FABIO APARECIDO FERRI

**CRISTALIZAÇÃO INDUZIDA POR NÍQUEL
EM FILMES DE SILÍCIO AMORFO.**

Orientador: Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta

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

SÃO CARLOS

2007

de Ferri, Fabio Aparecido

“Cristalização Induzida por Níquel em Filmes de Silício Amorfo”

Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo,
2007 - Páginas: 85

1.Silício Amorfo, 2. Cristalização Induzida por Metal, 3. Técnicas Espectroscópicas.

AGRADECIMENTOS

A Paula, com todo meu amor, e a minha família, com todo meu carinho.

Ao Profº. Dr. Antonio Ricardo Zanatta, pela orientação deste trabalho e pelos importantes conselhos.

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

Ao Profº. Dr. Ivan Emílio Chambouleyron, pela participação ativa no desenvolvimento deste trabalho.

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

Ao Rafael Vinícius Tayette do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas da UFSCAR pela ajuda com as medidas de perfilometria.

A Wladerez A. Gounella Caiado pelos trabalhos de secretária.

Aos colegas do IFSC, Matheus, Heurison, Diórgenes, Dirceu, Marcelo, Victor, Waldir, Higor, Ivan e Leonardo, pela amizade, confiança e colaboração.

Aos colegas do DF-UFSCAR, Antônio Marcos, Jefferson, Helder, Lara e Ériton, também pela amizade, confiança e colaboração.

Aos professores e técnicos do IFSC.

A FAPESP, pelo apoio financeiro.

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

RESUMO

Devido às suas potenciais aplicações tecnológicas (células solares, transistores de filme fino – *TFT*, etc.), o estudo do silício amorfo (*a-Si*) tem despertado o interesse da comunidade científica desde o final da década de 70. Mais recentemente, este interesse foi renovado com o desenvolvimento da técnica de cristalização induzida por metal (*Metal-induced Crystallization – MIC*), por causa do considerável interesse na obtenção do silício cristalino (*c-Si*) a baixas temperaturas. Dentre as principais abordagens adotadas para o estudo da *MIC*, destaca-se aquela realizada em estruturas consistindo de camadas alternadas de silício amorfo e filmes metálicos, por exemplo. Conseqüentemente, concluiu-se que a difusão de átomos do semicondutor para o metal (e/ou vice-versa) é o mecanismo responsável pela cristalização. Esta explicação fenomenológica, entretanto, não considera os mecanismos microscópicos que provocam a cristalização à baixa temperatura. Tendo isto por base, este trabalho diz respeito a uma abordagem diferente e complementar para a investigação do processo de *MIC*, através da inserção de uma quantidade controlada e homogeneamente distribuída de átomos de metal na rede amorfa. Para este estudo, filmes de silício amorfo dopados com diferentes concentrações de Ni e possuindo diferentes espessuras, depositados em substratos de *c-Si*, *c-Ge*, quartzo cristalino e vidro foram preparados pela técnica de *sputtering* de rádio frequência, em uma atmosfera controlada de argônio. Com o objetivo de se investigar a influência exercida pela estrutura atômica nos mecanismos de cristalização destes filmes, todos foram submetidos a tratamentos térmicos cumulativos até 1000 °C. Para isto, os filmes foram caracterizados pelas técnicas de espalhamento *Raman*, transmissão óptica, *EDS* (*energy dispersive spectrometry*) e microscopia eletrônica de varredura (*SEM*). Os resultados experimentais indicam que a quantidade de Ni, a espessura e a natureza do substrato determinam a temperatura para o qual se inicia a cristalização dos filmes de *a-Si*, e que a espessura e a presença de Ni têm efeito direto sobre as propriedades ópticas dos filmes. Estudos preliminares utilizando-se as técnicas de microscopia de força atômica (*AFM*) e Extended X-ray Absorption Fine Structure (*EXAFS*) também foram feitos.

