalhamento Raman do tipo Stokes</i>	20
3 <i>Espalhamento Raman do tipo Anti-Stokes</i>	20
<i>Espectroscopia Raman em semicondutores amorfos</i>	21
3.6 Transmissão óptica	22
3.7 Fotoluminescência	25
Referências	30

CAPÍTULO 4 – Resultados	32
4.1 Composição Química.....	32
4.2 Transmissão óptica	33
4.3 Espectroscopia <i>Raman</i>	34
4.3 Emissão Óptica – Fotoluminescência (PL).....	35
Referências	40
CAPÍTULO 5 – Discussão	41
5.1 Importância do Hidrogênio & Tratamentos Térmicos.....	41
5.2 Fotoluminescência no a-Si:H.....	46
Referências.....	52
CONCLUSÃO	54
APÊNDICE A: Montagens experimentais	57
APÊNDICE B: Filmes de a-Si:H dopados com Cr	63
Referências.....	69

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1: Evolução temporal do número de transistores contidos em um circuito integrado (chip) da Intel..... 1

CAÍTULO 2

Figura 1: Representação das estruturas atômicas, amorfa e cristalina, de semicondutores.....5

Figura 2: Representação do diagrama de bandas e dos estados dos semicondutores amorfos. 7

Figura 3: Formas de ligação de átomos de hidrogênio na rede do silício amorfo. 8

Figura 4: Espectro de perdas para uma fibra óptica à base de sílica, na região do infravermelho próximo. 9

Figura 5: Diagrama de níveis de energia para algumas transições intra-4f do Er^{3+} e Yb^{3+} 10

CAPÍTULO 3.

Figura 1: (a) Diagrama esquemático de um sistema de rf sputtering. (b) Visão artística do processo de sputtering..... 13

Figura 2: Diferentes estágios de formação de um filme fino..... 14

Figura 3: Ilustração do processo associado às medidas de EDS..... 16

Figura 4: Representação do espalhamento de íons. 18

Figura 5: Representação esquemática dos mecanismos de espalhamento de radiação luminosa mediante seus níveis de energia vibracional. 20

Figura 6: Espectros Raman para um filme fino de a-SiH segundo diferentes tempos de exposição à radiação laser..... 22

Figura 7: Espectro típico de transmissão de um filme fino de a-Si:H. 23

Figura 8: (a) Espectro de absorção óptica de um semicondutor amorfo. (b) Mecanismos de absorção óptica em um semicondutor amorfo..... 24

Figura 9: Representação de $(\alpha n E)^{1/2}$ versus E para a determinação do bandgap óptico segundo o método de Tauc. 25

Figura 10: Principais mecanismos de recombinação em um semicondutor amorfo... 26

Figura.11: (a) Densidade de spins em função do tratamento térmico e (b) intensidade do sinal de PL em função da densidade de spins..... 28

Figura 12: Diagrama de níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} 29

CAPÍTULO 4

Figura 1:Espectros de transmissão óptica de filmes de a-SiH.....	34
Figura 2:Espectros Raman de filmes de a-SiH.....	35
Figura.3:Espectros de fotoluminescência para filmes de a-Si:H.....	36
Figura 4:Espectros de PL de um filme de a-Si:H dopado com Er, segundo excitação com fótons de diferentes comprimentos de onda.....	37
Figura 5:Espectros de emissão de um filme fino de a-SiH dopado com Er, em função da temperatura de medida.....	38
Figura 6:Espectros de fotoluminescência de filmes de a-Si:H dopados com diferentes concentrações de Er e de Yb.....	39

CAPÍTULO 5

Figura 1:Concentração de hidrogênio, conforme determinada por ERD, em função da temperatura de tratamento térmico.....	42
Figura 2: E_{04} e E_{Tauc} (bandgap óptico) de filmes de a-Si:H não dopado e dopado com Er e Er+Yb.....	44
Figura 3:Meia largura à meia altura do modo vibracional transversal óptico ($\Delta\omega_{TO}$) para filmes de a-Si:H.....	45
Figura 4:Variação da intensidade de emissão (PL) em função do tratamento térmico.....	47
Figura 5:Intensidade do sinal de fotoluminescência, em função da temperatura de tratamento térmico.....	48
Figura 6:Espectros de transmissão e intensidade de PL.....	49
Figura 7:Intensidade de PL em função do inverso da temperatura de medida.....	51

APÊNDICE A

Figura 1:Equipamento de deposição por sputtering de rádio frequência.....	57
Figura 2:Equipamento de micro-Raman pertencente ao LFF-IFSC.....	58
Figura 3:Arranjo experimental utilizado nas medidas de fotoluminescência na região do infra-vermelho.....	59
Figura 4:Montagem experimental para as medidas de transmissão (absorção) na região do UV-VIS.....	60
Figura 5:Foto ilustrativa do sistema para medidas com feixe de íons existente no Laboratório Van de Graff (PUC-RJ).....	61
Figura 6:Foto do microscópio eletrônico de varredura existente no IFSC.....	62

APÊNDICE B

Figura 1:Meia largura à meia altura do modo vibracional transversal óptico ($\Delta\omega_{TO}$) para filmes de a-Si:H dopados com Cr e tratados até 700 °C.....	64
Figura 2:Bandgap óptico E_{04} e E_{Tauc} , em função da temperatura de tratamento térmico	65
Figura 3:Espectros de fotoluminescência de um filme de a-Si:H dopado com Cr	66
Figura 4:Espectros de fotoluminescência do composto Y_2SiO_5 (YSO) dopado com Cr	66
Figura 5: Intensidade de fotoluminescência, em ~ 1230 nm, em função do tratamento térmico	68

LISTA DE TABELAS**CAPÍTULO 3**

Tabela 1: Parâmetros típicos de deposição de filmes de a-Si:H.....	15
Tabela 2:Áreas dos dopantes utilizados para a obtenção dos filmes de a-Si:H dopados.....	16
Tabela 3:Concentração atômica de Er, Yb, e Cr, conforme determinado a partir de medidade EDS.....	17

CAPÍTULO 4

Tabela 1: Concentração atômica de Er e Yb conforme determinado a partir de medidas de EDS e RBS.....	32
Tabela 2: Concentração atômica de H e Si, conforme determinado a partir de medidas de ERD, para um filme de a-Si:H, tratado a diferentes temperaturas.....	33

APÊNDICE B

Figura 1:Meia largura à meia altura do modo vibracional transversal óptico ($\Delta\omega_{TO}$) para filmes de a-Si:H dopados com Cr e tratados até 700 °C.....	64
Figura 2:Bandgap óptico E_{04} e E_{Tauc} , em função da temperatura de tratamento térmico	65
Figura 3:Espectros de fotoluminescência de um filme de a-Si:H dopado com Cr	66
Figura 4:Espectros de fotoluminescência do composto Y_2SiO_5 (YSO) dopado com Cr	66
Figura 5: Intensidade de fotoluminescência, em ~ 1230 nm, em função do tratamento térmico	68

LISTA DE TABELAS**CAPÍTULO 3**

Tabela 1: Parâmetros típicos de deposição de filmes de a-Si:H.....	15
Tabela 2:Áreas dos dopantes utilizados para a obtenção dos filmes de a-Si:H dopados.....	16
Tabela 3:Concentração atômica de Er, Yb, e Cr, conforme determinado a partir de medida EDS.....	17

CAPÍTULO 4

Tabela 1: Concentração atômica de Er e Yb conforme determinado a partir de medidas de EDS e RBS.....	32
Tabela 2: Concentração atômica de H e Si, conforme determinado a partir de medidas de ERD, para um filme de a-Si:H, tratado a diferentes temperaturas.....	33

Capítulo 1 – Introdução

Apesar dos inúmeros avanços na área de novos materiais, compostos à base de silício são ainda responsáveis por grande parte de nossa atual indústria eletro-eletrônica. Muito de sua importância deve-se a fatores tais como: um avançado desenvolvimento tecnológico, relativa facilidade de processamento e, principalmente, abundância natural. Tais aspectos reduzem consideravelmente os custos de produção em massa— especialmente se comparados a outros semicondutores mais atraentes e versáteis tais como o arseneto de gálio (GaAs), por exemplo [1]. Neste sentido, e motivados pelo seu grande apelo comercial, pode-se dizer que a cada dia surgem novos compostos (ou processos) baseados total ou parcialmente na tecnologia do Si. Mais recentemente, no entanto, o interesse por determinadas classes de materiais leva em consideração não apenas questões econômicas, mas também a necessidade de equipamentos mais rápidos e compactos. Diga-se de passagem, este processo de redução nas dimensões físicas (ou miniaturização) de dispositivos eletro-eletrônicos manifesta-se de forma exponencial (Figura 1), e indica que estamos nos aproximando dos limites físicos da atual tecnologia micro-eletrônica [1,2].

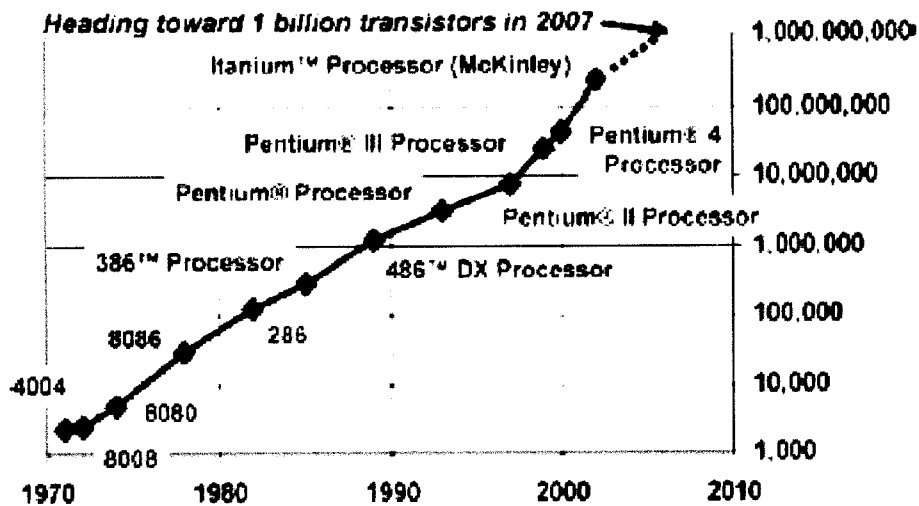


Figura 1.1- Evolução temporal do número de transistores contidos em um circuito integrado (chip) da Intel. A evolução contempla os processadores tipicamente utilizados em estações de trabalho (até aproximadamente a década de 80) e em micro-computadores pessoais [3].

Como consequência deste fenômeno, algumas frentes de investigação têm-se dedicado ao desenvolvimento de novos materiais e/ou dispositivos, baseados não apenas nas propriedades elétricas, mas também nas características ópticas de compostos semicondutores. A assim chamada tecnologia *fotônica*— combinando propriedades ópticas e elétricas— proporcionaria um salto de evolução tecnológica em áreas estratégicas como a de informática, de processamento e transmissão de informações, médica, etc.

Devido à sua reconhecida baixa eficiência como emissor de luz [2], no entanto, compostos à base de Si cristalino parecem ser incompatíveis com esta tendência tecnológica. Assim sendo, e no intuito de se contornar este inconveniente, várias têm sido as propostas para se extrair (eficientemente) radiação luminosa de compostos à base de Si. Dentre as mais promissoras estão aquelas que se valem da quebra das regras de seleção [4,5], ou mediante a introdução de elementos opticamente ativos [6,7]. No primeiro caso temos como principais representantes o silício poroso, o silício amorfo hidrogenado (e ligas correlatas), assim como sistemas de baixa dimensionalidade. Com relação à introdução de centros opticamente ativos em compostos à base de Si, ocupam posição de destaque os íons terra-rara (Er^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , etc.) e alguns metais (Cr, Fe, etc.).

Com o intuito de explorar em detalhe novas possíveis fontes emissoras de luz, baseadas no silício, insere-se a presente dissertação de Mestrado. Tendo por base trabalhos anteriores realizados no Laboratório de Filmes Finos [8,9], investigamos em detalhe filmes de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) dopados com Er. Investigamos, ainda, as propriedades destes filmes quando dopados com Yb e Cr, e sob a forma de co-dopagem (Er+Yb). Em todos os casos, exploramos a influência da concentração e tipo de dopantes, assim como os efeitos de tratamentos térmicos sobre as propriedades ópticas e estruturais dos filmes de a-Si:H.

Todos os filmes foram preparados pelo método de *co-sputtering* de rádio frequência e, dentre as principais técnicas de caracterização experimental utilizadas durante este trabalho, destacamos as seguintes: absorção e emissão óptica, espalhamento *Raman*, EDS (*energy dispersive spectrometry*), e RBS (*Rutherford backscattering spectrometry*), a serem discutidas em detalhe nos capítulos que seguem.

No Capítulo 2 fazemos uma breve descrição das principais propriedades dos semicondutores amorfos, a importância do hidrogênio nestes filmes, etc. Discutimos, ainda, algumas propriedades

físicas dos íons terra-rara, e destacamos a importância de se tratar termicamente os filmes de a-SiH quando dopados.

No Capítulo 3 apresentamos os procedimentos experimentais para o preparo, processamento, e caracterização dos filmes aqui investigados. Dado que o enfoque desta dissertação é o estudo de materiais, e não o desenvolvimento de técnicas de caracterização, detalhes específicos destas são apresentados no Apêndice A (*Montagens Experimentais*).

Nos Capítulos 4 e 5, respectivamente, são apresentados e discutidos os principais resultados experimentais obtidos sobre os filmes de a-Si:H, sob diferentes condições.

O Capítulo 6 contém as principais conclusões deste trabalho.

Por fim, o Apêndice B apresenta os principais resultados relativos aos filmes dopados com Cr.

Referências

- [1] S. A. Campbell, em *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication* (Oxford University Press, New York, 1996).
- [2] S. M. Sze, em *Semiconductor Devices: Physics and Technology* (John Wiley & Sons, Singapore, 1985).
- [3] <http://www.intel.com/technology/silicon/mooreslaw/index.htm>
- [4] Ver, por exemplo, Y. Kanemitsu, *J. Lumin.* **70**, 333 (1996).
- [5] P. Bettotti, M. Cazzanelli, L. Dal Negro, B. Danese, Z. Gaburro, C. J. Oton, G. Vijaya Prakash, and L. Pavesi, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 8253 (2002).
- [6] A. J. Kenyon, *Prog. Quantum Electron.* **26**, 225 (2002).
- [7] L. Pavesi, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R1169 (2003).
- [8] M. J. V. Bell, L. A. O. Nunes, and A. R. Zanatta, *J. Appl. Phys.* **86**, 701 (1999).
- [9] A. R. Zanatta and F. L. Freire, Jr., *Phys. Rev. B* **62**, 2016 (2000).

Capítulo 2 – Semicondutores Amorfos

2.1 Introdução

Em princípio é possível classificar os semicondutores em dois grandes grupos: o dos cristalinos e o dos amorfos. Os semicondutores cristalinos são aqueles que possuem os átomos arranjados de maneira ordenada em praticamente toda sua extensão. Devido a este fato, dizemos que os semicondutores cristalinos possuem ordem de longo alcance LRO (*long range order*). A ordem de longo alcance está associada à existência de periodicidade ao longo da estrutura atômica do material, fato este, que é de vital importância para o cálculo de bandas através do teorema de Bloch [1], por exemplo. Já nos semicondutores amorfos, não existe este tipo de ordenamento regular, mas apenas o que denominamos de ordem de curto alcance SRO (*short range order*) ou seja, os átomos apresentam ordem apenas em sua vizinhança imediata. A SRO é de extrema importância na determinação das propriedades opto-eletrônicas dos semicondutores amorfos, já que é ela quem determina o campo eletrostático no qual os átomos se encontram. Além disto, os semicondutores amorfos apresentam uma grande quantidade de defeitos (principalmente ligações pendentes, ou *dangling bonds*) que devem ser minimizados para que estes possam ter alguma aplicação tecnológica [2,3]. A Figura 1 apresenta representações artísticas dos arranjos atômicos tipicamente encontrados em semicondutores cristalinos e amorfos.

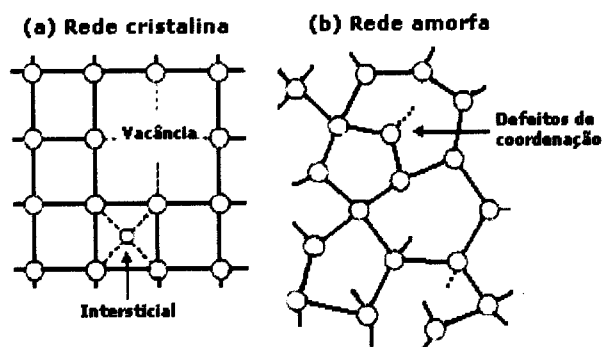


Figura 1– Em (a) temos uma rede cristalina ilustrando a presença de ordem de curto (SRO) e de longo (LRO) alcance. Em (b) temos uma estrutura amorfa, na qual apenas a ordem de curto alcance (SRO) é verificada. Tanto em (a) quanto em (b) estão representados defeitos tipicamente encontrados nestes tipo de estruturas: vacâncias e interstícios (semicondutor cristalino), e defeitos de coordenação ou *dangling bonds* (semicondutor amorfo).

Outra característica marcante dos semicondutores amorfos diz respeito à relativa facilidade com que podem ser dopados ou preparados sob a forma de ligas. Isto possui importantes implicações em suas propriedades opto-eletrônicas finais e, principalmente, na sua eventual utilização em dispositivos. Em função destas características peculiares, íons terra-rara e alguns íons de metais de transição, por exemplo, têm sido extensivamente empregados na dopagem de sistemas desordenados (semicondutores amorfos ou vidros) com o propósito de se obter novos materiais luminescentes [4]. Já que o objetivo deste trabalho reside no estudo dos filmes de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) dopados com Er, ao longo das próximas seções vamos discutir em detalhe a estrutura destes filmes, qual a importância do hidrogênio, e os efeitos da dopagem com centros opticamente ativos.

2.2 Semicondutores Amorfos – Conceitos Gerais

No caso dos semicondutores cristalinos, sabe-se que a LRO é responsável pela separação energética entre os estados ocupados da banda de valência (BV) e dos estados vazios da banda de condução (BC) [1,5]. Esta diferença de energia é denominada de *bandgap* (óptico) do material. Sabemos ainda que, apesar de não terem uma LRO os semicondutores amorfos também possuem um *bandgap*. Foram investigações posteriores que mostraram que a formação do *bandgap* dos semicondutores pode ser descrita não só pela LRO mas, principalmente, pela separação entre os estados ligantes e anti-ligantes relativos às ligações covalentes no caso do silício amorfo. Em outras palavras, a disposição das bandas de valência e de condução são fortemente influenciadas pela SRO, dando origem a certa semelhança entre as propriedades de semicondutores amorfos e cristalinos [3]. A ausência de periodicidade e o alto número de defeitos na estrutura do semicondutor amorfo, no entanto, induzem um certo “alargamento” nas bordas das bandas de valência e de condução e também níveis dentro do *bandgap* do material— respectivamente denominados de estados de cauda e de defeitos profundos. A presença destes estados de cauda e de defeitos profundos faz com que, ao contrário do caso cristalino, os processos ópticos e eletrônicos não sejam tão bem definidos. Uma forma bastante eficiente de se minimizar estes efeitos trata da passivação de ligações pendentes [2,3,6]. Este fenômeno será discutido com maior detalhe nas próximas seções.

Como consequência imediata da ausência de LRO nos semicondutores amorfos, o vetor de onda \vec{k} deixa de ser um número quântico significativo para a representação deste material. Logo,

as bandas de energia deixam de ser descritas em termos de \vec{k} (relações $E-\vec{k}$: energia em função do vetor de onda, por exemplo), e passam a ser representadas em função da densidade de estados DOS(E) [3]. A Figura 2 ilustra este tipo de representação para um semiconductor amorfo.

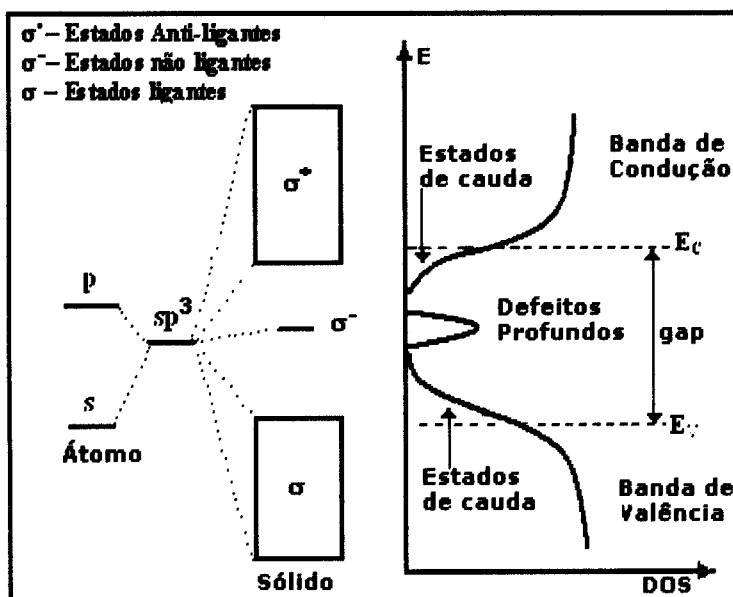


Figura 2— À esquerda estão representados os níveis de energia associados a um átomo de coordenação tetraédrica: quando isolados (orbitais s e p), quando sob a forma híbrida sp^3 , e a correspondente formação de bandas no caso de um sólido. À direita vê-se a densidades de estados (DOS) em função da energia para um semiconductor amorfo. Na figura vemos os estados de cauda devidos à ausência de LRO, assim como a presença de estados dentro do “gap” causados pelo elevado número de defeitos de coordenação. A ausência de LRO induz, ainda, os chamados estados de cauda, que correspondem aos extremos superior e inferior das bandas de valência e de condução.

Já que para um semiconductor amorfo não temos um *bandgap* bem definido, denominamos a diferença de energia entre as partes inferior da BC e superior da BV de *pseudo-gap*. A estas regiões costuma-se denominar de bordas de mobilidade. Por fim, é importante salientar que a desordem estrutural existente em um semiconductor amorfo determina muitas das suas propriedades ópticas e eletrônicas [2,3], e que esta desordem estrutural deve-se, em grande parte, à maneira pela qual o semiconductor amorfo é obtido.

2.3 Hidrogênio em Semicondutores Amorfos

Os semicondutores amorfos como materiais puros, ou seja, sem nenhum tipo de impureza ligada à sua estrutura, não têm aplicabilidade em dispositivos opto-eletrônicos devido ao alto número de defeitos profundos (ligações pendentes ou *dangling bonds*) [3]. Para que um semicondutor amorfo possa ser utilizado em alguma aplicação opto-eletrônica ele deve ter suas propriedades melhoradas, ou otimizadas. Parte deste processo de otimização geralmente envolve a passivação de defeitos [2,3] mediante a inserção de átomos de hidrogênio. No caso do a-Si:H isto é feito durante a deposição do filme. Conforme veremos no Capítulo 3, isto é conseguido mediante a utilização de fontes gasosas tais como SiH₄ (CVD) ou H₂ (PVD), por exemplo.

Durante o processo de deposição, átomos de hidrogênio irão se ligar às *dangling bonds* diminuindo consideravelmente a densidade de defeitos e, conseqüentemente, melhorando algumas das propriedades opto-eletrônicas do material. Parte do hidrogênio utilizado durante a deposição, no entanto, não completará sua função de passivar defeitos. Estes podem ser eliminados durante a própria deposição, ou permanecerem aprisionados sob a forma isolada ou de aglomerados (cadeias de hidrogênio) no interior de vacâncias presentes no filme. Átomos, ou aglomerados de átomos de hidrogênio, nesta forma prejudicam e deterioram ainda mais as propriedades do filme, fazendo com que se torne instável e/ou altamente poroso. A Figura 3 ilustra diferentes formas de ligação de átomos de hidrogênio na rede do Si amorfo (a-Si): (a) passivação efetiva, e (b) espécies atômicas aprisionadas.

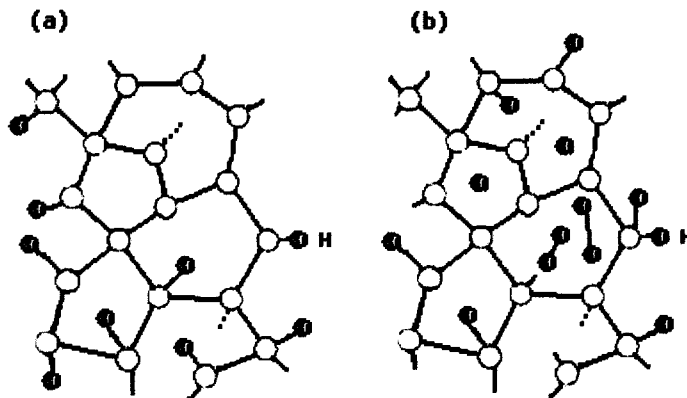


Figura 3— Algumas formas de ligação de átomos de hidrogênio na rede do silício amorfo: (a) Situação ideal onde os átomos de hidrogênio passivam a maior parte das ligações pendentes. (b) Situação na qual átomos e moléculas de hidrogênio encontram-se aprisionados na estrutura do a-Si.

Contudo, é possível fazer com que muitas destas espécies de hidrogênio migrem e efetuem ligações com os átomos de silício. Isto pode ser conseguido mediante a realização de tratamentos térmicos pós-deposição [3], por exemplo. A influência de tratamentos térmicos sobre as propriedades opto-eletrônicas dos filmes de a-Si:H será abordada em maior detalhe ao longo dos próximos Capítulos.

2.4 Íons Terra-Rara em Semicondutores Amorfos

Grande parte dos avanços da atual indústria (micro-)eletrônica deve-se à crescente demanda por dispositivos (opto-)eletrônicos que sejam mais rápidos, de baixo consumo e, principalmente, compatíveis com a tecnologia do silício [7]. Neste sentido, compostos à base de silício amorfo e dopados com íons terra-rara têm recebido enorme atenção por parte da comunidade científica ao longo dos últimos anos [8]. Uma das principais aplicações para esta classe de materiais seria sob a forma de emissores de luz, amplificadores ópticos, etc., em conjunto com o atual sistema de telecomunicações baseado em fibras ópticas [9]. Neste sentido, um outro aspecto importante diz respeito à coincidência entre a região de emissão do íon terra-rara Er^{3+} (~ 1540 nm) e o mínimo de perdas por absorção em fibras ópticas convencionais. Conforme ilustrado na Figura 4, na região de 1100–1800 nm, as fibras ópticas à base de sílica apresentam duas janelas de transmissão: a primeira em ~ 1300 nm, e a segunda em 1600 nm.

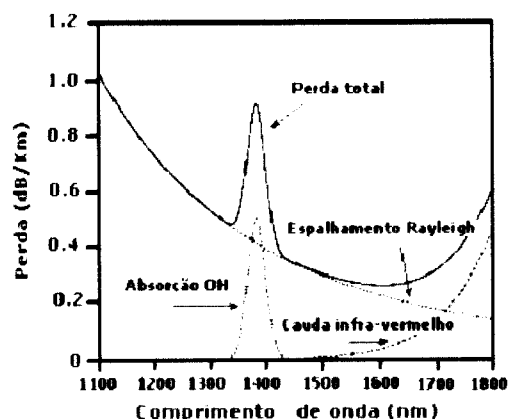


Figura 4— Espectro de perdas para uma fibra óptica à base de sílica, na região do infravermelho próximo. Absorção no infravermelho, espalhamento Rayleigh e absorção devido a presença de grupos OH (hidroxilas) dão origem a duas janelas de transmissão na região de 1100–1800 nm.

Estas janelas de transmissão devem-se, principalmente, ao efeito combinado de espalhamento *Rayleigh*, absorção devido a grupos OH e absorção no infravermelho devido a espécies Si-O_n. A janela que apresenta as menores perdas localiza-se em aproximadamente 1600 nm, justamente a região espectral onde as transições $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Er³⁺ ocorrem. Além desta, e dependendo da matriz utilizada, outras transições ópticas podem ser verificadas, fazendo com que o estudo de materiais dopados com Er³⁺ seja de grande interesse tecnológico [10]. Além do Er³⁺ vale dizer que outros íons terra-rara, como dopantes em compostos à base de a-Si, também vêm sendo estudados com relativo sucesso nos últimos anos [11,12].

Terra-rara é o nome comumente dado aos elementos que compõem a sexta linha da Tabela Periódica e são conhecidos como Lantanídeos. Uma das propriedades mais interessantes destes elementos, e que os torna particularmente atraentes para uso em dispositivos opto-eletrônicos, está no fato de seus íons, geralmente sob a forma 3+, possuírem a camada eletrônica 4f parcialmente preenchida. Além disto, suas camadas 5d² e 5p⁶ estão completas, formando assim uma espécie de barreira ou blindagem eletrônica para a camada 4f. Isto faz com que os íons terra-rara sejam praticamente insensíveis à vizinhança química e de grande utilidade em determinadas aplicações. As transições de interesse tecnológico correspondem justamente à camada 4f, às quais denominamos de intra-4f. A Figura 5 ilustra algumas destas transições intra-4f para os íons Er³⁺ e Yb³⁺, por exemplo.

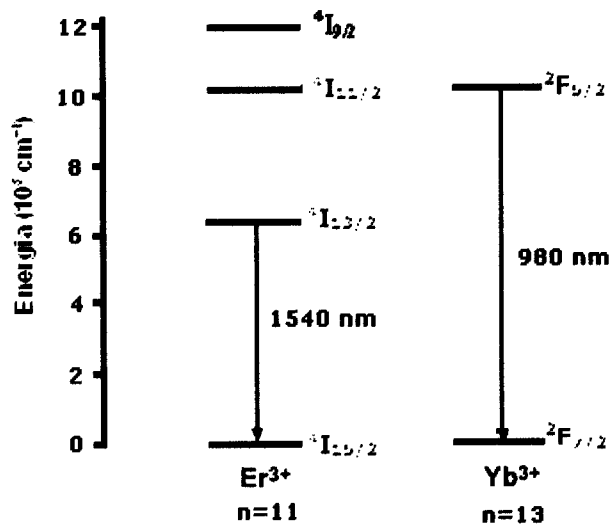


Figura 5– Diagrama de níveis de energia para algumas transições intra-4f do Er³⁺ e Yb³⁺. A identificação dos níveis eletrônicos e correspondente comprimento de onda de emissão estão indicados. O valor de n corresponde ao número de elétrons da camada 4f.

Ao lado dos íons terra-rara, os metais de transição representam outra importante classe no desenvolvimento de materiais ópticos [13]. Muito embora a grande maioria das comunicações científicas faça referência à utilização de íons terra-rara, os metais de transição também podem ser empregados como dopantes em semicondutores amorfos [14]. Diferentemente dos íons terra-rara, os metais de transição possuem a camada 3d não totalmente preenchida, fazendo com que sejam fortemente influenciados pelo meio onde estão. Isto deve-se ao fato de que, nos metais de transição, as transições ópticas ocorrem no orbital eletrônico mais externo ou, justamente onde ocorrem as ligações químicas. A fim de iniciar um estudo sobre o comportamento desta classe de íons em semicondutores amorfos, no presente trabalho investigamos algumas propriedades de filmes de a-Si:H dopados com o metal de transição Cr^{3+} . Os principais resultados deste estudo serão apresentados e discutidos no Apêndice B.

2.5 Semicondutores Amorfos Tratados Termicamente

A fim de investigar em detalhe os filmes de a-Si:H dopados com Er, todas as amostras deste trabalho foram tratadas termicamente e caracterizadas sistematicamente. Vários são os processos que ocorrem na estrutura dos filmes de a-Si:H em função dos tratamentos térmicos [15]. Uma dos mais importantes reside no fato de o tratamento térmico minimizar os defeitos estruturais do a-Si:H e/ou induzir a migração de átomos de hidrogênio. Neste último caso, a energia fornecida durante os tratamentos térmicos faz com que os átomos de hidrogênio difundam e se liguem a átomos de silício com ligações pendentes (*dangling bonds*). Logo, os tratamentos térmicos atuam no sentido de melhorar as propriedades do a-Si:H: reduzindo as tensões mecânicas internas, diminuindo a densidade de defeitos, minimizando o número de processos não-radiativos, etc. Eventualmente, dependendo do filme e das características do tratamento térmico, pode haver cristalização parcial (ou total) da amostra [16].

O estudo da influência dos tratamentos térmicos sobre as propriedades ópticas, eletrônicas e estruturais de filmes de a-Si:H dopados com íons terra-rara (e o metal de transição Cr^{3+}) foi o tema principal deste trabalho, e será apresentado e discutido em detalhe ao longo dos próximos Capítulos.

Referências

- [1] Veja, por exemplo, R. Eisberg e R. Resnick, em *Física Quântica* (4ª Edição, Editora Campus Ltda, 1986), Capítulo 13.
- [2] K. Morigaki, em *Physics of Amorphous Semiconductors* (World Scientific Pub. Co., 1999).
- [3] R. A. Street, em *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, 1991).
- [4] A. Polman, *J. Appl. Phys.* **82**, 1 (1997).
- [5] C. Kittel, em *Introduction to Solid State Physics* (5th Edition, John Wiley & Sons, 1976).
- [6] A. R. Zanatta, em *Nitrogênio em Semicondutores Amorfos* (Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP, 1995).
- [7] Veja, por exemplo, S. M. Sze, em *VLSI Technology* (McGraw-Hill Pub. Co., 1988).
- [8] A. J. Kenyon, *Prog. Quantum Electron.* **26**, 225 (2002).
- [9] R. J. Hoss and E. A. Lacy, em *Fiber Optics* (Prentice Hall, 1993).
- [10] A. R. Zanatta, M. J. V. Bell, and L. A. O. Nunes, *Phys. Rev. B* **59**, 10091 (1999).
- [11] A. R. Zanatta, C. T. M. Ribeiro, and F. Alvarez, *J. Appl. Phys.* **93**, 1948 (2003).
- [12] C. T. M. Ribeiro, M. Siu Li, and A. R. Zanatta, *J. Appl. Phys.* **96**, 1068 (2004).
- [13] B. Henderson and G. F. Imbush, em *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Clarendon Press, 1989).
- [14] C. T. M. Ribeiro and A. R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2336 (2003).
- [15] A. R. Zanatta and F. L. Freire Jr., *Phys. Rev. B* **62**, 2016 (2000).
- [16] Veja, por exemplo, P. V. Santos, *Semicond. & Semimet.* **75**, 78 (2003).

Capítulo 3 – Técnicas Experimentais

3.1 Preparação de Amostras por rf sputtering

Filmes de silício amorfo hidrogenado – a-Si:H

Todas as amostras de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) investigadas neste trabalho foram preparadas utilizando-se um sistema de *sputtering* de rádio frequência (rf *sputtering*) existente no Laboratório de Filmes Finos (LFF) do Instituto de Física de São Carlos (IFSC).

A deposição de filmes finos pela técnica de rf *sputtering* é largamente utilizada devido a sua relativa simplicidade, especialmente quando comparada a outras técnicas como o *glow-discharge* [1], por exemplo. Além disto, baseia-se na utilização de alvos sólidos que são bem menos perigosos que os gases tóxicos/pirofóricos usualmente empregados em *glow-discharge*. Assim como no caso da técnica de *glow-discharge*, a deposição por rf *sputtering* é uma técnica assistida por plasma, que pode ser definido basicamente como uma coleção de átomos ou moléculas ionizadas e partículas neutras [1]. O *sputtering* é usualmente identificado como uma técnica de deposição física PVD (*physical vapor deposition*), já que se baseia na colisão entre os íons que compõem o plasma e o alvo do material a ser depositado. Os íons (Ar^+ em sua grande maioria) são acelerados em direção ao alvo por uma diferença de potencial e, por transferência de momento, as partículas da superfície do alvo são extraídas e “pulverizadas” sob a forma de vapor (Figura 1) [1,2]. Uma vez removidas, as partículas do alvo são projetadas em todas as direções da câmara. Uma porção destas partículas chega ao substrato e dá origem ao filme.

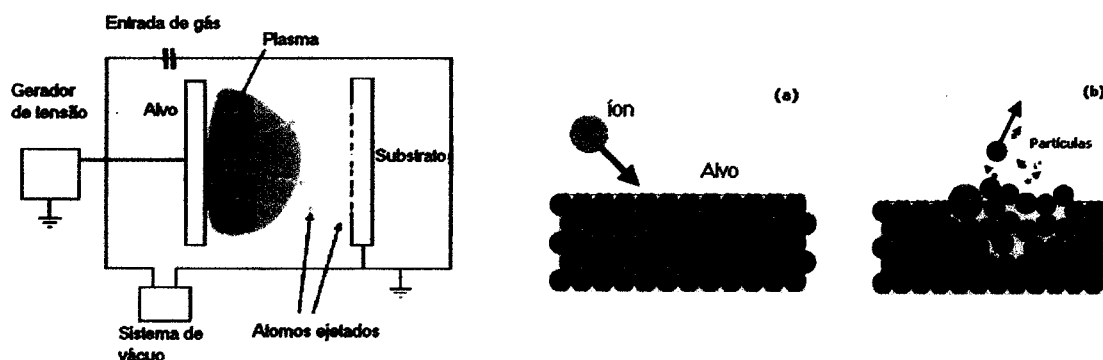


Figura 1– Diagrama esquemático de um sistema de rf sputtering: câmara de vácuo + gerador de rf + alvo + porta-amostras + plasma. Visão artística do processo de sputtering: (a) chegada do íon, e (b) remoção de partículas da superfície do alvo, como consequência da transferência de momento íon-partículas do alvo.

O mecanismo de formação de um filme fino por *rf sputtering* é relativamente complexo [1,2], porém, podemos descrevê-lo da seguinte forma (Figura 2):

1. Ao chegar à superfície do substrato, as partículas removidas do alvo (átomos, íons, etc.), reagrupam-se e solidificam-se. Com a chegada de mais partículas, começam a se formar pequenos aglomerados denominados núcleos. Inicialmente, estes núcleos encontram-se espalhados aleatoriamente sobre a superfície do substrato;
2. Tanto a energia original das partículas pulverizadas quanto a temperatura do substrato faz com que algumas partículas migrem e agrupem-se formando núcleos. Quando os núcleos entram em contato entre si ocorre o que denominamos coalescência;
3. O processo de coalescência continua, de forma a preencher canais e buracos sobre o substrato exposto, até que este esteja totalmente recoberto com o material desejado (continuidade).

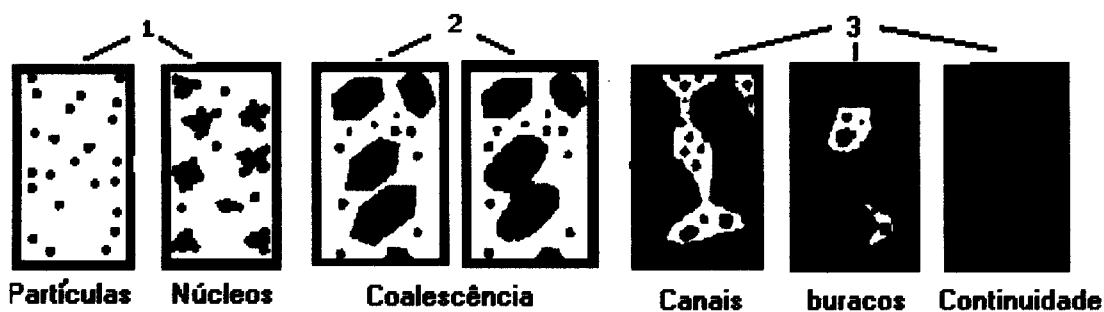


Figura 2– *Diferentes estágios de formação de um filme fino: (1) chegada de partículas pulverizadas à superfície do substrato e conseqüente formação dos núcleos. (2) Re-agrupamento de núcleos (ou ilhas) formando o que denominamos coalescência. (3) Surgimento de canais e buracos (correspondendo ao substrato ainda exposto), até que o filme atinja a continuidade.*

Em todas as deposições de filmes de a-Si:H utilizamos um alvo de silício policristalino de 5” de diâmetro e um plasma à base de Ar e H₂. O gás Ar participa ativamente do processo de formação do plasma (íons Ar⁺_n) e na remoção de partículas do alvo. Por ser um gás nobre, em princípio, não tomará parte na composição dos filmes de a-Si:H. A presença controlada do gás hidrogênio durante as deposições garante que os filmes sejam hidrogenados, ou que apresentem uma baixa densidade de defeitos [3]. Em termos práticos, com os substratos devidamente limpos e posicionados na câmara de deposição, esta é bombeada por um conjunto de bombas mecânica + difusora até pressões da ordem de $\sim 2 \times 10^{-6}$ Torr. Isto leva cerca de 3–4 hs, tempo em que temos a

garantia de que toda a eletrônica de controle e a temperatura dos substratos já encontram-se estabilizados. Uma vez atingida a pressão de base a câmara é preenchida de maneira controlada com os gases H₂ e Ar (*Apêndice A*). Com os substratos devidamente protegidos, iniciamos o plasma mediante o acionamento do gerador de rádio frequência e procedemos à limpeza da superfície do alvo por cerca de 30 min (processo denominado *pré-sputtering*) – ver Tabela 1[3].

Tabela 1 – Parâmetros típicos de deposição de filmes de a-Si:H

Condições	
Pressão de base	$\sim 2 \times 10^{-6}$ Torr
Pressão total	5.0×10^{-2} Torr
Fluxo de H ₂	2.65 sccm*
Fluxo de Ar	0.65 sccm*
rf bias	1.4 kV
rf power	100 W
Tempo de <i>pré-sputtering</i>	30 minutos
Tempo de deposição	180 minutos
Temperatura do substrato	~ 125 °C

* sccm = standard cubic centimeter per minute – unidade de fluxo de gases

No caso das amostras dopadas, a superfície do alvo de Si é parcialmente recoberta com pequenos pedaços do elemento desejado (Er, Yb, Er+Yb, e Cr metálicos), enquanto todos os demais parâmetros de deposição permaneceram constantes. Neste caso, o processo é denominado *co-sputtering* e a concentração de dopantes é determinada pela razão entre a área recoberta pela espécie dopante (A_{dopante}) e respectivas “eficiências de pulverização”, ou *sputtering yields* Y :

$$\frac{[\text{dopante}]}{[\text{Si}]} \cong \frac{A_{\text{dopante}} Y_{\text{dopante}}}{A_{\text{Si}} Y_{\text{Si}}} \quad (1)$$

Em nossas deposições, estimamos a concentração relativa de dopantes a partir de valores tabelados [4] de *sputtering yield* [$Y_{\text{Si}} \sim 0.5$ átomos/íon, $Y_{\text{Er}} \sim Y_{\text{Yb}} \sim 0.7$ átomos/íon, e $Y_{\text{Cr}} \sim 1.3$ átomos/íon – todos considerados para íons de Ar⁺ com 600 eV] e das áreas recobertas indicadas na Tabela 2. Em nossas estimativas, consideramos a área total (Si + dopante) igual a ~ 126.6 cm².

Tabela 2 – Áreas dos dopantes utilizados para a obtenção dos filmes de a-Si:H dopados

Amostra	A _{Er} (cm ²)	A _{Yb} (cm ²)	A _{Cr} (cm ²)
Si# 146 (ErYb)	8	5	–
Si# 147 (Yb)	–	5	–
Si# 149 (ErCr)	8	–	1
Si# 150 (Cr)	–	–	1
Si# 151 (Er)	8	–	–
Si# 159 (Yb)	–	8	–
Si# 160 (ErYb)	4	4	–
Si# 161 (YbCr)	–	4	4
Si# 162 (Cr)	–	–	7

3.2 Medidas de EDS – Energy Dispersive Spectrometry

Concentração de dopantes

Enquanto a Eq. (1) apresenta uma estimativa inicial da concentração de dopante nos filmes de a-Si:H, a sua composição final foi determinada a partir de medidas de EDS (ou EDX- *Energy Dispersive x-ray*).

A técnica de EDS consiste em se incidir sobre a superfície da amostra um feixe de elétrons com energia da ordem de keV. Este feixe de elétrons causa a ejeção de elétrons das camadas mais internas dos átomos fazendo com que os elétrons mais externos decaiam. Este processo de decaimento (ocupação do nível deixado pelo elétron ejetado, por um de menor energia) [5] causa a emissão de energia, sob a forma de raios-x (Figura 3).

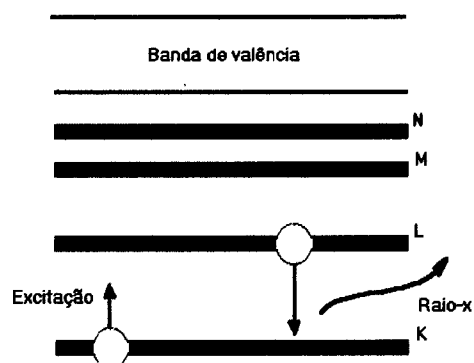


Figura 3– Ilustração do processo associado às medidas de EDS: (1) um elétron da camada K é removido mediante energia fornecida pelo feixe de elétrons de análise; (2) um elétron da camada L decai para a camada K com conseqüente emissão de fóton com energia correspondente à diferença de energia entre as camadas K e L (raios-x).

Cada elemento químico possui uma emissão característica de raios-x, o que faz desta técnica uma poderosa ferramenta de análise química de materiais. Após o decaimento dos elétrons, a emissão de raios-x é analisada e representada em função de sua energia. A posição de cada pico identifica qual o elemento químico, enquanto sua área relativa indica qual a concentração presente na amostra. Desta forma, pudemos determinar as concentrações de Si, Er, Yb, e de Cr presentes em nossos filmes (Tabela 3). Muito embora a utilidade desta técnica, o sistema utilizado (Microscópio de varredura eletrônica– SEM, pertencente ao IFSC) não era capaz de detectar elementos mais leves que o Na ($Z = 11$). Esta limitação experimental impossibilitou a determinação da concentração de hidrogênio, a qual foi estimada a partir de medidas utilizando-se de feixes de íons (RBS e ERD), a serem discutidas posteriormente.

Tabela 3 – Concentração atômica de Er, Yb, e Cr, conforme determinado a partir de medidas de EDS

Amostra	[Er] (at.%)	[Yb] (at.%)	[Cr] (at.%)
Si# 145 (YbCr)	–	0.69	–
Si# 146 (ErYb)	0.57	0.33	–
Si# 147 (Yb)	–	0.32	–
Si# 149 (ErCr)	0.52	–	–
Si# 150 (Cr)	–	–	–
Si# 151 (Er)	0.62	–	–
Si# 152 (pura)	–	–	–
Si# 159 (Yb)	–	0.54	–
Si# 160 (ErYb)	0.47	0.53	–
Si# 161 (YbCr)	–	0.48	0.26
Si# 162 (Cr)	–	–	0.33

3.3 Medidas de RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry

Concentração de dopantes e de hidrogênio

O método de análise por RBS faz parte de um conjunto de técnicas nucleares/espectroscópicas denominadas de análise de materiais por feixe de íons [6]. Além de identificar e quantificar a concentração de dopantes nos filmes investigados, o mesmo arranjo experimental permite determinar a concentração de hidrogênio total. Neste caso, a técnica é denominada de ERD (*Elastic Recoil Detection*).