ABSTRACT

Due to their great technological potential (solar cells, thin film transistors, etc.), the study of amorphous silicon (*a*-Si) is attracting the attention of the scientific community since the 70's. More recently, such interest was renewed with the development of the Metal-induced Crystallization (*MIC*) technique, because of considerable interest in low-temperature formation of crystalline silicon (*c*-Si). Amongst the principal approaches to the study of *MIC*, stand out that performed on structures consisting of alternating layers of amorphous silicon and metal films, for example. Consequently, they conclude that the diffusion of semiconductor atoms into the metal (and/or vice-versa) is the mechanism responsible for the crystallization. This phenomenological explanation, however, does not consider the microscopic mechanisms that provoke the low temperature crystallization. Based on the above ideas, this work refers to a different and complementary approach to investigate the *MIC* process, by the insertion of a controlled and homogeneously distributed amount of metal atoms in the amorphous network. For this study, amorphous silicon films doped with different Ni concentrations and having different thicknesses, deposited on *c*-Si, *c*-Ge, crystalline quartz and glass substrates were prepared by the radio frequency *sputtering* technique in a controlled atmosphere of argon. In order to investigate the influence exerted by the atomic structure on the crystallization mechanisms of these films, all of them have been submitted to cumulative thermal annealing treatments up to 1000 °C. To that aim, the films were investigated by *Raman* scattering, optical transmission, energy dispersive spectrometry (*EDS*) and scanning electron microscopy (*SEM*). The experimental results indicate that the Ni content, the thickness and the nature of the substrate determines the crystallization temperature onset of the *a*-Si films, and that the thickness and the presence of Ni have direct effect on the optical properties of the films. Preliminary studies using the atomic force microscopy (*AFM*) and Extended X-ray Absorption Fine Structure (*EXAFS*) techniques have also been carried out.

ÍNDICE GERAL

LISTA DE FIGURAS.....	i
-----------------------	---

LISTA DE TABELAS.....	iii
-----------------------	-----

CAPÍTULO 1 – Introdução	1
-------------------------------	---

Referências	3
-------------------	---

CAPÍTULO 2 – Semicondutores Amorfo & MIC.....	4
---	---

2.1 Semicondutores Amorfo	4
---------------------------------	---

<i>O Estado Termodinâmico dos Sólidos Amorfo</i>	4
--	---

<i>Estrutura da Rede Amorfa</i>	8
---------------------------------------	---

<i>Estrutura Eletrônica</i>	9
-----------------------------------	---

<i>Estabilidade Térmica e Estrutural</i>	11
--	----

2.2 Cristalização Induzida por Espécies Metálicas	13
---	----

<i>Metal-induced Crystallization - MIC</i>	13
--	----

2.3 Tratamentos Térmicos & Estrutura Atômica	15
--	----

Referências	17
-------------------	----

CAPÍTULO 3 – Técnicas Experimentais	19
---	----

3.1 Preparação de Filmes Finos.....	19
-------------------------------------	----

<i>Formação de Filmes Finos</i>	19
---------------------------------------	----

<i>Métodos e Condições de Deposição de Filmes Finos</i>	20
---	----

3.2 Técnica de Micro-análise e Microscopia Eletrônica de Varredura	23
--	----

<i>Concentração de Dopantes e Análise Morfológica</i>	23
---	----

3.3 Técnica de Perfilometria.....	24
-----------------------------------	----

<i>Medidas da Espessura dos Filmes</i>	24
--	----

3.4 Tratamentos Térmicos	24
--------------------------------	----

<i>Influência sobre a Estrutura Atômica</i>	24
---	----

3.5 Espectroscopia Raman.....	25
-------------------------------	----

<i>Aspectos Formais da Espectroscopia Raman</i>	25
---	----

<i>Mecanismos de Espalhamento Raman e Rayleigh</i>	26
--	----

<i>Instrumentação</i>	28
-----------------------------	----

<i>Espectroscopia Raman no Estudo da Cristalização</i>	29
--	----

3.6 Transmissão Óptica.....	32
-----------------------------	----

<i>Software PUMA</i>	35
----------------------------	----

Referências.....	37
CAPÍTULO 4 – Resultados	39
4.1 Condições de Deposição e Identificação das Amostras	39
4.2 Medidas de <i>EDS - Energy Dispersive Spectrometry</i>	41
4.3 Medidas de Espessura.....	42
4.4 Medidas de Espectroscopia <i>Raman</i>	44
4.5 Medidas de <i>SEM</i>	48
4.6 Medidas de Transmissão Óptica.....	50
Referências	53
CAPÍTULO 5 – Discussão.....	54
5.1 Influência da Concentração de Níquel e do Substrato.....	54
<i>O Níquel como uma Impureza no Silício Amorfo.....</i>	<i>55</i>
<i>Cristalização e Tamanho dos Cristais.....</i>	<i>61</i>
5.2 Influência da Espessura.....	63
Referências.....	69
CONCLUSÃO.....	71
APÊNDICE A.....	73
APÊNDICE B.....	78
Referências.....	85