Ambos os métodos utilizam-se de feixes de H^+ , He^+ ou He^{2+} com energias da ordem de MeV. A técnica de RBS/ERD consiste em medir a energia do feixe de íons após a colisão com a superfície da amostra (*backscattering*). Um arranjo esquemático para o experimento de RBS está ilustrado na Figura 4. Nesta figura, temos que o feixe de íons incidentes é composto por partículas de massa M_1 , energia E_0 e velocidade v_0 . Imediatamente após a colisão, estas mesmas partículas permanecem com suas massa inalteradas (M_1), mas sua velocidade e energia passam a ser v_1 e E_1 , respectivamente. Consideremos que a massa das partículas constituintes do alvo seja M_2 , e que sua velocidade e energia após a colisão sejam iguais a v_2 e E_2 . Aplicando-se as leis da conservação de energia, e levando-se em consideração o ângulo de espalhamento θ , é possível determinar as energias cinéticas dos íons incidentes, antes e depois da colisão. A razão entre as energias E_1 e E_0 é denominada fator cinemático K , e é este fator que indica a natureza do átomo espalhador [7].

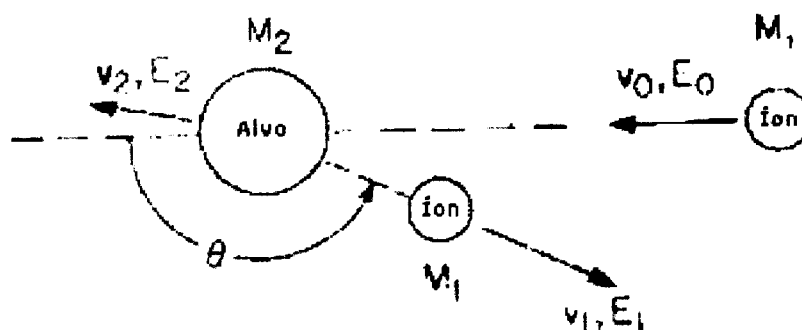


Figura 4— Representação do espalhamento de íons. O feixe de íons incidente (energia E_0 e velocidade v_0) colide com a superfície da amostra que passa a ter uma velocidade de recuo v_2 e uma energia E_2 . Como consequência, os íons incidentes (agora espalhados) passam a ter velocidade e energia final v_1 e E_1 , respectivamente. A razão entre as energias finais e iniciais (fator cinemático K) determina a natureza do átomo espalhador.

3.4 Tratamentos Térmicos

Influência sobre a estrutura atômica e composição

Conforme mencionado no Capítulo 2, a realização de tratamentos térmicos pode alterar de maneira drástica as propriedades de filmes (dopados ou não) de a-Si:H. A fim de investigar em detalhe estas características, todos os filmes obedeceram à seguinte metodologia:

1. Para fins comparativos, sempre mantivemos uma amostra sem qualquer tratamento (amostra AD– *as-deposited*);
2. Os tratamentos foram realizados a 100, 200, 300, 400, 500, 600 e 700°C em intervalos cumulativos de 15 minutos cada, em um forno com tubo de quartzo;
3. Com o propósito de realizar tratamentos térmicos reprodutíveis, e minimizar os efeitos de contaminação externa, os tratamentos foram realizados sob uma atmosfera controlada de Ar.

Após cada tratamento os filmes foram analisados segundo diferentes técnicas experimentais. Em função de resultados anteriores [8], a técnica de espectroscopia *Raman* foi empregada para verificar eventuais alterações na estrutura atômica dos filmes. Além desta, as propriedades ópticas e eletrônicas foram verificadas mediante espectroscopia de transmissão e emissão. Os principais resultados obtidos serão apresentados e discutidos em detalhe nas seções seguintes.

3.5 Espectroscopia *Raman*

Quando incidimos luz sobre uma determinada amostra, a radiação pode ser absorvida, transmitida e/ou refletida. Se não houver troca de energia, ou seja, se a energia da radiação incidente for igual à energia refletida, dizemos que a radiação foi espalhada de forma elástica. Existem situações, no entanto, onde a energia dos fótons espalhados é ligeiramente distinta daquela dos fótons incidentes [9]. Neste caso, dizemos que o espalhamento foi inelástico e este é o princípio da técnica de espectroscopia *Raman*. Os principais mecanismos associados ao espalhamento de luz estão ilustrados esquematicamente na Figura 5:

(1) *Espalhamento elástico ou Rayleigh*– Quando radiação luminosa incide sobre a matéria, os elétrons de suas moléculas (inicialmente no estado fundamental, ou nível 0 de energia) são excitados a um nível vibracional mais energético (nível 2). Geralmente, a energia correspondente ao nível 2, também chamado de estado vibracional virtual, é bem maior que aquela associada à banda de valência (nível 1). Porém, este estado de alta energia (nível 2) é instável e faz com que o elétron excitado recombine rapidamente a um nível vibracional menos energético. Se esta recombinação for para o nível 0, o fóton emitido terá a mesma energia do fóton incidente (nível 2). Neste caso, onde os valores de energia ou frequência do

fóton incidente são exatamente os mesmos do fóton espalhado, não existem fônons associados, e temos o espalhamento chamado perfeitamente elástico ou *Rayleigh* [Fig. 5(a)].

(2) *Espalhamento Raman do tipo Stokes*– Quando a radiação incidente excita os modos vibracionais das moléculas para um estado mais energético (nível 2), um possível caminho de recombinação pode ser do nível 2 para o nível 1. Neste caso, a energia do fóton espalhado é igual a $E_2 - E_1$ (onde $E_{1,2}$ corresponde à energia do nível 1,2). Esta energia “perdida” está associada à geração de fônons, e é uma característica particular do espalhamento inelástico, ou *Raman*, aqui denominado de Stokes já que houve “perda” de energia [Fig. 5(b)].

(3) *Espalhamento Raman do tipo anti-Stokes*– A terceira e última possibilidade prevê a excitação de um elétron do nível vibracional 1 para o nível 2. Quando da recombinação deste elétron para o estado fundamental (nível 0), a energia do fóton correspondente será igual a $(E_2 - E_1) - E_0$ e, portanto, maior que a energia de entrada. Neste caso, os fótons espalhados adquirem energia dos fônons da rede, e o fenômeno de espalhamento *Raman* é denominado anti-Stokes [Fig. 5(c)].

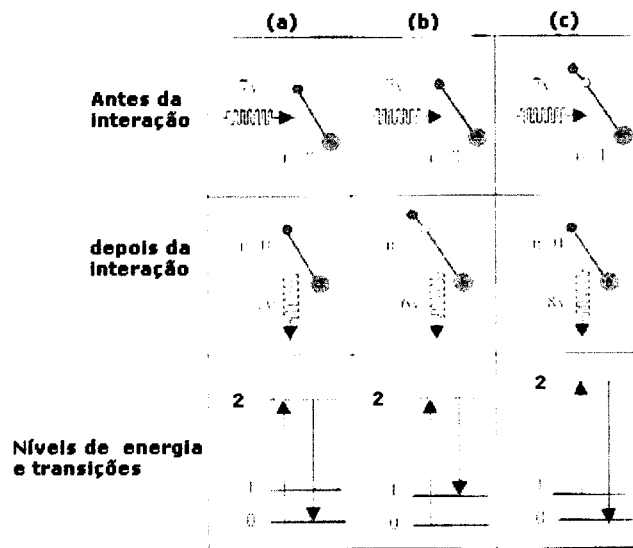


Figura 5– Representação esquemática dos mecanismos de espalhamento de radiação luminosa mediante seus níveis de energia vibracional. O índice n representa os níveis energéticos das moléculas antes e depois da interação. (a) Espalhamento Rayleigh, onde os fótons incidente e espalhado possuem exatamente as mesmas frequências (ou energias). (b) Espalhamento Raman Stokes, onde a frequência do fóton espalhado é ligeiramente menor que a do fóton incidente. (c) Espalhamento Raman anti-Stokes, situação onde a frequência dos fótons espalhados é ligeiramente maior que aquela dos fótons incidentes.

Em termos práticos, um espectro de espalhamento *Raman* obtém-se a partir da incidência de radiação *laser* sobre o material desejado. A radiação espalhada é então analisada por meio de um espectrômetro (rede de difração + detector especial) e registrada sob a forma de intensidade (ou quantidade) de fótons espalhados *versus* respectiva frequência (ou energia). Uma ilustração do sistema utilizado na presente dissertação consta no *Apêndice A*.

Espectroscopia *Raman* em semicondutores amorfos

Muito embora a técnica de espectroscopia *Raman* seja largamente utilizada na investigação de compostos cristalinos, ela é também de grande valia no estudo de materiais de estrutura amorfa. No caso cristalino (onde existe LRO), os modos vibracionais quando excitados recombinaem de forma coletiva, dando origem a sinais *Raman* relativamente intensos e bem definidos.

Nos materiais amorfos, onde existe apenas a SRO, a luz espalhada envolve a recombinação de modos vibracionais bastante variados. Isto faz com que o sinal *Raman* seja pouco intenso e seu formato consideravelmente mais alargado, quando comparado ao seu semelhante cristalino.

Estritamente falando, o espectro *Raman* de um semicondutor amorfo corresponde à distribuição de seus estados vibracionais [9]. Além disto, as frequências onde ocorrem costumam ser ligeiramente menores que no caso cristalino (*vibrational modes softening*). Este tipo de comportamento pode ser utilizado para se inferir a respeito do grau de ordenamento (ou de desordem) nos filmes de a-Si:H, assim como apontar indícios de cristalização decorrentes dos tratamentos térmicos [9].

Apenas a título de exemplo, a Figura 6 ilustra espectros *Raman* típicos, obtidos de filmes de a-Si:H expostos à radiação *laser*, segundo diferentes tempos de exposição (cristalização induzida por radiação *laser*). Nesta figura, estão indicadas a posição do sinal *Raman* (ω_0 = frequência principal de espalhamento) e respectiva largura a meia altura ($\Delta\omega$ = diretamente proporcional à desordem estrutural do material [9,10]).

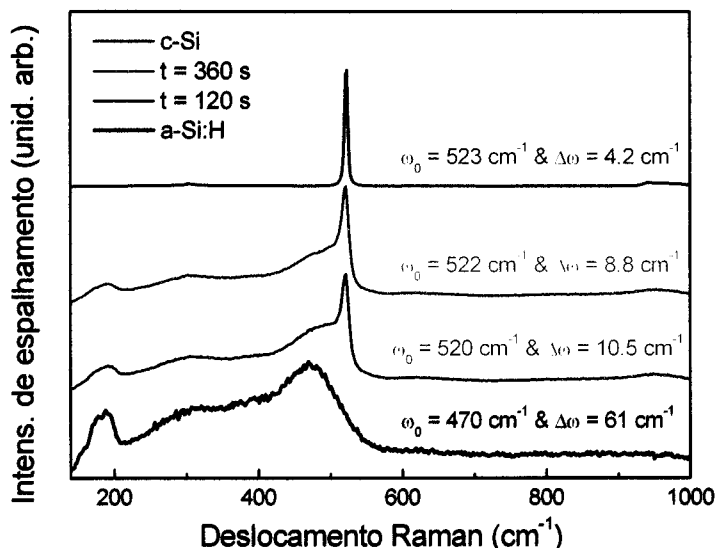


Figura 6– Espectros Raman para um filme fino de a-SiH segundo diferentes tempos de exposição à radiação laser. Espectros de um filme sem tratamento e de um wafer de silício cristalino (c-Si) também estão indicados para fins comparativos. Conforme vemos na figura, tanto a posição (ω_0) quanto o formato ($\Delta\omega$) dos espectros Raman são modificados à medida que o filme de a-Si:H vai cristalizando, ou é submetido a intervalos crescentes de exposição à radiação laser: quanto maior o tempo de exposição, mais o espectro se aproxima do caso cristalino.

3.6 Transmissão óptica

Assim como a técnica de espalhamento *Raman*, a de transmissão óptica é largamente utilizada na caracterização de filmes finos de a-Si:H. Além de simples, esta técnica permite a obtenção de parâmetros tais como: espessura do filme (d), índice de refração (n), coeficiente de absorção (α), e *bandgap* óptico [11,12].

Grosseiramente, a transmissão óptica através de um filme fino é dada pela razão entre as intensidades luminosas transmitida (I) e incidente (I_0), ou seja: $T = I/I_0$. No caso de filmes suportados por um substrato transparente na região de interesse (vidro, por exemplo), o espectro de transmissão óptica apresenta franjas devidas a fenômenos de interferência (Figura 7). Uma análise detalhada dos máximos e mínimos, e amplitude, destas franjas de interferência nos fornece a espessura, e o índice de refração do filme considerado [12,13,14].

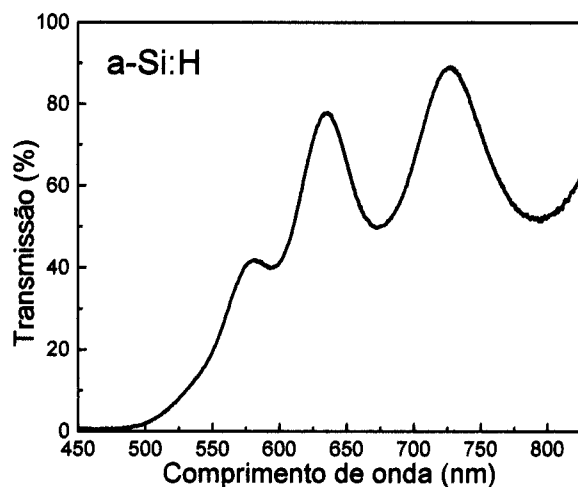


Figura 7– Espectro típico de transmissão de um filme fino de *a-Si:H*. Como resultado de fenômenos de interferência óptica, vemos o surgimento de franjas na região transparente do filme. A partir das características destas franjas (separação e amplitude) pode-se estimar a espessura e o índice de refração do filme. Para menores comprimentos de onda (maiores energias) ve-se uma queda abrupta na transmissão, que está associada ao *bandgap* óptico do material.

A partir do espectro de transmissão e, levando-se em conta a espessura e o índice de refração do filme, podemos obter o coeficiente de absorção em função da energia dos fótons incidentes. No caso de semicondutores amorfos, os espectros de absorção óptica caracterizam-se por apresentar três regiões distintas, conforme indicado na Figura 8:

1. *Região de altas energias*– corresponde a transições ópticas entre as bandas de valência e de condução, ou transições banda-a-banda. A partir desta região temos informações sobre o *bandgap* óptico do material;
2. *Região de energias intermediárias*– envolvendo transições ópticas entre estados de cauda e de onde podemos inferir a respeito da desordem topológica do material e;
3. *Região sub-gap*– que está relacionada a transições entre estados localizados (DB) e as bandas de condução e valência. Também se relaciona a vibrações de átomos leves na estrutura do material e/ou a modos ressonantes da estrutura da rede. A partir desta região é possível obter informações sobre a densidade de defeitos no material.

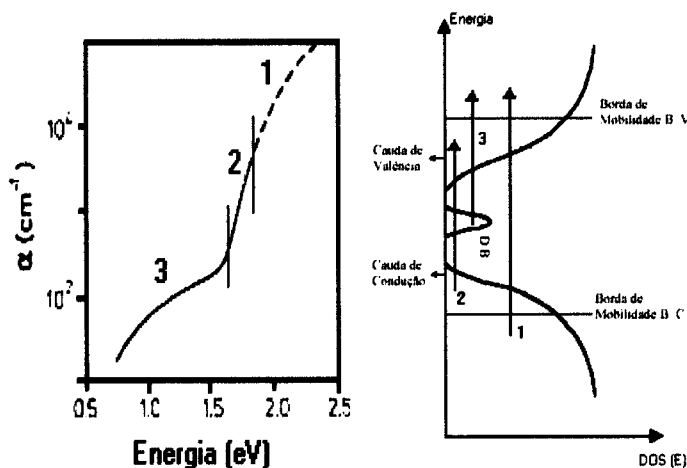


Figura 8— (a) Espectro típico de um semiconductor amorfo com as três regiões de absorção óptica. (b) Diagrama esquemático ilustrando os principais mecanismos de absorção óptica em um semicondutor amorfo: (1) transições banda-a-banda, (2) transições entre estados de cauda, e (3) transições envolvendo defeitos profundos (*dangling bonds*).

De posse do espectro de absorção podemos determinar o *bandgap* óptico do filme: diretamente a partir da energia correspondente a coeficientes de absorção $\alpha = 10^3$ ou 10^4 cm^{-1} (*gaps* ópticos E_{03} e E_{04} , respectivamente), ou a partir do método de Tauc [10,15]. Este método consiste em fazermos uma representação gráfica do tipo $(\alpha n E)^{1/2}$ versus E , onde α é o coeficiente de absorção, n o índice de refração, e E a energia do fóton (Figura 9). O ponto de cruzamento entre a extrapolação da região linear de $(\alpha n E)^{1/2}$ e o eixo de energia indica o valor do *bandgap* óptico de Tauc (E_g ou *gap* de Tauc).

Conforme apresentado no Capítulo 2, a presença de átomos de hidrogênio na rede do a-Si é responsável por consideráveis modificações em suas propriedades ópticas e eletrônicas. Além de promover uma abertura do *bandgap* óptico, passiva defeitos profundos tais como as *dangling bonds*. Num primeiro momento (a temperaturas relativamente baixas), os tratamentos térmicos podem induzir o rearranjo destes átomos de hidrogênio mediante difusão com conseqüente realização de novos tipos de ligações químicas [10]. A maiores temperaturas, fornece-se energia suficiente para a exo-difusão destes mesmos átomos, e verifica-se o fechamento do *bandgap* óptico do filme. Neste sentido, além de indicar a espessura e índice de refração, o comportamento de E_g a partir dos espectros de transmissão indica eventuais modificações eletrônicas nos filmes de a-Si:H em decorrência dos tratamentos térmicos e/ou da presença de dopantes.

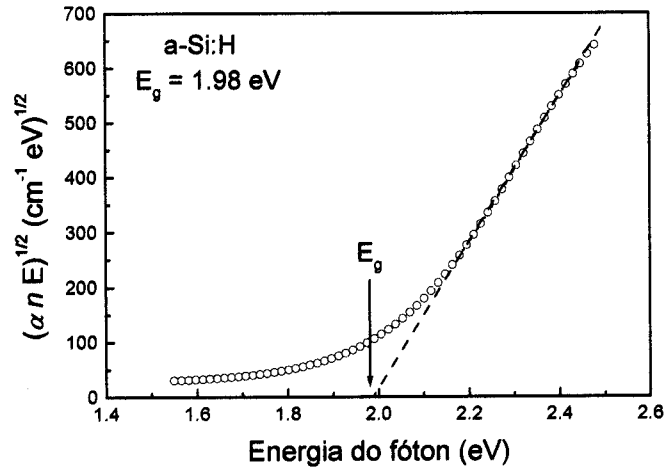


Figura 9– Representação de $(\alpha n E)^{1/2}$ versus E para a determinação do bandgap óptico segundo o método de Tauc. O valor de E_g (gap óptico) corresponde à energia onde ocorre a intersecção entre a extrapolação da região linear de $(\alpha n E)^{1/2}$ e o eixo x .

3.7 Fotoluminescência

Em conjunto com as demais técnicas de caracterização, a espectroscopia de fotoluminescência (ou simplesmente PL, de *PhotoLuminescence*) é de fundamental importância para investigar as propriedades eletrônicas dos filmes de a-Si:H [10]. Permite, ainda, avaliar a emissão de luz devida aos dopantes considerados neste estudo [16].

Medidas de PL envolvem a excitação de amostras a partir de fótons com energia bem definida (geralmente um *laser*), e conseqüente detecção dos fótons emitidos. No caso dos semicondutores cristalinos os fótons provenientes da fonte *laser* excitam elétrons da banda de valência até estados da banda de condução. Naturalmente, estes elétrons excitados tendem a se recombinar, ou seja, voltar à banda de valência. Este mecanismo de recombinação pode ser de maneira radiativa (mediante a emissão de um fóton com energia correspondente ao *gap* óptico do material– PL intrínseca), ou não-radiativa (através da geração de fônons ou processos térmicos). Nos semicondutores cristalinos perfeitos, e devido a regras de seleção, a recombinação radiativa pode ocorrer com ou sem a assistência de fônons [11,17]. No primeiro caso temos os chamados semicondutores de *bandgap* indireto e, no segundo, os semicondutores de *bandgap* direto. Além de diferentes energias envolvidas, a probabilidade de emissão nos semicondutores de *bandgap* direto é maior [16].

Já nos semicondutores amorfos, os mecanismos de excitação e de recombinação devem levar em conta a inexistência da LRO, bem como a presença de estados de cauda e de *dangling bonds*. Quando comparados ao caso cristalino, estes estados acabam por produzir diferenças significativas no sinal de PL. Basicamente, as transições eletrônicas em um semiconductor amorfo devem ser discutidas com base nos seguintes processos (Figura 10):

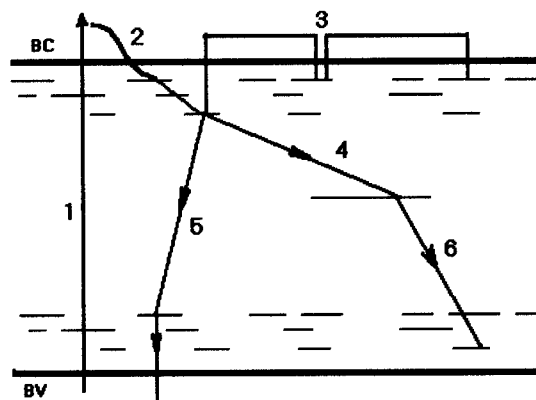


Figura 10– Principais mecanismos de recombinação em um semiconductor amorfo, ilustrados num diagrama de posição espacial. 1– excitação do elétron. 2 e 3–ionização térmica e termalização, onde os elétrons “transitam” dentro dos estados de cauda, perdendo energia através da emissão de fônons. Caracteriza-se pela difusão dos elétrons, que inicialmente estavam na borda da banda de valência (termalização). 4– recombinação não-radiativa onde os elétrons tunelam até um defeito, de onde podem decair até a borda (ou banda) de valência e se recombinar de forma radiativa (6). 5–recombinação radiativa, caracterizada pela emissão de fótons (PL).

(1) *Excitação*– Envolve a “promoção” de um elétron da banda de valência até a banda de condução a partir da energia fornecida pelos fótons incidentes (*laser*). Em alguns casos pode-se, também, imaginar a excitação de elétrons a partir de, e/ou até, estados de cauda.

(2 & 3) *Re-excitação ou ionização térmica e termalização*– Este mecanismo é dominante a altas temperaturas e a principal causa do decréscimo da intensidade de PL. Prevê a re-excitação térmica de elétrons na cauda da banda de condução. Aí estando, estes elétrons podem se difundir até outros estados localizados ou defeitos. Diz respeito aos processos envolvendo os estados eletrônicos permitidos pela ausência de LRO [10]. Este “trânsito” leva os elétrons à perda gradual

de energia para a rede, sob a forma de fônons e é denominado de termalização. Este é um processo indesejado, e afeta drasticamente o processo de recombinação radiativa que gera a PL;

(4 & 6) *Tunelamento & Recombinação radiativa*– Está associado a elétrons presentes nos estados de cauda do semiconductor amorfo. Uma vez excitados, e devido a efeitos térmicos, os elétrons presentes na borda da banda de condução podem aí transitar sem experimentar qualquer decaimento radiativo. Ao invés de termalizarem, estes elétrons podem ainda tunelar para defeitos próximos. A energia envolvida neste processo é perdida sob a forma de fônons e, uma vez no estado de defeito, os elétrons podem decair até a borda (ou banda) de valência e se recombinar de forma radiativa. Para o a-Si:H esta emissão ocorre em torno de ~ 1300 nm. Assim como no caso da termalização, o tunelamento prejudica os processo de recombinação radiativa, ou PL;

(5) *Recombinação radiativa*– Processo de maior interesse e relevância no estudo da PL em semicondutores amorfos onde os elétrons excitados retornam à banda de valência mediante a emissão de fótons. Para o a-Si:H estes fótons possuem energia entre 1.2–1.3 eV (~ 1100 nm).

Influência dos tratamentos térmicos na intensidade de PL

Os tratamentos térmicos nos filmes de a-Si:H induzem a migração de átomos de hidrogênio originalmente ligados sob a forma de poli-hidretos e/ou aprisionados em interstícios da rede. À temperaturas relativamente baixas, estes átomos de hidrogênio migram e realizam ligações químicas com átomos de silício. Estas novas ligações passivam *dangling bonds* e reduzem a probabilidade de processos não-radiativos [10,18]. Como consequência direta, verifica-se um incremento na intensidade de fotoluminescência. Para tratamentos térmicos a maiores temperaturas, a energia térmica fornecida pode ser suficiente para a quebra de ligações Si–H, provocando a expulsão de átomos de hidrogênio e consequente aumento na densidade de defeitos.

Os efeitos produzidos por tratamentos térmicos sobre o sinal de fotoluminescência de um filme de a-Si:H podem ser melhor apreciados na Figura 11. Nesta figura temos representadas a densidade de *spins* (ou *dangling bonds*) e a correspondente intensidade de PL para filmes de a-Si:H tratados a diferentes temperaturas. Segundo as representações, os melhores resultados (densidade de defeitos ~ 10^{16} cm^{-3} e máximo sinal de PL) são obtidos para tratamentos térmicos até 300 °C. tratamentos a maiores temperaturas, aumentam a densidade de *dangling bonds* (devido à expulsão de átomos de hidrogênio) e causam uma drástica diminuição no sinal de PL.

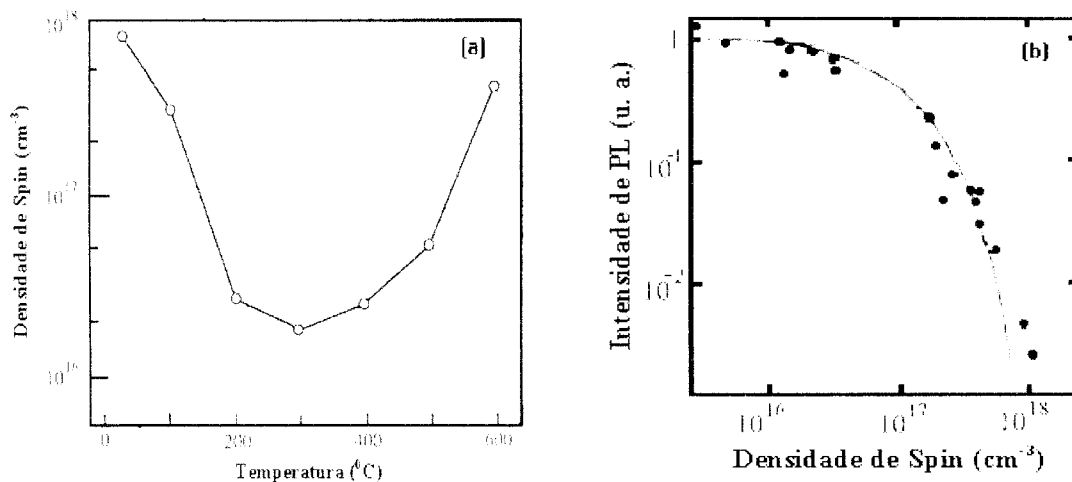


Figura 11– (a) Densidade de spins (dangling bonds) em função do tratamento térmico e (b) intensidade do sinal de PL em função da densidade de spins (dangling bonds) [10].

Fotoluminescência associada à presença de íons terra-rara em semicondutores amorfos

Enquanto a fotoluminescência dos filmes de a-Si:H é determinada pelos processos descritos acima (PL intrínseca), aqueles dopados com íons terra-rara também exibem sinais associados a cada íon. Neste último caso, temos o que chamamos de PL extrínseca: as linhas de emissão de luz são consideravelmente mais estreitas, e suas posições são características exclusivas de cada íon. Isto deve-se ao fato de, conforme discutido no Capítulo 2, os íons terra-rara possuírem a camada 4f parcialmente preenchida, e blindada pelas camadas mais externas (5d² e 5p⁶), por exemplo.

Muito embora a característica espectral de emissão de um íon terra-rara não se altere significativamente quando inserido em diferentes matrizes, o mesmo não se aplica aos seus mecanismos de excitação e de recombinação [19]. Dito em outras palavras, enquanto a posição e formato das linhas de PL relativas ao íon terra-rara são praticamente insensíveis à matriz, a sua intensidade de emissão (ou eficiência do processo) é altamente dependente das propriedades ópticas-eletrônicas da matriz hospedeira. Isto significa que a PL devida ao íon terra-rara será tanto mais intensa quanto mais adequados forem os mecanismos de transferência de energia e posterior recombinação radiativa dos íons. Neste sentido, nossas investigações concentraram-se na determinação destas condições ideais, obtidas a partir da realização de tratamentos térmicos.

Além disto, procuramos explorar a possibilidade de se incrementar ainda mais a transferência de energia aos íons Er³⁺ mediante a introdução de íons Yb³⁺ e espécies de Cr. Este artifício,

usualmente denominado *sensitização*, é largamente empregado no desenvolvimento de novos meios ativos para *laser* [20].

O processo de *sensitização* entre os íons Er^{3+} e Yb^{3+} está esquematicamente representado na Figura 12, e consiste nas seguintes etapas: (1) absorção e emissão radiativa (2) do fóton devido a transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ no íon Yb^{3+} ; (3) decaimento espontâneo para o nível ${}^2F_{7/2}$; (4) processo de transferência de energia do íon Yb^{3+} para o Er^{3+} – neste caso, verifica-se a transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ no íon Er^{3+} ; (5) transição não-radiativa entre os níveis ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} ; (6) absorção direta entre os níveis ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ e posterior emissão estimulada (7) devido a transição inversa ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; (8) decaimento espontâneo do nível ${}^4I_{13/2}$ para o nível fundamental ${}^4I_{15/2}$; (9) processo de conversão ascendente cooperativa entre dois íons Er^{3+} excitados.

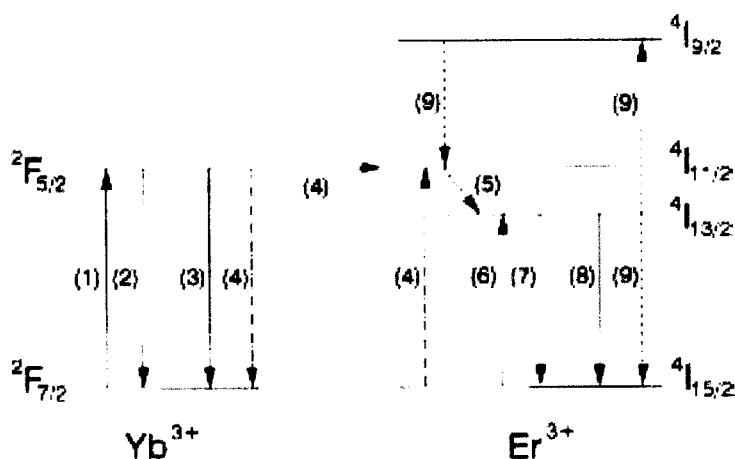


Figura 12– Diagrama de níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} . Os índices numéricos representam alguns dos possíveis mecanismos de transferência energética entre estes íons. Basicamente, os íons Yb^{3+} atuam como uma espécie de “reservatório” para a excitação dos íons Er^{3+} [20].

Referências

- [1] B. Chapman, em *Glow Discharge Processes, Sputtering and Plasma Etching* (John Wiley & Sons, 1980).
- [2] Veja, por exemplo, S. M. Sze, em *VLSI Technology* (McGraw-Hill Pub. Co., 1988).
- [3] Veja, por exemplo, A. R. Zanatta, M. Mulato, and I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.* **84**, 5184 (1998), A. R. Zanatta, F. Fajardo, M. Mulato, M. M. Lima Jr., F. C. Marques, and I. Chambouleyron, *Asian J. Phys.* **9**, 681 (2000).
- [4] *Thin Films from Free Atoms and Particles*, Editor K. J. Klabunde (Academic Press Inc., Florida, 1985).
- [5] W. R. Runyan and T. J. Shaffner, em *Semiconductor Measurements and Instrumentation* (McGraw-Hill, New York, 1998), Capítulo 11.
- [6] A. A. M. Lagana, em *Técnicas de Caracterização de Materiais III- Notas de Aula*, FATEC-SP.
- [7] L. C. Feldman and J. W. Mayer, em *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis* (North-Holland, 1986).
- [8] Veja, por exemplo, P. V. Santos, A. R. Zanatta, U. Jahn, A. Trampert, F. Dondeo, and I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.* **91**, 2916 (2002), e referências internas.
- [9] J. S. Lannin, em *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 21, Part B (Academic Press Inc., New York, 1984), Capítulo 6.
- [10] R. A. Street, em *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1991).
- [11] D. K. Schroeder, em *Semiconductor Materials and Device Characterization* (John Wiley e Sons, New York, 1990).
- [12] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 1214 (1983).
- [13] I. Chambouleyron, J. M. Martinez, A. C. Moretti, and M. Mulato, *Appl. Optics* **36**, 8238 (1997), e referências internas.
- [14] Uma cópia do software *PUMA*, utilizado para a determinação de constantes ópticas a partir de espectros de transmissão de filmes finos de a-Si:H, pode ser conseguida no endereço eletrônico: <http://www.ime.usp.br/~egbirgin/puma/>
- [15] J. Tauc, R. Grigorocivi, and A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* **15**, 627 (1966).

-
- [16] G. Blasse and B.C. Grabmaier, em *Luminescent Materials* (Springer-Verlag, Berlim, 1994).
- [17] E. Cassagnol, em *Semicondutores: Física e Eletrônica* (Ed. Edgard Bluncher, São Paulo, 1995).
- [18] K. Morigaki, em *Physics of Amorphous Semiconductors* (World Scientific Pub, Singapore, 1999).
- [19] A. R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1395 (2003).
- [20] S. Taccheo, P. Laporta, S. Longhi, O. Svelto, and S. Svelto, *Appl. Phys. B* **63**, 425 (1996).

Capítulo 4 – Resultados

4.1 Composição Química

A composição química dos filmes de a-Si:H foi determinada a partir das técnicas de EDS, RBS e ERD que, em função de suas características [1,2], se complementaram. No presente estudo, tivemos as concentrações de dopantes determinada por EDS e RBS, enquanto a técnica de ERD indicou a concentração de hidrogênio total nas amostras. Os principais resultados destas análises, para os filmes sem qualquer tipo de tratamento térmico (AD– *as deposited*), constam na Tabela 1.

Tabela 1– Concentração atômica de Er e Yb conforme determinado a partir de medidas de EDS e RBS

Técnica	Amostra	[Er] (at.%)	[Yb] (at.%)	[Er] + [Yb] (at.%)
	EDS	Si# 152 (<i>pura</i>)	< 0.10	< 0.10
Si# 151 (<i>Er</i>)		0.62	–	–
Si# 146 (<i>ErYb</i>)		0.57	0.33	0.9
Si# 160 (<i>ErYb</i>)		0.47	0.53	1.1
RBS	Amostra	[Er] (at.%)	[Yb] (at.%)	[Er] + [Yb] (at.%)
	Si# 152 (<i>pura</i>)	< 0.3	< 0.3	–
	Si# 151 (<i>Er</i>)	0.8	–	–
	Si# 160 (<i>ErYb</i>)	–	–	1.0

Devido à proximidade entre as massas atômicas de Er (167.26) e Yb (173.04), as medidas de RBS não possuem resolução suficiente para separar suas contribuições individuais. Desta forma, apenas a concentração de Er+Yb foi determinada. Porém, os resultados se mostram consistentes, já que, em ambas as técnicas utilizadas, foi obtida uma concentração de aproximadamente 1 at.%. Com respeito às concentrações dos filmes dopados com Er tivemos uma pequena diferença nos resultados, porém dentro do erro experimental das técnicas utilizadas. Este mesmo tipo de análise foi feito em algumas amostras tratadas até 700 °C. Segundo os resultados experimentais, não existem variações significativas nas concentrações de Er e de Yb para filmes tratados termicamente. O mesmo não se verifica para o conteúdo de hidrogênio que é consideravelmente diminuído a altas temperaturas. A Tabela 2 ilustra as concentrações de hidrogênio total no filme de a-Si:H não dopado em função da temperatura de tratamento térmico. Resultados semelhantes foram obtidos para os filmes dopados.

Tabela 2- Concentração atômica de H e Si, conforme determinado a partir de medidas de ERD, para um filme de a-Si:H não dopado (Si# 152), tratado a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	[Si] (at.%)	[H] (at.%)
AD – sem tratamento	84 ± 5	16 ± 3
200	80 ± 5	20 ± 3
300	87 ± 5	13 ± 3
400	91 ± 5	9 ± 3

Para as amostras tratadas a temperaturas maiores que 400 °C não foi possível determinar a concentração de hidrogênio. Nesta faixa de temperaturas, os substratos de vidro chegam a ficar deformados, impossibilitando as medidas de ERD que dependem da incidência rasante de um feixe de íons sobre uma superfície plana. De qualquer forma, os resultados até 400 °C indicam, claramente, que os filmes apresentam uma diminuição no conteúdo de hidrogênio. Resultados similares foram observados nos filmes dopados e tratados termicamente. É curioso notar que, todas as amostras (dopadas e não dopadas), tratadas a 200 °C, parecem apresentar um aumento na concentração de hidrogênio. Estes valores, no entanto, encontram-se dentro do erro experimental e, conforme veremos na seção seguinte, indicam que as concentrações permanecem praticamente inalteradas.

4.2 Transmissão Óptica

Nos semicondutores amorfos, onde é possível um controle (ou modulação) do *bandgap* óptico a partir de variações na composição química, por exemplo, estudos da transmissão óptica se tornam de extrema importância [3,4]. Além disto, espectros de transmissão óptica, juntamente com curvas de fotoluminescência, são poderosas ferramentas na investigação da estrutura eletrônica de semicondutores amorfos [3].

Espectros típicos de transmissão óptica em filmes de a-Si:H são apresentados na Figura 1. Estes espectros correspondem aos filmes de a-SiH não dopado (Si# 152) e dopados com Er (Si# 151) e Er+Yb (Si# 160). Os espectros foram obtidos a partir de filmes depositados sobre substratos de vidro, em amostras sem tratamento térmico e tratadas a 400 e 700 °C.

À medida que os filmes são tratados a maiores temperaturas, os espectros experimentam uma redução na transmissão máxima, assim como mudanças nas bordas de absorção. Outro detalhe importante refere-se ao fato de a transmissão máxima do filme não dopado ser consideravelmente

maior que aquela apresentada pelas amostras dopadas. Todos estes aspectos qualitativos serão considerados em maior detalhe mediante o processamento dos espectros de transmissão a fim de se determinar o *bandgap* óptico dos filmes [5], em função da presença de dopantes e dos tratamentos térmicos (Capítulo 5).

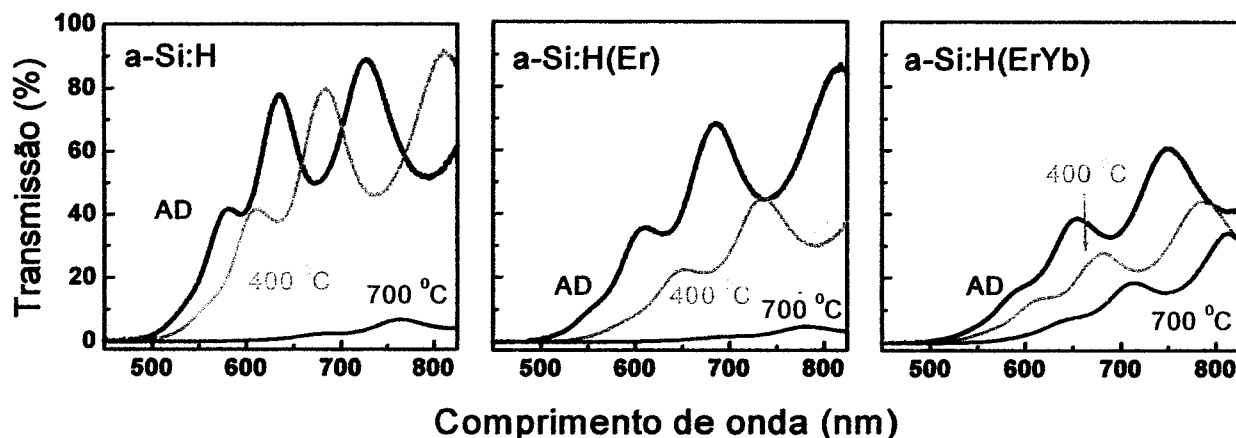


Figura 1– Espectros de transmissão óptica de filmes de *a-SiH* depositados sobre substratos de vidro, sem tratamento térmico (AD) e tratados a 400 e 700 °C. Note as modificações nos espectros para as amostras dopadas e em função dos tratamentos térmicos.

4.3 Espectroscopia Raman

No Capítulo 3 ilustramos como a técnica de espectroscopia *Raman* pode ser útil na determinação do grau de ordenamento estrutural em filmes amorfos sujeitos à radiação *laser*. No presente estudo, a espectroscopia *Raman* foi utilizada para investigar a estrutura atômica/molecular dos filmes de *a-Si:H*, quando dopados e em função dos diferentes tratamentos térmicos. Para tanto, tomamos como “sonda estrutural” o modo denominado TO (transverso óptico) que ocorre em aproximadamente 470 cm^{-1} . Além de ser o mais intenso, este modo vibracional é altamente sensível à estrutura local dos átomos no filme [6-9].

A Figura 2 mostra os espectros *Raman* dos mesmos filmes apresentados na Figura 1: Si# 152 (não dopado), Si# 151 (dopado com Er), Si# 160 (dopado com Er+Yb), sem tratamento térmico (AD), e recozidas a 400 e 700 °C. Em todas as situações, os filmes estavam depositados sobre substratos de vidro. À primeira vista, os espectros se assemelham muito, exceto pela contribuição a partir de $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ no filme não dopado. Tal contribuição está associada à fotoluminescência da matriz, conforme veremos a seguir.

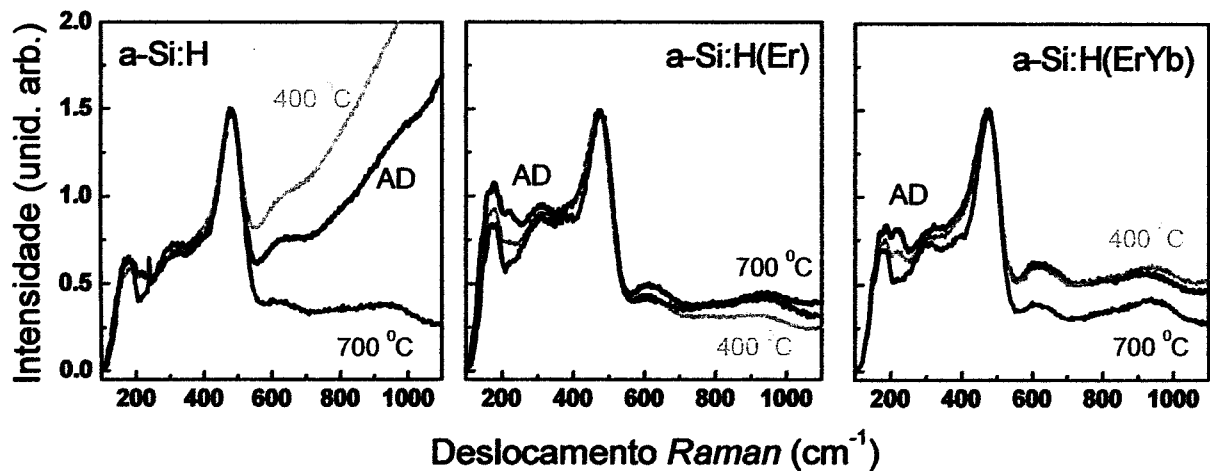


Figura 2– Espectros Raman (normalizados) de filmes de *a*-Si:H, não dopado e dopados com Er e Er+Yb, sem tratamento térmico (AD), e tratados a 400 e 700°C. Todos os filmes foram depositados sobre substratos de vidro, e medidos segundo as mesmas condições experimentais (geometria de backscattering e fótons de 488.0 nm).

4.4 Emissão Óptica – Fotoluminescência (PL)

De maneira análoga às medidas de transmissão óptica, a técnica de fotoluminescência (PL) foi utilizada para investigar os estados eletrônicos dos filmes de *a*-Si:H. Grosseiramente, a técnica de PL pode ser descrita como sendo o inverso da absorção óptica [1,10]. Nesta, variações na intensidade da radiação incidente indicam detalhes dos estados eletrônicos e envolvem, basicamente, a excitação de elétrons da banda de valência à de condução. Na técnica de PL, são investigados os processos pelos quais elétrons excitados (geralmente por uma fonte de radiação *laser*), decaem à banda de valência. Dado o caráter do sistema Si-terra-rara, a técnica de PL pode ainda indicar possíveis mecanismos de transferência de energia. Desta forma, na presente dissertação, a técnica de PL se prestou à investigação dos estados eletrônicos nos filmes de *a*-Si:H em função dos dopantes (ou da composição química) e dos tratamentos térmicos (envolvendo variações na composição química e/ou modificações estruturais). Aliada aos diferentes tratamentos térmicos, a técnica de PL possibilita ainda determinar as condições ideais para se obter filmes com as melhores características opto-eletrônicas.

A Figura 3 apresenta alguns resultados de PL para filmes de *a*-Si:H não dopados, dopados, sem tratamento térmico, e tratados a 400 e a 700 °C. Nesta etapa de investigação preliminar, a

fim de realçar a intensidade de PL, e de limitar a influência de processos térmicos, todas as medidas foram realizadas a 12 K (nosso limite inferior em um criostato de He líquido de ciclo fechado). Utilizou-se como fonte de excitação fótons de 488.0 nm (~ 10 mW) e filmes depositados sobre substratos de silício cristalino (c-Si). Ao contrário dos substratos de vidro, a escolha do c-Si como substrato deveu-se à sua bem definida PL em ~ 1130 nm a baixas temperaturas [11].

Conforme podemos observar na Figura 3, os filmes de a-Si:H dopados apresentam PL apenas em ~ 1540 nm, correspondente à transição entre o nível $^4I_{13/2}$ e o estado fundamental ($^4I_{15/2}$) do íon Er^{3+} . Já o filme não dopado apresenta sinal de PL bastante intenso e alargado, devido à recombinação de elétrons entre estados de cauda e de defeitos. É de se salientar, ainda um acréscimo substancial na intensidade de PL dos filmes dopados e tratados até cerca de 400 °C. Temperaturas maiores que este valor praticamente suprimem a intensidade de luminescência.