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Figura 1: Diferentes estados de um material representados por um diagrama de volume específico versus temperatura.....	5
Figura 2: Mudanças no estado de um material em resposta à variação de temperatura, mostradas num diagrama de energia livre versus arranjo atômico.....	6
Figura 3: Representação bidimensional dos diferentes estados de um material.....	7
Figura 4: Representação das estruturas atômicas, amorfa e cristalina, de semicondutores	9
Figura 5: Representação do diagrama de bandas e dos estados dos semicondutores amorfos	10
Figura 6: Ilustração das mudanças na energia livre em sólidos amorfos decorrentes de tratamentos térmicos	12

CAPÍTULO 3

Figura 1: Representação esquemática de alguns dos principais fenômenos que podem ocorrer durante a deposição de um filme fino.....	20
Figura 2: Diagramas esquemáticos e simplificados dos sistemas de CVD e PVD	21
Figura 3: Visão artística do processo de <i>sputtering</i>	22
Figura 4: Ilustração do processo associado às medidas de <i>EDS</i>	23
Figura 5: Espectro <i>Raman</i> de uma amostra de CCl_4	26
Figura 6: Representação esquemática de um diagrama de níveis de energia, mostrando os processos de espalhamento <i>Rayleigh</i> e <i>Raman</i>	27
Figura 7: Espectros <i>Raman</i> convencional e por transformada de Fourier de uma amostra de antraceno	29
Figura 8: Espectros <i>Raman</i> de filmes finos de <i>a</i> -Si segundo diferentes temperaturas de tratamento térmico	30
Figura 9: Espectro <i>Raman</i> de uma amostra de <i>a</i> -Si e respectivos ajustes teóricos por meio de curvas <i>Gaussianas</i>	31
Figura 10: Espectro típico de transmissão de um filme fino de <i>a</i> -Si.....	33
Figura 11: (a) Espectro de absorção óptica de um semicondutor amorfo. (b) Mecanismos de absorção óptica em um semicondutor amorfo.....	34
Figura 12: Representação do coeficiente de absorção versus energia para a determinação do <i>bandgap</i> óptico E_{04}	35
Figura 13: Ilustração de alguns gráficos obtidos através da utilização do software <i>PUMA</i> , para um filme fino de <i>a</i> -Si.....	35

CAPÍTULO 4

Figura 1: Espectros de <i>EDS</i> de filmes de <i>a</i> -Si não-dopado e dopado com aproximadamente 10 <i>at.%</i> de Ni	41
Figura 2: Concentração atômica de Ni estimada e medida por <i>EDS</i> , como função da área do alvo de Ni utilizado durante a deposição	42
Figura 3: Perfil de um filme de 3 μm quando percorrido pela ponta diamantada do perfilômetro	43
Figura 4: Espessuras medidas através do perfilômetro em função das espessuras estimadas durante a deposição, para filmes dopados com $[\text{Ni}] = 1.0 \text{ at.}\%$ e sem dopagem	44
Figura 5: Espectros <i>Raman</i> de filmes de <i>a</i> -Si depositados em quartzo, com espessura de 2000 nm e dopados com concentrações crescentes de Ni, após diversos tratamentos térmicos	45
Figura 6: Espectros <i>Raman</i> de filmes de <i>a</i> -Si depositados sobre quartzo, possuindo diversas espessuras, não-dopados e dopados com $[\text{Ni}] = 1 \text{ at.}\%$, e tratados termicamente a 700 °C	46
Figura 7: (a) Imagem de microscopia óptica e (b) sua respectiva imagem <i>Raman</i> de um filme de <i>a</i> -Si dopado com 0.1 <i>at.%</i> de Ni	47
Figura 8: Imagens de <i>SEM</i> das superfícies de filmes de <i>a</i> -Si dopados com concentrações crescentes de Ni, tratados termicamente a 800 °C	48
Figura 9: Distribuição do tamanho típico das partículas obtida das imagens de <i>SEM</i> para filmes de <i>a</i> -Si tratados termicamente a 800 °C	49
Figura 10: Espectros de transmissão óptica de filmes de <i>a</i> -Si, depositados sobre quartzo, não-dopados e dopados com $[\text{Ni}] = 1 \text{ at.}\%$, sem tratamento térmico	50
Figura.11: Comparação entre os espectros de transmissão óptica obtidos experimentalmente e calculados utilizando-se o <i>PUMA</i> , para alguns dos filmes de <i>a</i> -Si estudados	50
Figura 12: Coeficiente de absorção obtido utilizando-se o software <i>PUMA</i> para algumas das amostras estudadas de <i>a</i> -Si.	51