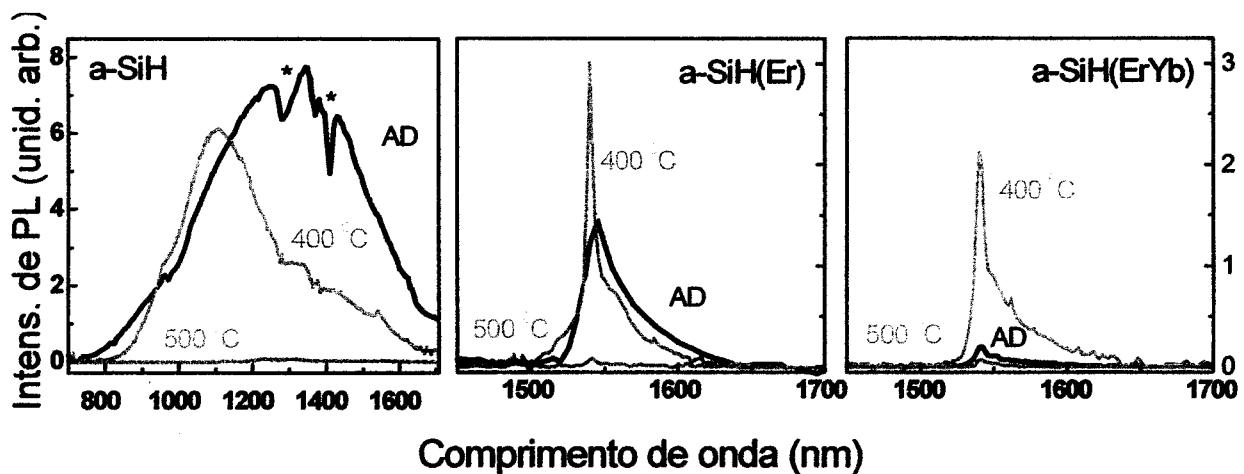


Figura 3— Espectros de fotoluminescência para filmes de a-Si:H sob diferentes condições de tratamento térmico. Para os filmes dopados, temos um máximo na intensidade de emissão a 400°C, que é praticamente suprimida a maiores temperaturas de tratamento. Todas as medidas foram obtidas a 12 K, a partir da excitação com fótons de 488.0 nm (~ 10 mW). Enquanto a emissão nos filmes dopados caracteriza-se por um sinal bem definido em ~ 1540 nm (transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon terra-rara Er^{3+}), o filme não dopado apresenta contribuições em ~ 1100 e 1300 nm associadas à recombinação entre estados de cauda e de defeitos. Os detalhes indicados por asteriscos na PL do a-Si:H AD correspondem a artefactos experimentais (blaze da grade de difração e absorção atmosférica). Note as diferentes escalas para os filmes não dopados e dopados.

Tendo como ~ 400 °C a temperatura “ótima” para as propriedades destes filmes dopados, e a fim de obter maiores subsídios a respeito dos processos eletrônicos, passamos a investigar o sinal de PL em função do comprimento de onda de excitação e da temperatura de medida. Também avaliamos o efeito da concentração de dopantes na intensidade do sinal de PL. As Figuras 4, 5 e 6 ilustram os principais resultados deste estudo.

A Figura 4 apresenta espectros de PL, obtidos a 12 K, segundo excitação com fótons de diferentes comprimentos de onda: 632.8, 514.5, 501.7 e 488.0 nm a aproximadamente 10 mW. Exceto por pequenas variações na intensidade do sinal, com um máximo em 632.8 nm, o formato de linha da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ é essencialmente o mesmo – um indicativo de que fótons com diferentes energias apenas geram um maior (ou menor) número de elétrons excitados. Levando-se em conta o *bandgap* óptico destas amostras, a excitação dos íons Er^{3+} ocorre, muito provavelmente, a partir da matriz de a-Si:H. Vale ressaltar, ainda que, independentemente da energia de excitação utilizada, não se observa emissão devida à matriz pura (contribuições em ~ 1100 e 1300 nm).

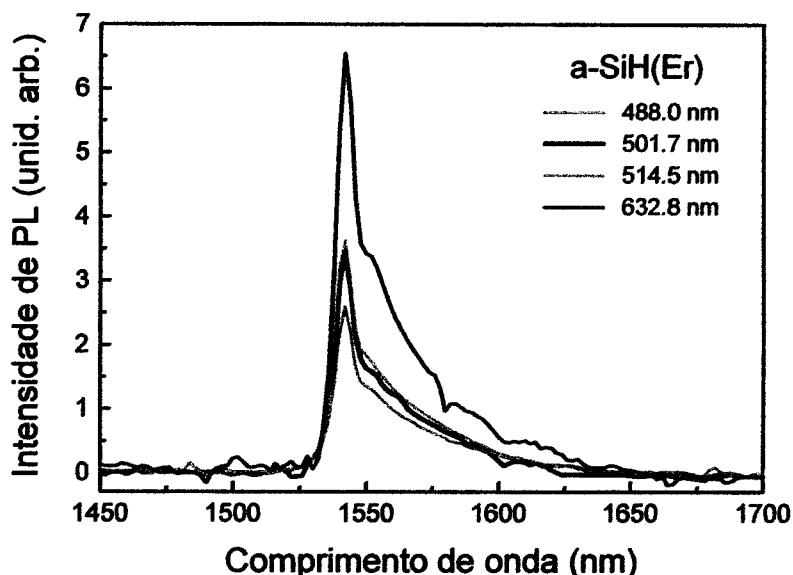


Figura 4— Espectros de PL de um filme de a-Si:H dopado com Er (Si# 151), obtidos a 12 K segundo fótons com diferentes comprimentos de onda. O sinal refere-se à transição entre os níveis ${}^4I_{13/2}$ e ${}^4I_{15/2}$ do íon terra-rara Er^{3+} . Exceto por pequenas variações na intensidade total do sinal (todos obtidos com ~ 10 mW), o formato de linha da transição permanece inalterado.

Espectros de PL devida aos íons Er^{3+} no filme de a-Si:H dopado com Er (Si# 151), e tratado até 400 °C, em função da temperatura de medida, estão representados na Figura 5. Exceto pela temperatura da amostra, os espectros foram obtidos exatamente sob as mesmas condições experimentais ($\lambda_{\text{exc}} = 488.0 \text{ nm}$ e $\sim 10 \text{ mW}$). Ao contrário dos resultados apresentados na Figura 4, o formato da linha de emissão apresenta um alargamento sistemático para as medidas realizadas a maiores temperaturas. Este fenômeno recebe o nome de alargamento homogêneo, e deve-se à participação de fônons no processo de emissão dos íons Er^{3+} [10,12]. À temperatura ambiente (300 K) este fenômeno é tão marcante que reduz a intensidade de PL a praticamente 10 % daquela observada a 12 K.

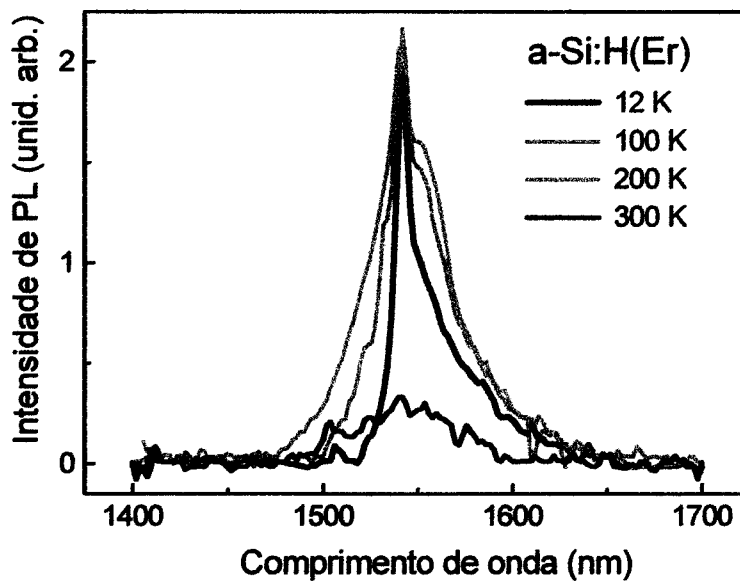


Figura 5— Espectros de emissão de um filme fino de a-SiH dopado com Er, e tratado a 400 °C, obtidos às temperaturas de 12, 100, 200 e 300 K. Até cerca de 200 K não observam-se grandes variações na intensidade total do sinal a $\sim 1540 \text{ nm}$, que é drasticamente diminuído a 300 K. O formato de linha da emissão, no entanto, passa por sucessivas transformações em decorrência da assistência de fônons no processo de fotoluminescência.

Até então consideramos apenas os resultados relativos à emissão do íon Er^{3+} . Em parte, isto é devido à motivação principal desta dissertação e, também, pela ausência de qualquer sinal do íon Yb^{3+} . Muito embora as medidas de EDS indiquem claramente a presença de Yb nos filmes investigados, nenhuma das amostras dopadas com Yb e com Er+Yb apresentou emissão em

aproximadamente 980 nm (correspondente à transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do íon Yb^{3+}) [13]. Aparentemente a presença de Yb nos filmes de a-Si:H apenas introduz mais defeitos no material, em uma clara alusão ao mecanismo de dopagem em semicondutores amorfos [3]. A título de ilustração, apresentamos alguns espectros de PL obtidos em filmes de a-Si:H dopados com diferentes concentrações de Yb. À parte pequenas variações na concentração de Er (dentro do erro experimental), os resultados indicam uma pequena diminuição na intensidade do sinal a ~ 1540 nm à medida que mais Yb é incorporado à matriz do filme de a-Si:H.

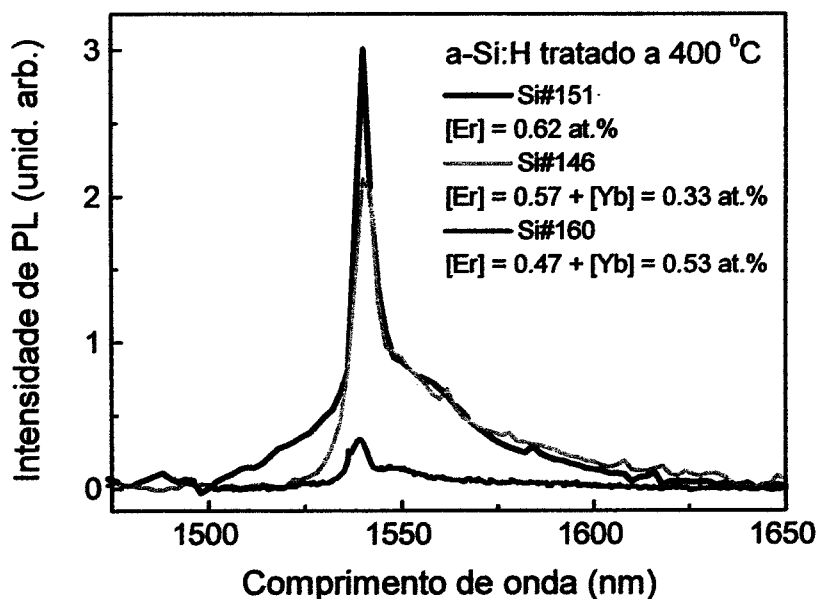


Figura 6– Espectros de fotoluminescência (obtidos a 12 K mediante excitação com fótons de 488.0 nm) de filmes de a-Si:H dopados com diferentes concentrações de Er e de Yb. Em todas as situações apenas a emissão devida à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} foi verificada. A menos de um fator multiplicativo, a forma de linha da emissão em ~ 1540 nm é praticamente a mesma para os três filmes considerados.

Referências

- [1] D. K. Schoroder, em *Semiconductor Material and Device Characterization* (John Wiley e Sons, 1990).
- [2] L. C. Feldman and J. W. Mayer, em *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis* (North-Holland, 1986).
- [3] R. A. Street, em *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, 1991).
- [4] A. R. Zanatta and F. L. Freire Jr., *Phys. Rev. B* **62**, 2016 (2000).
- [5] I. Chambouleyron, J. M. Martinez, A. C. Moretti, and M. Mulato, *Appl. Optics* **36**, 8238 (1997) e <http://www.ime.usp.br/~egbirgin/puma/>
- [6] J. S. Lannin, em *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 21- Part B (Academic. Press. Inc. 1984).
- [7] L. J. Pilione, N. Maley, N. Lusting, and J. S. Lannin, *J. Vac. Sci. & Technol. A* **1**, 388 (1983).
- [8] K. Tanaka, E. Maruyama, T. Shimada, and H. Okamoto, em *Amorphous Silicon* (John Wiley & Sons, 1999).
- [9] A. R. Zanatta, M. Mulato, and I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.* **84**, 5184 (1998).
- [10] Veja, por exemplo, G. Blasse and B.C. Grabmaier, em *Luminescent Materials* (Springer-Verlag, Berlim, 1994).
- [11] G. Davies, *Phys. Rep.* **176**, 83 (1989).
- [12] B. Henderson and G. F. Imbush, em *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Clarendon Press, 1989).
- [13] G. H. Dieke, em *Spectra and Energy Levels of Rare-Earth Ions in Crystals* (Wiley Interscience, New York, 1968).

Capítulo 5 – Discussão

Conforme mencionado no Capítulo 2 (*Semicondutores Amorfos*), e apresentado no Capítulo 4 (*Resultados*), tanto a presença de hidrogênio quanto a realização de tratamentos pós-deposição induzem significativas modificações nas propriedades opto-eletrônicas dos filmes de a-Si:H – sejam eles dopados ou não. Em algumas situações especiais (fenômeno denominado de *hydrogen dillution* [1,2], processos envolvendo tratamentos térmicos a altas temperaturas [3], ou assistidos por radiação *laser* [4], etc.), modificações estruturais podem também ser verificadas. Além destes, convém citar alterações estruturais e/ou opto-eletrônicas em filmes de semicondutores amorfos, decorrentes de certos processos físico-químicos [5] e/ou da presença de determinadas espécies químicas (*metal-induced crystallization*) [6]. Desta forma, torna-se evidente a importância de uma investigação sistemática e criteriosa nos presentes filmes de a-Si:H: em função dos tratamentos térmicos e utilizando-se de diferentes técnicas experimentais.

5.1 Importância do Hidrogênio & Tratamentos Térmicos

Todos os filmes considerados neste trabalho tiveram suas condições de deposição (temperatura de substrato, pressão parcial de hidrogênio, potência de rádio frequência, etc.) baseadas em trabalhos anteriores [7-9]. No caso dos filmes dopados, a concentração de dopantes foi estimada tendo por base considerações geométricas e de *sputtering yield* [10]. A composição real de átomos de Si, dopantes, e hidrogênio foi determinada através de medidas de EDS (*energy dispersive spectrometry*), RBS (*Rutherford backscattering spectrometry*), e ERD (*elastic recoil detection*) [11]. Via de regra, todas as amostras sem qualquer tipo de tratamento (AD– *as deposited*) tiveram suas composições determinadas experimentalmente. Apenas algumas das amostras tratadas termicamente foram submetidas a este tipo de análise novamente.

Como esperado, condições de deposição semelhantes produziram filmes com características similares tais como *bandgap* óptico e concentração de hidrogênio. A concentração de dopantes, no entanto, ficou sujeita à área relativa de *sputtering*. Desta maneira, todos os filmes AD investigados exibem propriedades parecidas, à menos daquelas devidas à presença dos dopantes. Diga-se de passagem, a concentração de dopantes também permaneceu inalterada (dentro do erro experimental) em função dos tratamentos térmicos.

A realização de tratamentos térmicos a temperaturas crescentes, no entanto, promoveu grandes modificações nas seguintes características: concentração de hidrogênio, *bandgap* óptico e no sinal de fotoluminescência. Dentro deste contexto, não foi possível verificar alterações estruturais nos filmes de a-Si:H utilizando-se apenas da técnica de espectroscopia *Raman*. Muito embora sua grande sensibilidade e versatilidade no estudo de filmes semicondutores amorfos, é de se ressaltar suas limitações na detecção de estruturas cristalinas muito pequenas (da ordem de dezenas de nanômetros) e/ou altamente diluídas [12,13].

No que diz respeito à concentração de hidrogênio, podemos afirmar que esta permanece praticamente constante até cerca de 300 °C, para todos os filmes investigados (Figura 1). Apesar da ausência de valores de [H] para temperaturas maiores que 400 °C, fica evidente a partir dos resultados da Fig. 1 (em conjunto com os resultados de *bandgap* óptico), uma clara tendência de diminuição na concentração de hidrogênio.

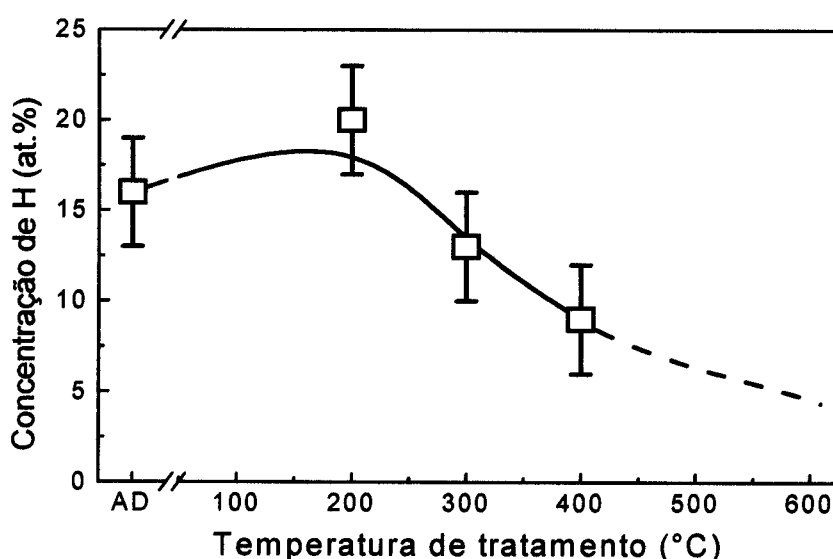


Figura 1– Concentração de hidrogênio, conforme determinada por ERD, em função da temperatura de tratamento térmico. A amostra representada corresponde ao filme de a-Si:H não dopado, mas resultados semelhantes foram obtidos para todas as amostras. A temperaturas maiores que 400 °C não foi possível determinar [H] devido a deformações no substrato. As linhas servem apenas de guia para os olhos.

O comportamento observado na Fig. 1 pode ser entendido da seguinte maneira:

- (a) Até temperaturas relativamente baixas (300 °C, por exemplo), a energia térmica fornecida pelos tratamentos induz a difusão de hidrogênios ligados fracamente aos átomos de Si e/ou sob a forma de aglomerados [2]. Há ainda a possibilidade de difusão de hidrogênio aprisionado no interior do filme [8]. Ainda que não sejam observadas mudanças estruturais significativas, esta difusão de hidrogênio é extremamente importante para a passivação de *dangling bonds* e melhora as propriedades do material. Em algumas situações a superfície do filme pode ficar repleta de “bolhas”, indicando a presença de espécies gasosas (hidrogênio, principalmente) sob pressão, entre o filme e o substrato.
- (b) Temperaturas maiores que 300 °C fornecem energia suficiente para o rompimento de ligações Si-H e conseqüente expulsão de átomos de hidrogênio. Nesta etapa, verifica-se não apenas uma diminuição em [H] (e no *bandgap* óptico) mas, também, um considerável aumento na densidade de defeitos (Fig. 11– Capítulo 3). As “bolhas” observadas anteriormente explodem, dando lugar a “crateras” cujas dimensões dependem das propriedades mecânicas e espessura do filme de a-Si:H [14].
- (c) Ainda que não observado no presente estudo, temperaturas ainda maiores, digamos acima de ~ 1000 °C, levam à completa expulsão de hidrogênio e, eventualmente, à cristalização uniforme do filme [15].

Já que os átomos de H exercem grande influência sobre as propriedades opto-eletrônicas dos filmes de a-Si:H, este mecanismo de difusão e expulsão de hidrogênio altera diretamente os seu *bandgap* óptico e densidade de defeitos, por exemplo. Conforme sabemos, o hidrogênio atua de forma a passivar ligações pendentes (ou *dangling bonds*), promovendo uma diminuição na densidade de defeitos profundos. Em paralelo, reduz a desordem topológica mediante a redução dos estados de cauda, tipicamente atribuídos a ligações Si-Si fracas e/ou não ideais. A altas concentrações (~ 10 at.%), estes átomos de hidrogênio promovem a recessão destes estados de cauda, causando assim a abertura do *bandgap* óptico do a-Si:H. Apenas a título de ilustração, seguem alguns valores de *bandgap* óptico e de densidade de defeitos [1-3]:

- no silício amorfo não hidrogenado: $E_{gap} \sim 1 \text{ eV}$ e $[defeitos] \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,
- no silício amorfo hidrogenado ([H] ~ 15 at.%): $E_{gap} \sim 2 \text{ eV}$ e $[defeitos] \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Enquanto a densidade de defeitos determina os processos eletrônicos de fotoluminescência do material, as modificações no *bandgap* óptico já foram apresentadas na Fig. 1 do Capítulo 4. Na ocasião, ilustramos apenas variações qualitativas no formato dos espectros de transmissão óptica em função da temperatura de tratamento térmico. Estas mesmas informações estão representadas na Figura 2, para todas as temperaturas de tratamento, sob a forma dos *bandgap* ópticos E_{04} e de T_{auc} [16,17].

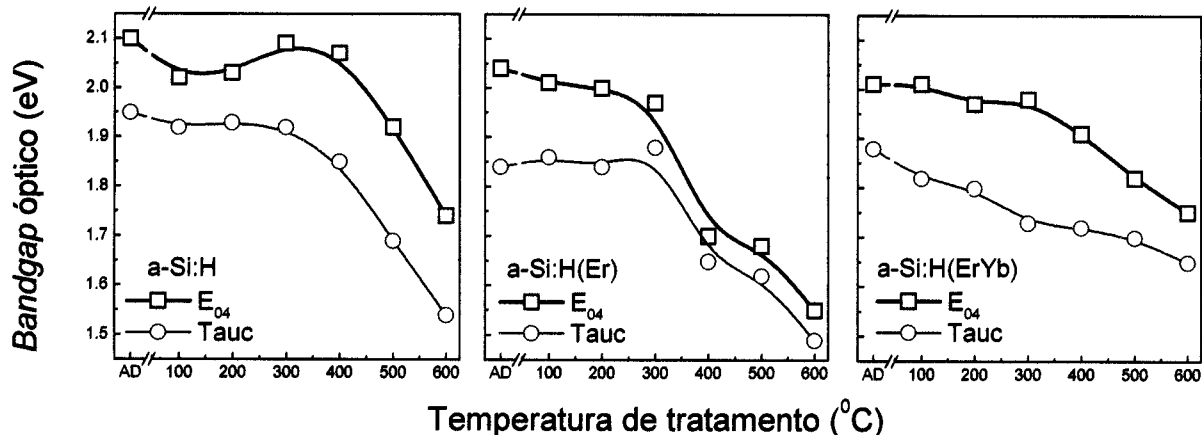


Figura 2– E_{04} e $E_{T_{auc}}$ (*bandgap* óptico) de filmes de a-Si:H não dopado e dopado com Er e Er+Yb, para diferentes temperaturas de tratamento térmico. Independentemente do método adotado para definir o *bandgap* óptico, verifica-se o mesmo tipo de comportamento para todas as amostras. Note a redução nos valores de E_{04} e $E_{T_{auc}}$ à medida que os tratamentos são feitos a maiores temperaturas.

Em comum acordo aos resultados da concentração de hidrogênio (Fig. 1), vemos que o *bandgap* óptico dos filmes investigados apresenta uma redução sistemática para tratamentos maiores que ~ 300 °C. Apenas o filme dopado com Er e Yb apresenta um comportamento do tipo monotônico. Este resultado sugere a hipótese de que as amostras dopadas com Er+Yb possuem uma densidade de defeitos muito grande, fazendo com que os estados eletrônicos sejam pouco sensíveis aos tratamentos térmicos realizados. O formato e a baixa transmissão das curvas experimentais destas amostras (Fig. 1– Capítulo 4), também suportam a existência de muitos estados de cauda. Outra possível explicação para este comportamento pode ser a forma como os átomos de hidrogênio estão ligados à matriz do a-Si:H: se sob a forma isolada (ligações Si–H) ou, preferencialmente, sob a forma de poli-hidretos (ligações Si–H_n). No caso dos filmes não dopado

e dopado apenas com Er acredita-se que, até ~ 300 °C, exista uma grande densidade de ligações Si-H_n [9]. Como estas necessitam de menor energia para serem desfeitas (e/ou rearranjadas), são as primeiras a experimentarem a ação dos tratamentos térmicos. Aumentando-se ainda mais a temperatura de tratamento (≥ 400 °C), ligações isoladas Si-H (mais estáveis) passam a ser influenciadas. A considerar pela derivada das curvas E_{gap} vs T (Fig. 2), aparentemente, não há grande diferença entre a concentração de ligações Si-H e Si-H_n nos filmes dopados com Er+Yb. Estas hipóteses, contudo, só poderão ser confirmadas a partir de medidas de absorção no infravermelho [9,18].

Possíveis modificações na estrutura atômica dos filmes de a-Si:H, em função dos tratamentos térmicos, foram investigadas através da técnica de espectroscopia *Raman*. Conforme apresentado no Capítulo 4 (Fig. 2), não se observam alterações significativas nos espectros *Raman*, à medida que se realizam os tratamentos térmicos. Uma análise mais detalhada, no entanto, requer informações a respeito da largura à meia altura (hwhm) do modo vibracional Si-Si transversal óptico (TO). Esta quantidade ($\Delta\omega_{TO}$) foi obtida mediante ajuste de curvas *Gaussianas* aos espectros experimentais e os principais resultados estão indicados na Figura 3.

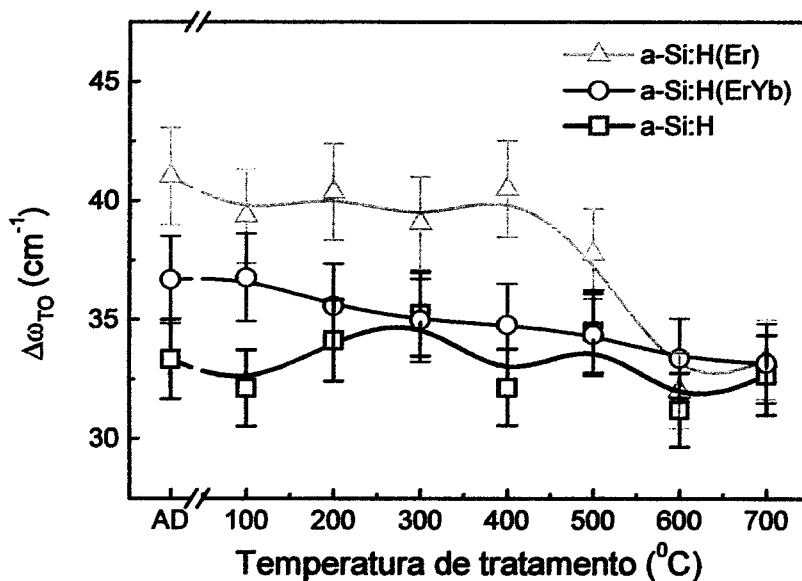


Figura 3– Meia largura à meia altura do modo vibracional transversal óptico ($\Delta\omega_{TO}$) para filmes de a-Si:H tratados a diferentes temperaturas. As larguras (hwhm) foram obtidas mediante ajuste de curvas *Gaussianas* aos espectros *Raman* experimentais. As linhas unindo os pontos servem apenas de guia para os olhos.

Para as temperaturas de tratamento consideradas, os resultados da Fig. 3 indicam que os filmes permanecem ainda amorfos, com uma $\Delta\omega_{TO}$ ao redor de 35 cm^{-1} (enquanto a $\Delta\omega_{TO}$ no caso cristalino chega a ser de aproximadamente 3 cm^{-1}). Além disto, e dentro da sensibilidade que a técnica de espectroscopia *Raman* permite, não se encontraram evidências da presença de cristais de silício com dimensões microscópicas. Com base nestes resultados, pode-se dizer que os tratamentos térmicos não causaram modificações estruturais profundas nos filmes de a-Si:H – ao menos aquelas detectáveis por espalhamento *Raman*. Desta forma, acreditamos que muitas das variações observadas devem-se, principalmente, a modificações na estrutura eletrônica dos filmes de a-Si:H. Há ainda que se ressaltar que estas modificações na estrutura eletrônica tiveram a participação direta de átomos de hidrogênio.

A fim de explorar em detalhe o efeito dos tratamentos térmicos (e concentração de hidrogênio) sobre as propriedades opto-eletrônicas dos filmes de a-Si:H, realizaram-se medidas de fotoluminescência em função da energia de excitação, em função da temperatura de medida, e em função da concentração de Yb em dois filmes.

5.2 Fotoluminescência no a-Si:H

Para as medidas de fotoluminescência (PL) dos filmes de a-Si:H devemos considerar duas situações: uma envolvendo o filme não dopado e outra envolvendo o a-Si:H dopado com Er e/ou Yb. No primeiro caso (a-Si:H não dopado) concentramos nossa atenção na emissão da matriz pura, ou seja: emissão relativamente intensa em $\sim 1100\text{ nm}$ (devida a transições cauda-a-cauda) e em $\sim 1300\text{ nm}$ (envolvendo a recombinação de elétrons entre estados de cauda e de defeitos). No caso dos filmes dopados, nossa análise voltou-se à única emissão observada, em $\sim 1540\text{ nm}$, devida aos íons Er^{3+} .

A Figura 4 apresenta a intensidade de PL dos filmes não dopado e dopados com Er e Er+Yb em função da temperatura de tratamento térmico. Nesta análise, todas as medidas foram realizadas a baixa temperatura (12 K) e os máximos de emissão correspondem às transições em $\sim 1100\text{ nm}$ (a-Si:H não dopado) e em $\sim 1540\text{ nm}$ (filmes dopados). Conforme ilustra a figura, os tratamentos térmicos exercem considerável influência sobre a luminescência das amostras.

Para o filme não dopado verifica-se uma diminuição no sinal de PL para todas as temperaturas de tratamento. Temperaturas maiores que $\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ reduzem drasticamente a intensidade deste sinal, em perfeita concordância com o fechamento do *bandgap* do material

(Fig. 2). É importante ressaltar que, enquanto a intensidade de PL em ~ 1100 nm (transições cauda-a-cauda) varia da maneira apresentada na Fig. 4, a intensidade das transições envolvendo estados de defeitos (em ~ 1300 nm) diminui a uma taxa ainda maior. Isto nos leva a crer que os tratamentos térmicos nos filmes de a-Si:H não dopados sempre levam a uma melhoria nas suas propriedades eletrônicas, com a supressão de estados de defeitos. Tratamentos a temperaturas acima de ~ 500 °C, onde o *bandgap* do filme é francamente reduzido, levam à deterioração das propriedades eletrônicas do a-Si:H.

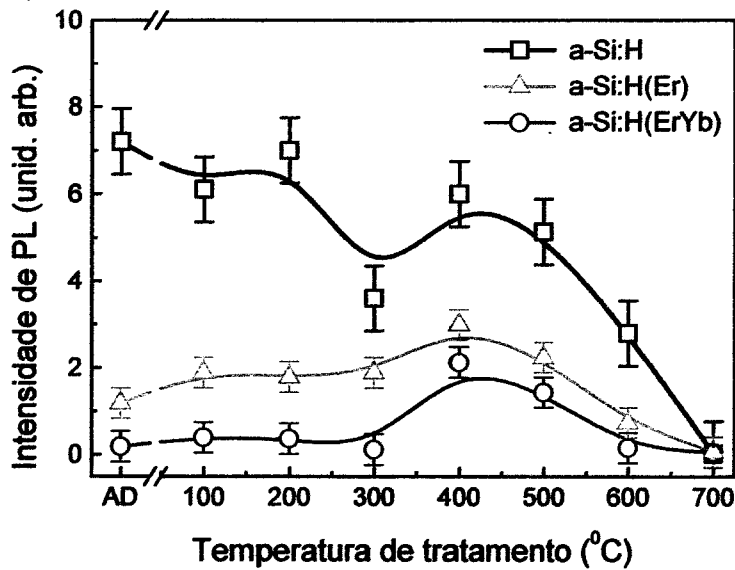


Figura 4— Variação da intensidade de emissão (PL) em função do tratamento térmico. As medidas foram realizadas a 12 K utilizando-se fótons de 488.0 nm (~ 10 mW). Para os filmes não dopados (a-Si:H) os máximos de PL correspondem à transição em ~ 1100 nm, devida à recombinação entre estados de cauda. Para os filmes dopados (a-Si:H(Er) e a-Si:H(ErYb)) os máximos indicam a PL em ~ 1540 nm e correspondem a transições envolvendo os íons Er^{3+} . Em todos os filmes considerados, o sinal de PL é completamente extinto após tratamento a 700 °C, em decorrência da quase que total expulsão de hidrogênio das amostras.

Com relação à emissão devida aos íons Er^{3+} , os tratamentos térmicos até cerca de 400 °C promovem um aumento da intensidade de PL. Para temperaturas maiores que esta, verifica-se uma clara diminuição na intensidade do sinal. É curioso notar que o comportamento apresentado pelos filmes dopados coincide com a concentração de hidrogênio (Fig. 1) e o *bandgap* óptico (Fig. 2) dos filmes, em uma clara referência à influência destes nos processos de PL.

Desta forma, acreditamos que os tratamentos térmicos (até cerca de 400 °C) atuem no sentido de minimizar os processos não radiativos, favorecendo a emissão em ~ 1100 nm para o filme não dopado, e em ~ 1540 nm para os filmes dopados.

Além da temperatura de tratamento, a presença de Yb nas amostras exerce grande influência na PL devida aos íons Er^{3+} . Este fenômeno pode ser melhor apreciado a partir da Figura 5 onde temos representada a intensidade de PL a ~ 1540 nm, obtida a partir de filmes dopados apenas com Er (Si# 151) e dopados com diferentes concentrações de Er e Yb: Si# 146 ([Er] = 0.57 e [Yb] = 0.33 at.%) e Si # 160 ([Er] = 0.47 e [Yb] = 0.53 at.%). Conforme podemos observar nos resultados da Fig. 5, há uma considerável redução na intensidade do sinal devido a íons Er^{3+} à medida que uma maior concentração de Yb está presente.

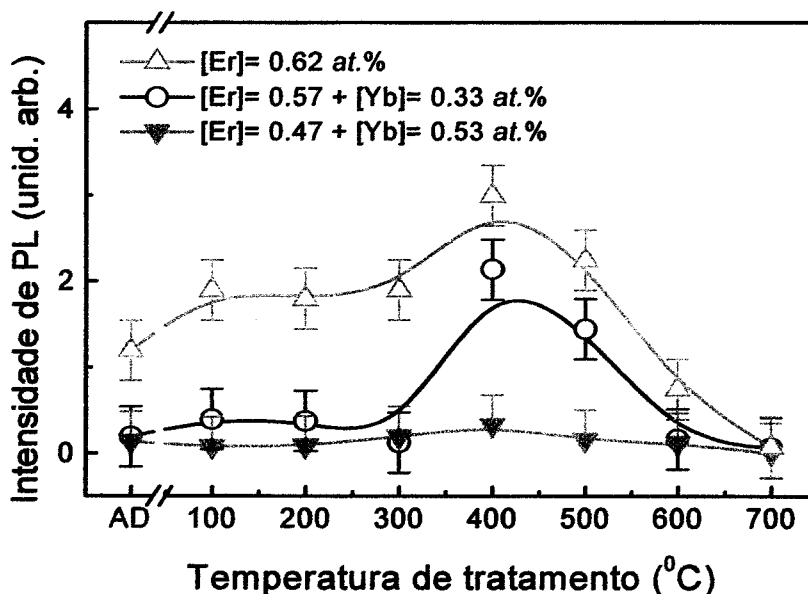


Figura 5– Intensidade do sinal de fotoluminescência, em ~ 1540 nm, em função da temperatura de tratamento térmico para filmes de α -Si:H dopados com Er e Er+Yb. À semelhança dos resultados apresentados na Figura 4, vê-se um nítido aumento na intensidade de PL para os filmes tratados a ~ 400 °C. As linhas unindo os pontos experimentais servem apenas de guia para os olhos.

Tendo-se em conta o fato de que as concentrações de dopantes são comparáveis (dentro do erro experimental), e já que não foi possível observar PL associada ao íon Yb^{3+} , acredita-se que as espécies de Yb são responsáveis apenas pela introdução de mais desordem eletrônica na matriz

do a-Si:H. Mesmo para os filmes de a-Si:H dopados unicamente com Yb (Si# 147 e Si# 159–Cap. 3), não foi possível verificar qualquer emissão devida aos íons Yb^{3+} . Aparentemente, e dada a “proximidade energética” entre os estados de cauda do a-Si:H e os íons Yb^{3+} (~ 980 nm ou 1.2 eV), estes induzem outros canais de recombinação próximos aos estados de cauda. Isto faz com que muito da energia fornecida durante o processo de excitação óptica (PL) não seja transferida aos íons Er^{3+} e/ou que, uma vez excitados, estes mesmos íons recombinem-se via processos não radiativos. Esta parece também ser a origem da ausência de PL dos íons Yb^{3+} . Em suporte a esta explicação fenomenológica, verificamos intensa PL em ~ 980 nm em filmes de a-SiN dopados com Yb [19]. Para estes filmes, no entanto, convém destacar um *bandgap* óptico de ~ 5 eV.

Outra característica de importância no presente estudo, diz respeito aos mecanismos de excitação dos filmes de a-Si:H. Para isto, realizamos medidas de PL com diferentes comprimentos de onda (energias) de excitação: 457.9 nm (2.7 eV), 476.5 nm (2.6 eV), 488.0 nm (2.54 eV), 501.7 nm (2.47 eV), 514.5 nm (2.41 eV), 632.8 nm (1.96 eV), e ~ 800 nm (1.55 eV). Os principais resultados desta investigação estão representados na Figura 6 onde, as medidas de PL foram realizadas a 12 K e sob condições idênticas (mesma geometria experimental e potência de excitação ~ 10 mW). Para fins comparativos, a Fig. 6 também apresenta os espectros de transmissão dos filmes a-Si:H não dopado e dopados com Er e Er+Yb, todos tratados a 400 °C.

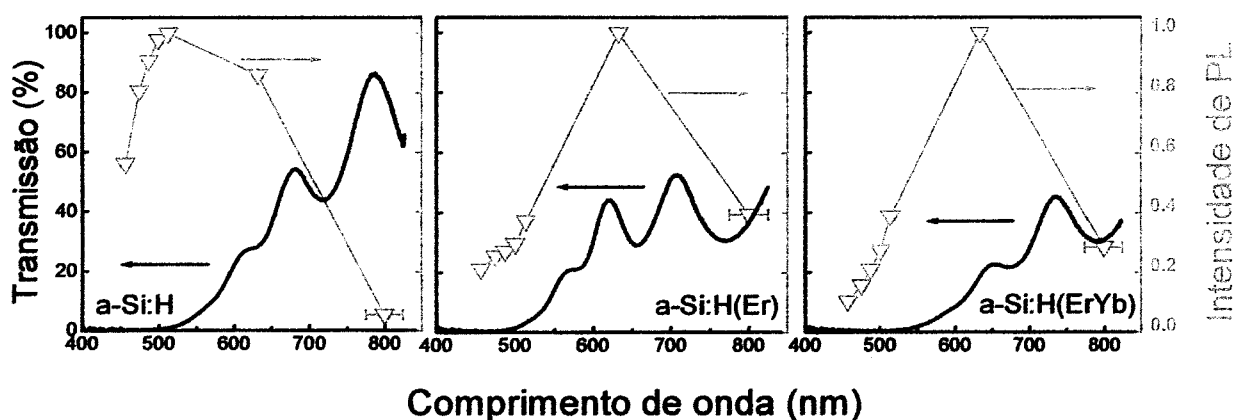


Figura 6— Espectros de transmissão e intensidade de PL para filmes de a-Si:H não dopado (emissão em ~ 1100 nm) e dopados com Er e Er+Yb (emissão em ~ 1540 nm), tratados a 400 °C. Todas as medidas de PL foram realizadas a 12 K, sob condições idênticas (potência ~ 10 mW), e os espectros foram normalizadas para fins comparativos.

Em função do *bandgap* óptico das amostras (Fig. 2) e das energias de excitação consideradas, os íons Er^{3+} são excitados principalmente a partir da matriz. Ou seja, ao contrário do verificado em materiais com *bandgap* óptico relativamente grande (a-SiN, por exemplo [20]), a excitação dos íons não é de forma ressonante. Um aspecto importante, no entanto, diz respeito ao volume de material excitado em função da energia utilizada [21]. Conforme vemos na Fig. 6:

- (a) fótons energéticos (< 500 nm) dão origem a um sinal de PL relativamente fraco, uma vez que, em função do coeficiente de absorção dos filmes, são quase que completamente absorvidos na superfície das amostras,
- (b) fótons com 632.8 nm, quase em ressonância com o *bandgap* óptico dos filmes, produzem os melhores resultados já que chegam a excitar toda a espessura ($\sim 1 \mu\text{m}$) das amostras, e
- (c) por fim, os fótons com ~ 800 nm são pouco absorvidos pela matriz do a-Si:H não dopado e resultam em um sinal de PL pouco eficiente. Para os filmes dopados, no entanto, verifica-se um sinal de PL comparável àquele obtido com fótons energéticos, uma vez que existe uma não desprezível absorção devida a estados de cauda (Fig. 6).

Resultados semelhantes, em suporte à excitação dos íons Er^{3+} via matriz, foram obtidos a partir da intensidade do sinal de PL em função da temperatura de medida. Para todos os filmes considerados observamos uma intensidade de PL ativada termicamente ou, que obedece a uma representação do tipo *Arrhenius* [22]. Em outras palavras, tanto para os filmes não dopados (emissão em ~ 1100 nm) quanto para aqueles dopados com Er ou Er+Yb (emissão em ~ 1540 nm), verifica-se um decréscimo na intensidade de PL à medida que a temperatura é aumentada (Figura 7).

Vários têm sido os modelos propostos para se explicar este comportamento, em filmes de a-Si:H [1,23,24] e em compostos dopados com íons Er^{3+} [25]. Dentre os modelos mais aceitos para os filmes de a-Si:H não dopados, convém destacar aqueles associados a mecanismos puramente térmicos (*thermal quenching*) e aqueles envolvendo uma distribuição de processos (*thermally-induced lifetime redistribution*). Para os filmes dopados com Er^{3+} acredita-se que a energia seja transferida da matriz amorfa mediante um processo denominado *Auger*. Contudo, é de se ressaltar que todos estes modelos são altamente sensíveis às características do material em análise (composição química, estrutura, condições de medida, etc.).

Neste sentido, preferimos adotar uma abordagem mais simplista que leva em conta apenas a energia envolvida e processos assistidos por fônons [26]. Conforme podemos ver na Fig. 7, é clara a influência da temperatura na intensidade do sinal de PL. A incidência destes processos termicamente ativados (assistidos por fônons) é tanto maior quanto maior a temperatura. Isto se aplica aos filmes não dopado e dopados uma vez que, a altas temperaturas, muitos dos processos de recombinação de elétrons podem ser via não radiativa. Uma análise mais aprofundada, no entanto, requer medidas de PL resolvidas no tempo.

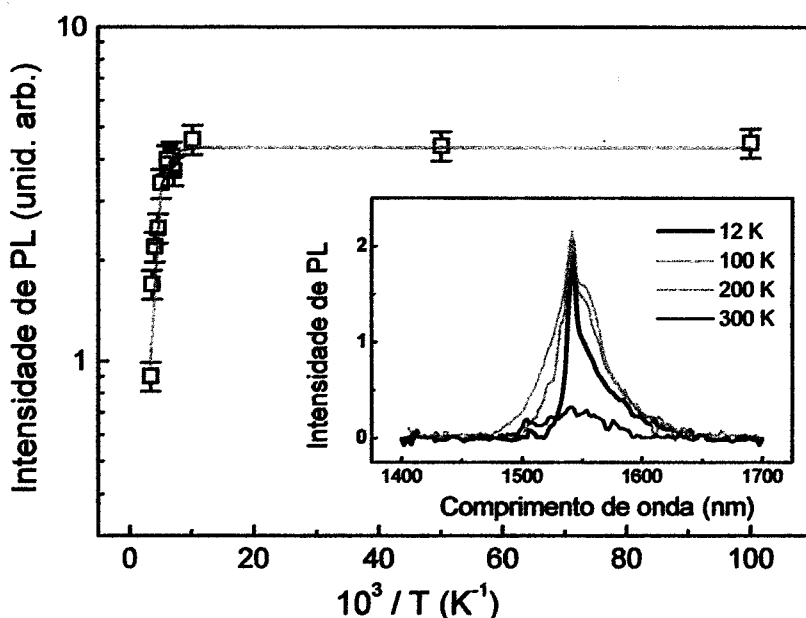


Figura 7– Intensidade de PL em função do inverso da temperatura de medida (curva de Arrhenius). Os dados correspondem à emissão em ~ 1540 nm em um filme de α -Si:H dopado com Er e tratado a 400 °C. A linha vermelha apenas indica a tendência dos pontos experimentais. A inserção ilustra alguns espectros obtidos a diferentes temperaturas, todos mediante excitação com fótons de 488.0 nm. Nela vêem-se claramente os efeitos da temperatura sobre a intensidade e o formato do sinal de PL.

Referências

- [1] R. A. Street, em *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, 1991).
- [2] K. Tanaka, E. Muruyama, T. Shimada, and H. Okamoto, em *Amorphous Silicon* (John Wiley & Sons 1999).
- [3] K. Morigaki, em *Physics of Amorphous Semiconductors* (World Scientific, London, 1999).
- [4] P. V. Santos, *Semicond. & Semimet.* **75**, 78 (2003).
- [5] L. G. Jacobsohn, A. R. Zanatta, and M. Nastasi, *J. Vac. Sci. Technol. B* **22**, 1669 (2004).
- [6] Veja, por exemplo, A. R. Zanatta and I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.* **97**, 094914 (2005).
- [7] A. R. Zanatta, L. A. O. Nunes, and L. R. Tessler, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 511 (1997).
- [8] A. R. Zanatta and L. A. O. Nunes, *J. Non-Cryst. Sol.* **227-230**, 389 (1998).
- [9] A. R. Zanatta, F. Fajardo, M. Mulato, M. M. Lima Jr., F. C. Marques, and I. Chambouleyron, *Asian J. Phys.* **9**, 681 (2000).
- [10] *Thin Films from Free Atoms and Particles*, Editor K. J. Klabunde (Academic Press Inc., Florida, 1985).
- [11] L. C. Feldman and J. W. Mayer, em *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis* (North-Holland, 1986).
- [12] J. S. Lannin, em *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 21, Part B (Academic Press Inc., New York, 1984).
- [13] J. J. Laserna (Editor), em *Modern Techniques in Raman Spectroscopy* (John Wiley & Sons, 1996).
- [14] H. R. Shanks and L. Ley, *J. Appl. Phys.* **52**, 811 (1981).
- [15] A. R. Zanatta and F.L. Freire Jr., *Phys. Rev. B* **62**, 2016 (2000).
- [16] Uma cópia do software *PUMA*, utilizado para a determinação de constantes ópticas a partir de espectros de transmissão de filmes finos de a-Si:H, pode ser conseguida no endereço eletrônico: <http://www.ime.usp.br/~egbirgin/puma/>
- [17] J. Tauc, R. Grigorocivi, and A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* **15**, 627 (1966).
- [18] A. R. Zanatta and L. A. O. Nunes, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3679 (1997).
- [19] C. T. M. Ribeiro, A. R. Zanatta, M. Ramsteiner, and U. Jahn (não publicado).
- [20] C. T. M. Ribeiro, M. Siu Li, and A. R. Zanatta, *J. Appl. Phys.* **96**, 1068 (2004).
- [21] J. I. Pankove, em *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Pub., NY, 1971).