CAPÍTULO 5

Figura 1: Fração cristalina em função da temperatura de tratamento térmico, para filmes com 2000 nm de espessura, depositados em quartzo e contendo diferentes concentrações de Ni	57
Figura 2: Fração cristalina em função da temperatura de tratamento térmico, para filmes com 2000 nm de espessura, depositados em quartzo (a), <i>c</i> -Si (b), <i>c</i> -Ge (c), e vidro (d)	58

Figura.3: Largura a meia altura do sinal correspondente ao modo TO ($\Delta\omega$) dos espectros <i>Raman</i> , em função do tratamento térmico, para alguns dos filmes de <i>a</i> -Si estudados	62
Figura 4: Fração cristalina em função da temperatura de tratamento térmico, para filmes de <i>a</i> -Si possuindo diferentes espessuras, depositados sobre quartzo, não-dopados e dopados com [Ni] = 1 at.%	64
Figura 5: <i>Bandgap</i> óptico E_{04} em função da espessura estimada na deposição para amostras de <i>a</i> -Si não-dopadas e dopadas com [Ni] = 1 at.%, sem tratamento térmico	66

APÊNDICE A

Figura 1: Equipamento de deposição por <i>sputtering</i> de rádio frequência	73
Figura 2: Equipamento de micro- <i>Raman</i> pertencente ao LFF-IFSC.....	74
Figura 3: Montagem experimental utilizada nas medidas de transmissão na região do UV-VIS.....	75
Figura 4: Foto do microscópio eletrônico de varredura existente no IFSC.....	76
Figura 5: Foto do perfilômetro existente no GCFerr (DF – UFSCAR)	77

APÊNDICE B

Figura 1: Diagrama esquemático de um Microscópio de Força Atômica.	79
Figura 2: Resultados de medidas de <i>AFM</i> para uma amostra de <i>a</i> -Si dopada com [Ni] = 1 at.% e tratada termicamente à 800 °C.....	80
Figura 3: Resultados de medidas de <i>AFM</i> para uma amostra de <i>a</i> -Si dopada com [Ni] = 10 at.% e tratada termicamente à 800 °C.....	80
Figura 4: Ilustração do processo associado às medidas de <i>EXAFS</i>	81
Figura 5: Espectro de <i>XANES</i> da <i>borda-K</i> do Ni, para algumas das amostras de <i>a</i> -Si estudadas.....	83
Figura 6: Espectros de <i>EXAFS</i> da <i>borda-K</i> do Ni, para algumas das amostras de <i>a</i> -Si estudadas.....	83

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 1: Diferentes estados macroscópicos dos materiais e seus respectivos estados termodinâmicos	7
Tabela 2: Resumo dos principais trabalhos científicos encontrados na literatura na área de <i>MIC</i> do sistema SiNi	14

CAPÍTULO 4

Tabela 1: Parâmetros típicos de deposição dos filmes de <i>a</i> -Si.....	39
Tabela 2: Identificação e características principais das amostras de <i>a</i> -Si estudadas no presente trabalho.....	40
Tabela 3: Espessuras estimadas na deposição e calculadas pelo <i>PUMA</i> , para algumas das amostras estudadas de <i>a</i> -Si.....	52