-
- [22] W. Rühle, W. Schmid, R. Meck, N. Stath, J. U. Fischbach, I. Strottner, K. W. Benz, and M. Pilkuhn, *Phys. Rev. B* **18**, 7022 (1978).
- [23] F. Boulitrop, D. J. Dunstan, and A. C. Paule, *Phys. Rev. B* **25**, 7860 (1982).
- [24] F. Boulitrop and D. J. Dunstan, *Phys. Rev. B* **28**, 5923 (1983).
- [25] Veja, por exemplo, A. Polman, *J. Appl. Phys.* **82**, 1 (1997), e referências internas.
- [26] A. R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1395 (2003).

Capítulo 6 – Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foram estudados filmes de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) dopados com o íon terra-rara Er. Investigações preliminares também foram realizadas com o íon Yb, a combinação Er+Yb, e com o metal de transição Cr. Todos os filmes avaliados foram obtidos pela técnica de *sputtering* de rádio frequência mediante condições pré-definidas. Uma vez depositados, os filmes tiveram suas propriedades ópticas, eletrônicas e estruturais investigadas em função de diferentes tratamentos térmicos e concentrações de Yb. Para isto, diferentes técnicas de caracterização foram utilizadas: transmissão óptica, fotoluminescência, espectroscopia *Raman*, EDS, RBS, etc. Dentre os principais resultados obtidos podemos destacar:

Composição Química

No caso dos filmes dopados, a concentração de Er (Yb e Cr) foi estimada inicialmente tendo por base considerações geométricas e de *sputtering yield*. Já a concentração do hidrogênio dos filmes conforme depositados (AD), foi imposta pelas condições de deposição (fluxo de H₂ e temperatura do substrato).

A composição química final dos filmes foi determinada experimentalmente a partir das técnicas de *Energy Dispersive Spectrometry* (EDS), *Rutherford Backscattering Spectrometry* (RBS) e *Elastic Recoil Detection* (ERD). As concentrações de dopantes foram determinadas por EDS e RBS, enquanto a técnica de ERD indicou a concentração de hidrogênio total nas amostras. Quando comparadas entre si, as concentrações obtidas pelas diferentes técnicas e aquelas estimadas, mostram-se consistentes, dentro da margem de erro experimental.

Em função dos tratamentos térmicos, verificamos que a concentração de dopantes permanece praticamente inalterada. No que diz respeito à concentração de hidrogênio, esta também se mantém constante até cerca de 300 °C. Para temperaturas maiores que esta, verifica-se uma clara diminuição no valor de [H]. Tal fato foi observado independentemente pelas medidas de ERD e a partir dos espectros de transmissão óptica (ou *bandgap* óptico) dos filmes.

Propriedades Estruturais

Utilizando-se apenas da técnica de espalhamento *Raman* não foi possível verificar alterações estruturais (atômicas/moleculares) nos filmes de a-Si:H tratados a diferentes temperaturas. Muito embora sua grande sensibilidade e versatilidade no estudo de filmes semicondutores amorfos, é de se ressaltar as limitações desta técnica na detecção de estruturas cristalinas muito pequenas (da ordem de dezenas de nanômetros) e/ou altamente diluídas. Desta forma, acreditamos que muitas das variações observadas devem-se, principalmente, a modificações na estrutura eletrônica dos filmes de a-Si:H, em grande parte determinadas pelos átomos de hidrogênio (envolvendo sua concentração e tipo de ligação química).

Propriedades opto-eletrônicas

A realização de tratamentos térmicos a temperaturas crescentes, promoveu grandes modificações no *bandgap* óptico e no sinal de fotoluminescência dos filmes de a-Si:H. Em perfeito acordo aos resultados da concentração de hidrogênio, temos que o *bandgap* óptico (E_{04} ou E_{Tauc}) dos filmes investigados apresenta uma redução sistemática para tratamentos maiores que ~ 300 °C. Apenas o filme dopado com Er e Yb apresenta um comportamento do tipo monotônico. Este resultado sugere a hipótese de que as amostras dopadas com Er+Yb possuem uma densidade de defeitos muito grande, fazendo com que os estados eletrônicos sejam pouco sensíveis aos tratamentos térmicos realizados. O formato e a baixa transmissão das curvas experimentais destas amostras também sugerem a existência de muitos estados de cauda nestes filmes. Outra possível explicação para este comportamento pode ser a forma como os átomos de hidrogênio estão se ligando à matriz do a-Si:H.

Com relação à fotoluminescência, notamos que o filme não dopado apresenta um decréscimo no sinal total de PL para todas as temperaturas de tratamento. Temperaturas maiores que ~ 500 °C reduzem drasticamente a intensidade deste sinal, em perfeita concordância com o fechamento do *bandgap* do material. É importante ressaltar que, nestes filmes, enquanto a intensidade de PL em ~ 1100 nm (transições cauda-a-cauda) diminui, a intensidade das transições envolvendo estados de defeitos (em ~ 1300 nm) diminui a uma taxa ainda maior. Isto nos leva a crer que os tratamentos térmicos nos filmes de a-Si:H não dopados sempre levam a uma melhoria nas suas propriedades eletrônicas mediante a supressão de estados de defeitos. Tratamentos a temperaturas

acima de ~ 500 °C, onde o *bandgap* do filme é francamente reduzido, levando à expulsão de átomos de hidrogênio e conseqüente deterioração das propriedades eletrônicas do a-Si:H.

Com relação à emissão devida aos íons Er^{3+} , os tratamentos térmicos até cerca de 400 °C promovem um aumento da intensidade de PL. Desta forma, acreditamos que os tratamentos térmicos nesta faixa de temperaturas atuem no sentido de minimizar os processos não radiativos: favorecendo a emissão em ~ 1100 nm para o filme não dopado, e em ~ 1540 nm para os filmes dopados.

Além da temperatura de tratamento térmico, a presença de Yb nas amostras exerce grande influência sobre a intensidade de fotoluminescência. Para os filmes investigados, acreditamos que as espécies de Yb são responsáveis apenas pela introdução de mais desordem eletrônica no a-Si:H. Tal efeito foi constatado nos filmes dopados apenas com Yb, onde não se verificou qualquer sinal de PL (nem da matriz nem do íon Yb^{3+}), e nos filmes co-dopados, onde a inserção de Yb reduziu consideravelmente a intensidade do sinal de PL associada aos íons Er^{3+} .

No que diz respeito aos mecanismos de excitação de fotoluminescência dos filmes de a-Si:H, os resultados experimentais indicam que: (1) fótons com 632.8 nm, quase em ressonância com o *bandgap* óptico dos filmes, produzem os melhores resultados já que chegam a excitar toda a espessura (~ 1 μm) das amostras, (2) ainda em função do *bandgap* óptico dos filmes, a excitação dos íons Er^{3+} dá-se por intermédio da matriz, e (3) processos assistidos por fônons reduzem drasticamente a intensidade do sinal de PL quando as medidas são realizadas a temperaturas crescentes.

Perspectivas

Como sugestões para a continuidade deste trabalho podemos propor:

- (1) Aumentar o *bandgap* óptico dos filmes dopados com o íon terra-rara Yb^{3+} . Uma matriz de a-SiN mostra-se bastante eficiente para este tipo de íon.
- (2) Realizar um estudo sistemático empregando outros íons terra-rara, como Nd^{3+} , Pr^{3+} , por exemplo, na matriz do a-Si:H.
- (3) Para os filmes de a-Si:H dopados com Er e tratados a 400 °C fica a proposta de um estudo de eletroluminescência e, a partir dos resultados obtidos, a construção de um dispositivo opto-eletrônico simples.

Apêndice A Montagens Experimentais

1. Equipamento de deposição por *sputtering* de rádio frequência

Todos os filmes de a-Si:H foram preparados em um equipamento *Cooke C 71-3* (Figura 1) pertencente ao Laboratório de Filmes Finos (LFF). Este sistema possui as seguintes características: uma câmara de alto-vácuo ($\sim 10^{-6}$ Torr), bombas difusora e mecânica, medidores de alto e baixo vácuo, controladores e medidores de fluxo de gases (Ar, H₂, N₂, O₂), fonte de radio frequência (13.56 MHz, 500 W), casador de impedância, porta-amostras com aquecimento controlado até 500 °C, medidor de espessura (micro balança de quartzo), alvos de 5" (Si, Al, Ge, Ti), etc.

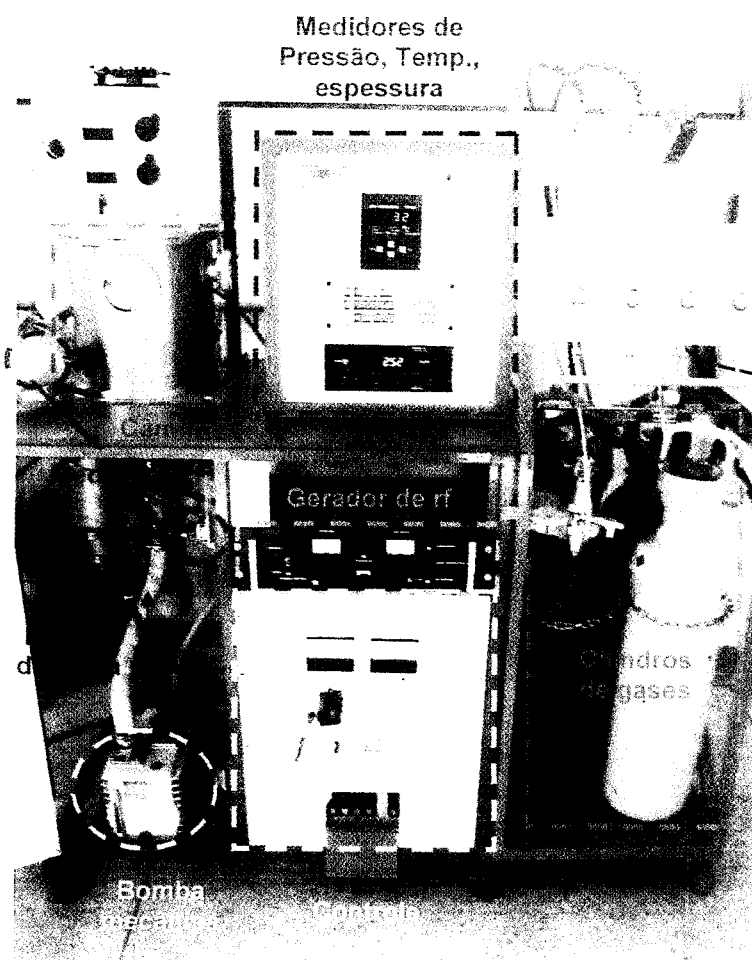


Figura 1– Equipamento de deposição por *sputtering* de rádio frequência (*Cooke C 71-3*) existente no LFF-IFSC. Em destaque na foto estão os principais componentes do sistema.

2. Equipamento de espectroscopia *Raman*

As medidas de espectroscopia *Raman* foram realizadas no LFF em um equipamento *Renishaw micro-probe RM2000* (Figura 2). Como diferencial deste sistema vale mencionar: realização de medidas com auxílio de um microscópio óptico (resolução espacial de até ~ 500 nm), resolução espectral de 1 cm^{-1} , duas fontes de excitação (HeNe 632.8 nm e Ar^+ 488.0 nm), filtros Notch, polarizadores, filtros neutros, detector CCD de Si, possibilidade de fazer imagens *Raman* e de PL, estágio motorizado para *mapping*, estágio criogênico (80–600 K), câmera de vídeo para gravação de fotografias, etc.

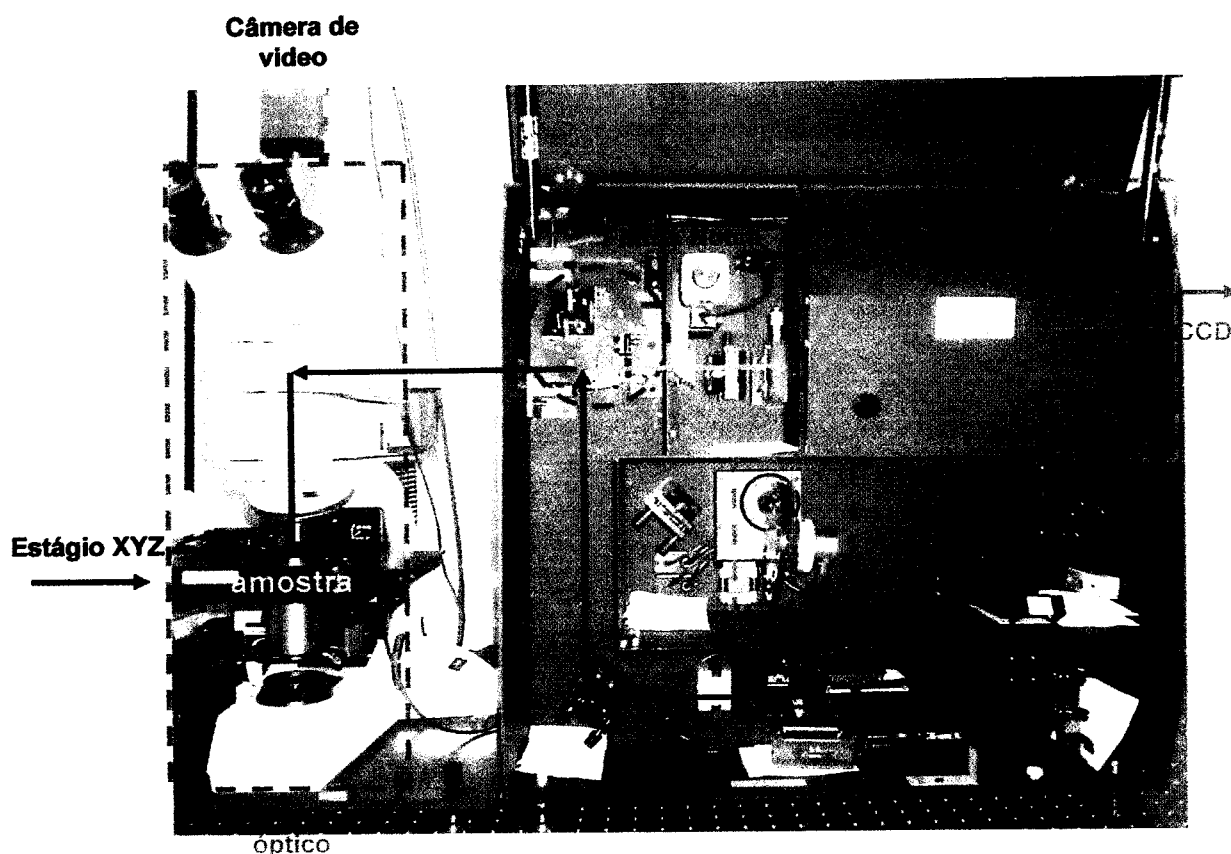


Figura 2– Equipamento de micro-*Raman* pertencente ao LFF-IFSC. Na foto estão indicados os principais componentes do sistema: câmera de vídeo, microscópio óptico, estágio motorizado XYZ, filtros Notch, acessório para imagens, espectrógrafo, detector CCD, etc.

3. Equipamento de PL no infra-vermelho

Da mesma forma que as caracterizações *Raman*, as medidas de fotoluminescência na região do infra-vermelho foram realizadas no LFF-IFSC. Trata-se de um sistema *home-made* (Figura 3) que consiste dos seguintes itens: *laser* de Ar^+ multi-linhas (*LaserPhysics Reliant1000M*) acoplado a um monocromador Jobin-Yvon (100 mm), espelho de Al, lente colimadora (250 mm), criostato de ciclo fechado de He (*Janis CCS-450*) operando entre 10 e 400 K, lente coletora (objetiva de câmera fotográfica), filtro colorido (laranja), chopper (*Stanford SR-540*), monocromador (*Acton SpectraPro-557* com grade de 600 l/mm) com software de controle e aquisição (*SpectraSense*), detector *p-i-n* de Ge refrigerado a N_2 líquido (*Edinburgh Instruments EI-L*), amplificador *lock-in* (*Stanford SR-830*), micro-computador, etc.

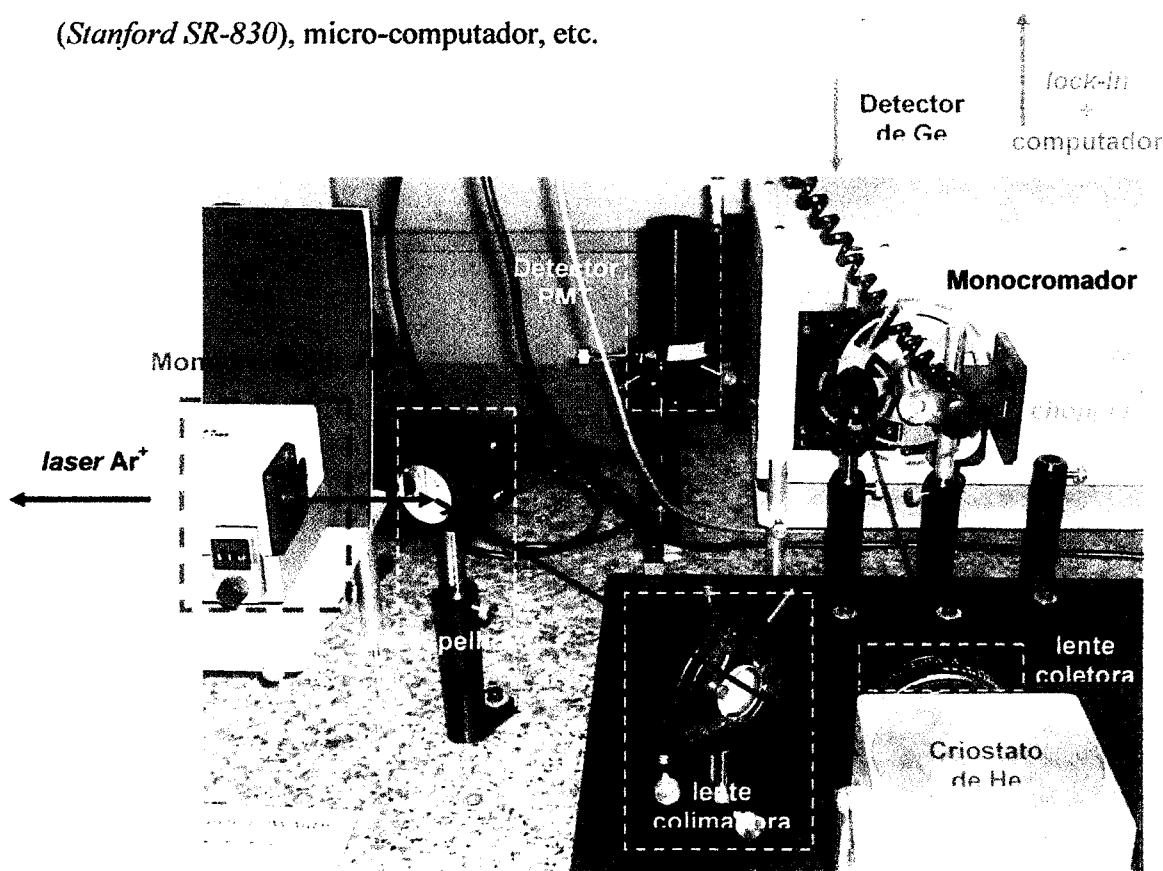


Figura 3— Arranjo experimental utilizado nas medidas de fotoluminescência na região do infra-vermelho (~ 800–1700 nm). O sistema consta de: um laser de Ar^+ multi-linhas acoplado a um monocromador, espelho, lentes colimadora e coletora, filtro colorido, chopper, monocromador (500 mm), detector de Ge, amplificador *lock-in*, micro-computador, criostato de He.

4. Mini-espectrômetro UV-VIS

O sistema utilizado para as medidas de transmissão óptica está apresentado na Figura 4. Trata-se de uma montagem experimental baseada em um mini-espectrômetro da *Ocean Optics* (fibra óptica de acoplamento, grade de difração, detector CCD de Si, placa de aquisição e *software* de controle). Inclui, ainda: uma lâmpada de halogênio como fonte de excitação luminosa, filtros de densidade neutra para atenuação da radiação incidente, lentes colimadora e coletora, porta-amostras, etc.

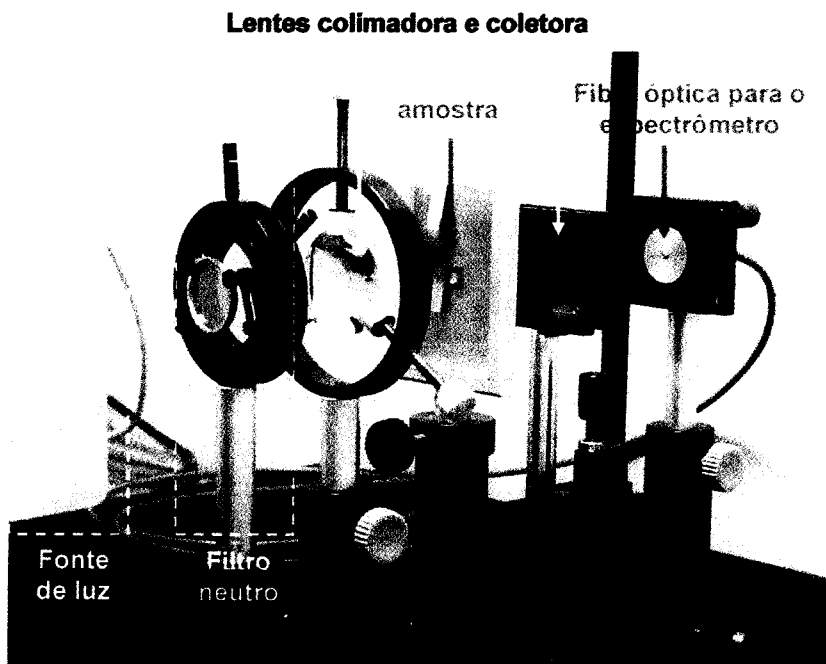
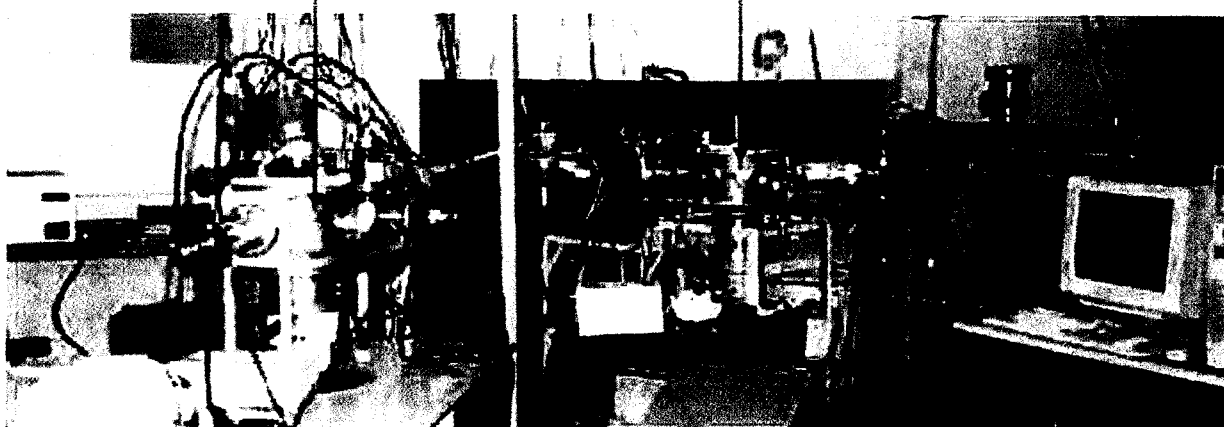


Figura 4– *Montagem experimental para as medidas de transmissão (absorção) na região do UV-VIS (~ 200–800 nm). No detalhe: lâmpada de halogênio (lâmpada dicróica), filtro de densidade neutra, lentes colimadora e coletora, amostra e porta-amostras, fibra óptica para o mini-espectrômetro da Ocean Optics.*

5. Equipamento de RBS/ERD

As medidas de RBS e de ERD, apresentadas neste trabalho, foram realizadas pelo Prof. Fernando Lázaro Freire Jr no Laboratório Van de Graff da PUC-RJ (Figura 5). Basicamente, o sistema para medidas de RBS e ERD consiste de: um acelerador de partículas com energias da ordem de MeV (gerador Van de Graff), uma câmara onde se encontram o porta-amostras e um detector do tipo multi-canal, analisador, eletrônica para contagem de pulsos, micro-computador, etc.