CAPÍTULO 5

Tabela 1: Tamanho médio dos cristalitos de Si na temperatura de tratamento de 700 °C, para os diferentes tipos de substratos, em amostras de <i>a</i> -Si não-dopadas e dopadas com Ni	61
Tabela 2: Valores do <i>bandgap</i> óptico E_{04} calculados através dos espectros experimentais e obtidos pelo <i>PUMA</i> , para algumas das amostras de <i>a</i> -Si estudadas.....	67

APÊNDICE B

Tabela 1: Parâmetros obtidos a partir da análise dos espectros de <i>EXAFS</i> para algumas amostras de <i>a</i> -Si, em função do tratamento térmico	84
---	----

Capítulo 1 – Introdução

O silício é de uma importância fundamental na indústria eletroeletrônica atual, embora pesquisas visando à obtenção de novos materiais estejam em contínuo avanço. A sua importância é principalmente devido ao fato do silício ser um dos elementos mais abundantes do planeta, além da relativa facilidade de processamento e do avançado desenvolvimento tecnológico de compostos à base de silício. Estes fatores 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].

Já há muito tempo, o silício cristalino (*c*-Si) tem atraído muita atenção devido à sua ampla gama de aplicabilidade em eletrônica, como por exemplo, em transistores de filme fino (*TFT*), utilizados no controle de displays de cristal líquido (*LCD*), células solares, sensores, etc. Neste sentido, o recente desenvolvimento da técnica de cristalização induzida por metal (*Metal-induced Crystallization – MIC*), representa um importante avanço na tecnologia do Si por causa do considerável interesse na obtenção do silício cristalino a baixas temperaturas [2-9].

A *MIC* ocorre quando um semicondutor amorfo cristaliza em contato com uma espécie metálica, geralmente a uma temperatura menor do que quando não está em contato com o metal. A grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura sobre o tema foi realizada em estruturas consistindo de camadas alternadas de silício amorfo (*a*-Si) e filmes metálicos e, conseqüentemente, concluiu-se que a difusão de átomos do semicondutor para o metal (e/ou vice-versa) é o mecanismo responsável pela cristalização. Esta explicação fenomenológica, entretanto, não considera os mecanismos microscópicos que provocam a cristalização à baixa temperatura, e o assunto ainda está em debate.

Uma abordagem diferente e complementar para a investigação do processo de *MIC* é a inserção de uma quantidade controlada e homogeneamente distribuída de átomos de metal na rede amorfa [10-12]. Esta abordagem, que foi a que adotamos no presente trabalho, possui algumas vantagens sobre a configuração de camadas: (1) ela nos dá importantes informações físico-químicas do fenômeno de cristalização e da sua dinâmica em função do tratamento térmico, de forma controlada; (2) ela não está restrita

à interface *a*-semicondutor/metal e, conseqüentemente, o tamanho ou a geometria das amostras não influenciam o processo de cristalização.

Com o intuito de explorar em detalhe os mecanismos responsáveis pela cristalização do *a*-Si, insere-se a presente dissertação de Mestrado, onde investigamos em detalhe filmes de silício amorfo dopados com diferentes concentrações Ni e possuindo diferentes espessuras. Os filmes foram depositados em substratos de *c*-Si, *c*-Ge, quartzo cristalino e vidro. Em todos os casos, exploramos a influência da concentração de Ni, do tipo de substrato adotado e das diferentes espessuras, assim como os efeitos de tratamentos térmicos sobre as propriedades dos filmes de Si.

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: espalhamento *Raman*, transmissão óptica, microscopia eletrônica de varredura (*SEM*) e *EDS* (energy dispersive spectrometry), a serem discutidas em detalhe nos capítulos que seguem.

No Capítulo 2 fazemos uma breve descrição das principais propriedades dos semicondutores amorfos. Discutimos, ainda, alguns resultados e modelos existentes na literatura sobre o tema de *MIC*, destacamos a importância de se tratar termicamente os filmes de *a*-Si, e implicações em suas estruturas atômicas.

No Capítulo 3 apresentamos as técnicas experimentais utilizadas no 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, sob diferentes condições.

O Capítulo 6 contém as principais conclusões deste trabalho.

Por fim, o Apêndice B (Técnicas Complementares) apresenta alguns resultados relativos aos filmes de *a*-Si quando caracterizados pelas técnicas de microscopia de força atômica (*AFM*) e Extended X-ray Absorption Fine Structure (*EXAFS*).