Câmara de análise c/ técnicas nucleares Câmara de análise PIXE



Figuras 5– Foto ilustrativa do sistema para medidas com feixe de íons existente no Laboratório Van de Graff (PUC-RJ) onde algumas medidas composicionais foram realizadas. A foto foi extraída do site <http://www.vdg.fis.puc-rio.br/ace-vdg/index.html> e indica as câmaras de análise com técnicas nucleares (RBS, ERD, NRA, etc.) e de PIXE (particle induced x-ray emission).

6. Microscópio eletrônico de varredura (SEM) e EDS

As medidas de EDS foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFSC. O sistema consiste em um microscópio eletrônico de varredura (SEM) DSM 960 da Zeiss com possibilidade de fazer imagens com magnificações de até ~ 10000 vezes e acessório para realização de medidas de EDS. Usualmente, as medidas de EDS empregaram um feixe de elétrons de 20 keV de forma a analisar uma área de até $18 \times 18 \mu\text{m}^2$.

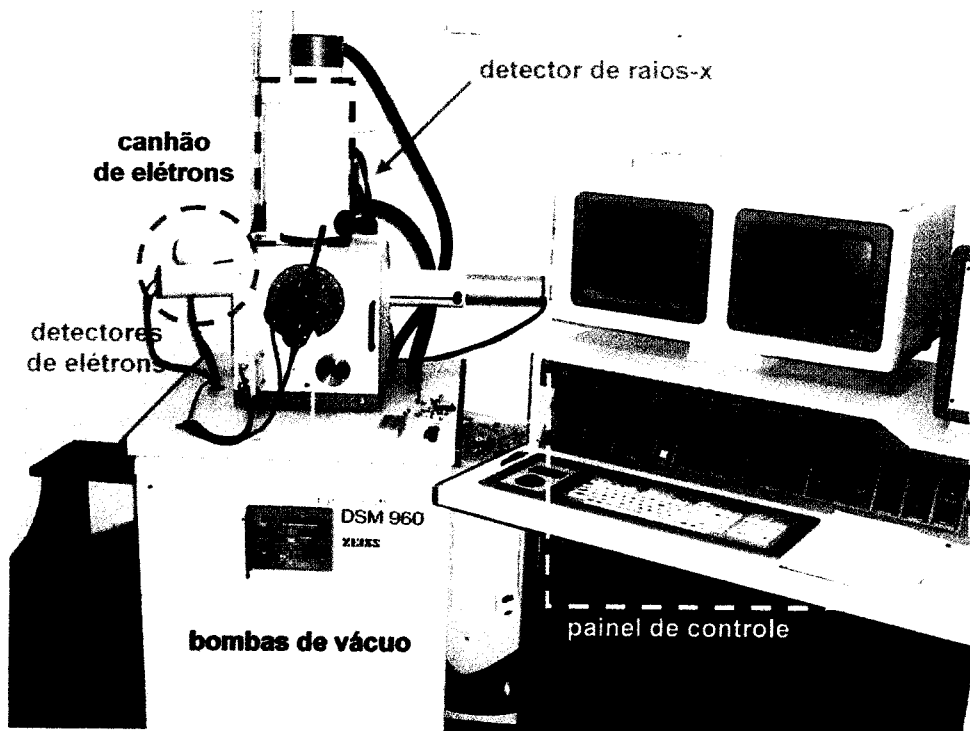


Figura 6– Foto do microscópio eletrônico de varredura existente no IFSC. Em destaque estão alguns componentes deste sistema: canhão de elétrons, detectores de elétrons, detector de fluorescência de elétrons e o detector de raios-x, câmara e sistema de vácuo, manipulador de amostras, painel de controle, etc.

Apêndice B

Filmes de a-Si:H dopados com Cr

Devido ao seu grande potencial como meio ativo *laser*, compostos dopados com Cr vem sendo investigados há muito tempo [1-4]. Diga-se de passagem, fenômenos de emissão estimulada (radiação *laser*) na região do infra-vermelho próximo foram inclusive observadas em *garnets* de Y e Al (YAG) [5,6] e em Mg_2SiO_4 (*forsterite*) dopados com Cr [7,8]. Em ambos os casos, a emissão foi atribuída a íons Cr^{4+} localizados em sítios de coordenação tetraédrica. Além dos sítios tetraédricos, porém, espécies Cr^{3+} foram também verificadas sob simetria octaédrica. O estudo do cromo como um elemento opticamente ativo em semicondutores, no entanto, conta com poucas e descontraçadas publicações científicas. Contudo, da mesma forma que em compostos óxidos ou cerâmicos, semicondutores (cristalinos ou amorfos) dopados com Cr podem dar origem a materiais de grande interesse para a moderna indústria (micro-) eletrônica. Motivados por esta perspectiva, e em função de alguns resultados recentemente obtidos no Laboratório de Filmes Finos [9], realizamos esta primeira série de ensaios envolvendo filmes de a-Si:H dopados com Cr (e co-dopados com Yb).

Assim como no caso dos filmes dopados com Er (e Er+Yb), a dopagem do a-Si:H com Cr deu-se a partir da técnica da *co-sputtering*. Uma vez depositados, os filmes foram submetidos a tratamentos térmicos cumulativos (15 minutos cada, entre 100 e 700 °C) em uma atmosfera controlada de argônio. Foram, ainda, investigados mediante diferentes técnicas espectroscópicas: transmissão óptica, fotoluminescência, espalhamento *Raman*, análise composicional, etc.

A concentração de Cr nos filmes investigados, conforme determinada por EDS, ficou bastante próxima àquela estimada levando-se em conta as áreas relativas e o *sputtering yield* do Si e do Cr (Cap. 3). Para fins práticos, passaremos à discutir apenas os filmes dopados com Cr, uma vez que a co-dopagem Cr+Yb não apresentou qualquer sinal de fotoluminescência.

De maneira geral, os tratamentos térmicos produziram resultados semelhantes àqueles obtidos nos filmes de a-Si:H dopados com Er (e Er+Yb). Em outras palavras, enquanto os

tratamentos térmicos até 700 °C parecem não produzem mudanças óbvias na estrutura atômica do a-Si:H dopado com Cr, grandes variações são observadas em seu *bandgap* óptico e nos espectros de fotoluminescência. As Figuras 1 e 2, por exemplo, ilustram os valores de $\Delta\omega_{TO}$, E_{04} e E_{Tauc} para o filme de a-Si:H dopado com Cr (amostra Si# 162) segundo diferentes tratamentos térmicos.

A fim de verificar eventuais modificações estruturais, em decorrência dos tratamentos térmicos, todos os filmes (depositados sobre substratos de vidro) foram analisados por espalhamento *Raman*. À semelhança das amostras dopadas com Er, e dentro da sensibilidade da técnica, não foi possível verificar modificações significativas na estrutura atômica do a-Si:H. A Figura 1 apresenta a meia largura à meia altura (hwhm) do modo vibracional transversal óptico das ligações Si-Si ($\Delta\omega_{TO}$), que é o parâmetro associado à desordem estrutural dos filmes. Conforme vemos na Fig. 1, os valores de $\Delta\omega_{TO}$ para os filmes tratados até 700 °C são praticamente os mesmos apresentados pela amostra sem qualquer tratamento (AD).

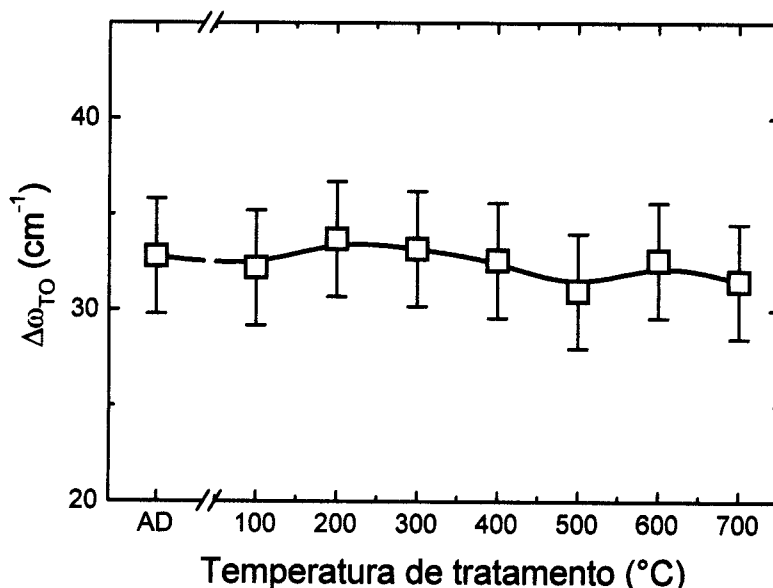


Figura 1– Meia largura à meia altura do modo vibracional transversal óptico ($\Delta\omega_{TO}$) para filmes de a-Si:H dopados com Cr e tratados até 700 °C. As larguras (hwhm) foram obtidas mediante ajuste de curvas Gaussianas aos espectros Raman experimentais. A linha unindo os pontos experimentais serve apenas de guia para os olhos.

De acordo aos resultados da Fig. 2, o *bandgap* óptico experimenta um fechamento para temperaturas maiores ou iguais a 400 °C. Fenômeno este associado a perdas na concentração de hidrogênio ligado, em perfeita concordância aos resultados discutidos no Cap. 5.

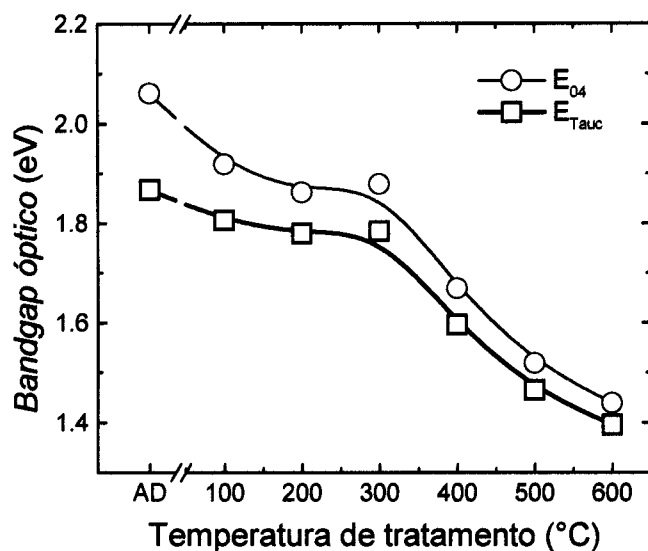


Figura 2– Bandgap óptico E_{04} e E_{Tauc} , em função da temperatura de tratamento térmico, para um filme de *a-Si:H* dopado com ~ 0.33 at.% de Cr. Note a diminuição do bandgap óptico para temperaturas de tratamento térmico maiores ou iguais a 400 °C.

A fotoluminescência desta série de filmes também apresenta um comportamento dependente dos tratamentos térmicos conforme ilustrado na Figura 3.

Ao contrário dos filmes dopados com Er, no entanto, os filmes dopados com Cr apresentam duas linhas estreitas em aproximadamente 1130 e 1230 nm. Apresentam, ainda, contribuições relativamente largas, devidas à matriz, em ~ 1100–1300 nm.

O sinal em ~ 1130 nm, muito provavelmente, corresponde à emissão devida ao substrato de silício cristalino já que filmes preparados por *rf sputtering*, e tratados a temperaturas maiores que 200–300 °C, costumam apresentar “crateras” em sua superfície, em decorrência da expulsão de hidrogênio. Além do mais, a 12 K o silício cristalino possui fotoluminescência bem definida em ~ 1100 nm [10]. Para a identificação do sinal em ~ 1230 nm devemos nos basear em resultados da literatura. Alguns destes resultados estão resumidos a seguir:

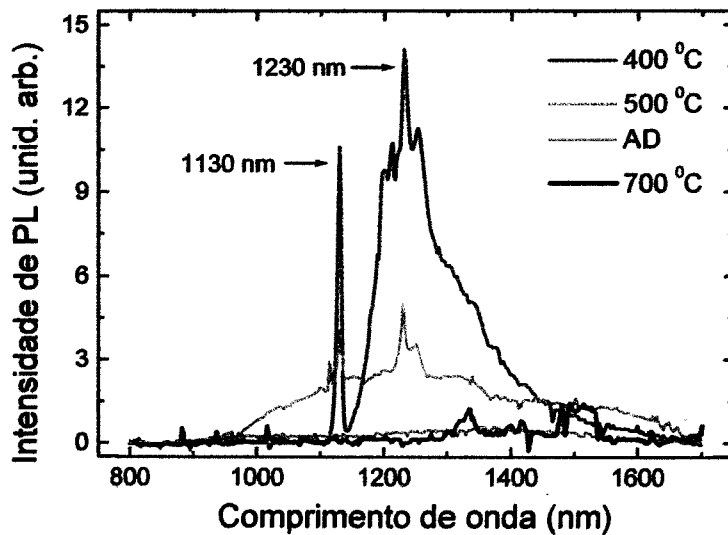


Figura 3– Espectros de fotoluminescência de um filme de α -Si:H dopado com Cr: sem tratamento térmico (AD) e após tratamento a 400, 500 e 700 °C. Os espectros foram obtidos a 12 K mediante excitação com fótons de 488.0 nm. Dentre os espectros destacam-se os picos em ~ 1130 e 1230 nm.

(a) A referência 11 trata da investigação espectroscópica do composto Y_2SiO_5 (YSO) dopado com Cr. Um espectro típico deste material está reproduzido na Figura 4 e corresponde aos sinais de fotoluminescência obtidos a 300 e a 10 K a partir de excitação com fótons de 532.0 nm.

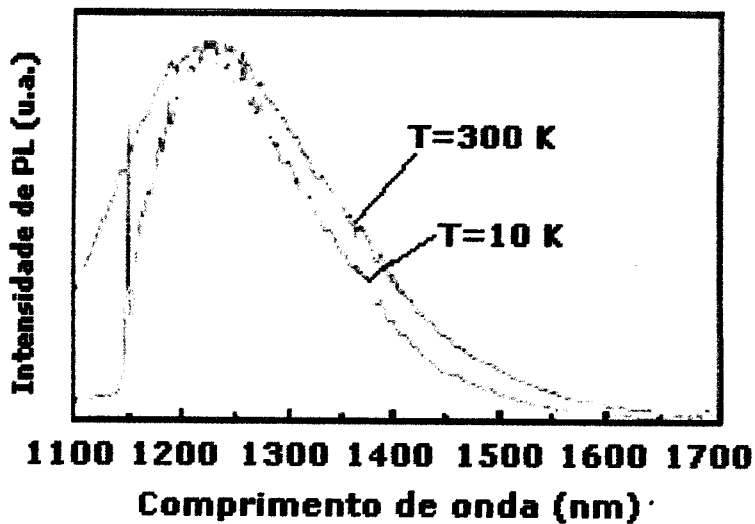


Figura 4– Espectros de fotoluminescência do composto Y_2SiO_5 (YSO) dopado com Cr (Ref. 11).

Para o YSO, os autores apontam a inexistência de Cr^{3+} devido à ausência de qualquer emissão abaixo de 1230 nm – onde tipicamente são observadas quando sob simetria O_h . Além disto, afirmam que o sinal em ~ 1146 nm corresponde à linha de zero fônons, enquanto a banda em ~ 1230 nm deve-se à transição ${}^3T_2 \rightarrow {}^3A_2$ associada a íons Cr^{4+} localizados em sítios tetraédricos distorcidos. Por fim, alertam para o fato de o YSO dopado com Cr não possuir íons Cr^{3+} sob coordenação octaédrica, em franco contraste com o observado em Cr:YAG e Cr:forsterite.

(b) Já na referência 12, Yamada e colaboradores investigando LiAlO_2 dopado com Cr, e baseados em resultados de EPR (*electron paramagnetic resonance*), concluem que o sinal deve-se a íons Cr^{3+} ocupando posições de simetria tetraédrica – em substituição ao Al^{3+} . Espectros de PL a 10 K, indicam a presença de linhas a ~ 1210 e ~ 1330 nm que são atribuídas a transições de zero fônons.

(c) Ainda na região do infra-vermelho próximo, e através de medidas de fotoluminescência a 10K, os autores da referência 13 reportam espectros muito parecidos aos da Fig. 4. Neste caso, no entanto, o composto em questão é o $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (ou YAG) dopado com Cr, e emissões em ~ 1280 e em ~ 1330 nm são identificadas como contribuições de zero fônons e de um “nível doador”, respectivamente. Utilizando-se de medidas de absorção óptica, e de fotoluminescência em função da temperatura, polarização e pressão, concluem que apenas 2% das espécies de Cr encontram-se tetraedricamente coordenadas. No YAG, a eficiência destes Cr^{4+} é tamanha a ponto de obscurecer qualquer outra forma iônica.

Embora poucas, as referências acima servem para ilustrar a dificuldade em se identificar, com precisão, as emissões encontradas no a-Si:H dopado com Cr. Em parte esta dificuldade deve-se à grande influência exercida pela matriz sobre as espécies de Cr. Conforme mencionado no Cap. 2, ao contrário dos íons terra-rara os metais de transição são extremamente susceptíveis à vizinhança química local uma vez que, as transições ópticas ocorrem justamente nos orbitais que participam das ligações químicas [1]. Além disto, em muitas das referências encontradas observa-se a ausência de técnicas mais apuradas, tal como EPR, para uma identificação definitiva.

Para os filmes de a-Si:H investigados, o problema torna-se ainda mais complexo em função da estrutura amorfa e, eventualmente, de flutuações composicionais ao redor das espécies de Cr. De qualquer forma, os resultados aqui apresentados servem de ponto de partida para uma investigação mais sistemática e rigorosa. Dentre as propostas para fazê-la podemos citar: (1) deposição de novos filmes com concentrações controladas de Cr na faixa de 0 a ~ 1 at.%, (2) utilização de diferentes tipos de substratos (notadamente aqueles que não apresentem emissão na região de interesse), (3) acompanhamento das investigações ópticas com técnicas de ressonância magnética, etc.

Por fim, é curioso notar que o comportamento da emissão do Cr em a-Si:H (ainda que não totalmente identificada) apresenta um comportamento muito parecido ao observado nos filmes dopados com Er (e Er+Yb). Ou seja, apresentam um máximo de emissão em aproximadamente 1230 nm para um determinada temperatura de tratamento (Figura 5), indicando uma grande influência da matriz de a-Si:H sobre os processos ópticos-eletrônicos associados ao Cr.

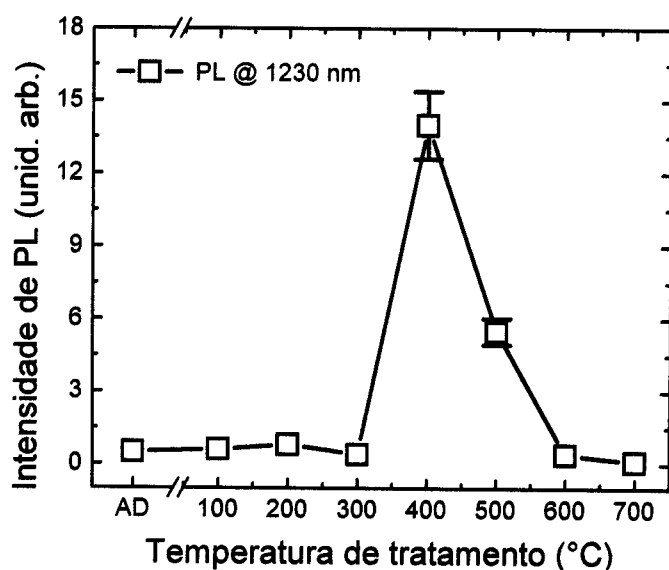


Figura 5— Intensidade de fotoluminescência, em ~ 1230 nm, em função do tratamento térmico. Os resultados correspondem a medidas realizadas a 10 K mediante excitação com fótons de 488.0 nm. Note o máximo relativo na intensidade de PL para o filme tratado a 400°C – em perfeita concordância com os resultados obtidos em filmes dopados com Er (e Er+Yb).

Referências

- [1] B. Henderson and G. F. Imbush, em *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Clarendon Press, 1989).
- [2] J. Wilson and J. F. B. Hawkes, em *Lasers- Principles and Applications* (Prentice Hall, 1987).
- [3] S. Y. Yin and D. B. Wittry. *J. Appl. Phys.* **54**, 360 (1983).
- [4] U. Hommerich, H. Eilers, W. M. Yen, J. S. Hayden, and M.K. Aston, *J. Lum.* **60-61**, 119 (1994).
- [5] N. B. Angert, N. I. Borodin, V. M. Garmash, V. A. Zhitnyuk, A. G. Okhrimchuk, O. G. Siyuchenko, and A. V. Shetakov, *Sov. J. Quantum Electron* **18**, 73 (1988).
- [6] W. Jia, H. Eilers, W. M. Dennis, W. M. Yen, and A. V. Shestakov, *OSA Proc. of Advanced Solid State Lasers*, Vol. 13, Eds. L. Chase and A. Pinto, p. 31 (1992).
- [7] V. Petricevic, S. K. Gayen, and R. R. Alfano, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2590 (1988), *Opt. Lett.* **14**, 612 (1989), e *Appl. Opt.* **28**, 1609 (1989).
- [8] H. R. Verdun, L. M. Thomas, D. M. Andrauskas, T. McCollum, and A. Pinto, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2593 (1988).
- [9] C. T. M. Ribeiro and A. R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2336 (2003).
- [10] G. Davies, *Phys. Reports* **176**, 85 (1989).
- [11] U. Hommerich, H. Eilers, S. M. Jacobsen, W. M. Yen, and W. Jia, *J. Lum.* **55**, 293 (1993).
- [12] M. Yamaga, J. P. R. Wells, M. Honda, T. J. P. Han, and B. Henderson. *J. Lum.* **108**, 313 (2004).
- [13] H. Eilers, U. Hommerich, S. M. Jacobsen, W.M. Yen, K. R. Hoffman, and W. Jia, *Phys. Rev. B*, **49**, 1505 (1994).