Referências

- [1] S. A. Campbell, em *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication* (Oxford University Press, New York, 1996).
- [2] G. Liu e S. J. Fonash, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 660 (1989).
- [3] C. Hayzelden e J. L. Batstone, *J. Appl. Phys.* **73**, 8279 (1993).
- [4] O. Schoenfeld, T. Hempel, X. Zhao, e Y. Aoyagi, *Thin Solid Films* **261**, 236 (1995).
- [5] S. Y. Yoon, K. H. Kim, C. O. Kim, J. Y. Oh, e J. Jang, *J. Appl. Phys.* **82**, 5865 (1997).
- [6] Z. Jin, G. A. Bhat, M. Yeung, H. S. Kwok, e M. Wong, *J. Appl. Phys.* **84**, 194 (1998).
- [7] H. Kim, J. G. Couillard, e D. G. Ast, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 803 (1998).
- [8] S. Y. Yoon, J. Y. Oh, C. O. Kim, e J. Jang, *J. Appl. Phys.* **84**, 6463 (1998).
- [9] S. W. Lee, B. I. Lee, T. K. Kim, e S. K. Joo, *J. Appl. Phys.* **85**, 7180 (1999).
- [10] I. Chambouleyron, F. Fajardo, e A. R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3233 (2001).
- [11] I. Chambouleyron, F. Fajardo, e A. R. Zanatta, *J. Non-Cryst. Solids* **299**, 143 (2002).
- [12] F. A. Ferri, A. R. Zanatta, e I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.* **100**, 094311 (2006).

Capítulo 2 – *Semicondutores Amorfos & MIC*

2.1 Semicondutores Amorfos

O Estado Termodinâmico dos Sólidos Amorfos

Macroscopicamente, sob determinadas condições de pressão e temperatura, os materiais encontram-se em um dos três estados, sendo eles, sólido, líquido e gasoso. Em equilíbrio térmico, “sólido” significa estado cristalino, enquanto os estados líquido e gasoso podem ser descritos como formas termodinamicamente estáveis ou metaestáveis, com exceção de alguns casos especiais, tais como gases ionizados, por exemplo. Além disso, certos tipos de sólidos existem como quasicristais, que podem ser definidos como um estado metaestável (veja a Tabela 1) [1,2].

Se o estado de um sistema é representado pela sua energia livre G , então esta última pode ser relacionada à entalpia H e à temperatura T pela seguinte expressão:

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

onde H está relacionada com a energia interna do sistema e S é seu estado de desordem (entropia). Os estados termodinamicamente estável ou metaestável correspondem ao aparecimento de G em seu ponto mais baixo, ou seja, no ponto de mínimo. Ao contrário de um cristal (ou quasicristal), líquidos e gases, o estado termodinâmico de um sólido amorfo pode ser descrito como um estado de não-equilíbrio, isto é, a energia livre G não se encontra em seu valor mínimo. Descrevemos esta situação para o vidro, que é um sólido amorfo típico.

Na Figura 1, o volume específico de um material está representado em função da temperatura [1,3]. Se um líquido é resfriado, ele se solidifica na temperatura T_m para formar uma estrutura cristalina (caminho $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ na Figura 1). Esta é uma transição de fase que é acompanhada por uma perda de calor (reação exotérmica). Em contraste, se um sólido é aquecido, ele se funde na temperatura T_m para se transformar em líquido, com calor sendo absorvido (reação endotérmica). Note que, neste último caso, T_m é o ponto de fusão, que é característico do tipo do material. Em outras palavras, enquanto o sólido cristalino representa um estado estável com a energia livre do sistema minimizada na faixa de temperatura abaixo de T_m , o estado estável de temperaturas acima de T_m é o líquido. Isto significa que, na Eq. (2.1), o valor de G do sistema é

minimizado quando se reduz a entalpia H em $T < T_m$, e também quando se aumenta a entropia (ou se aumenta a desordem) em $T > T_m$.

Figura 1 – Diferentes estados de um material representados por um diagrama de volume específico versus temperatura.

Na Figura 2, a energia livre está representada contra o arranjo atômico para os diferentes tipos de estados de um sistema, enquanto a Figura 3 mostra representações bidimensionais dos arranjos atômicos correspondentes. Quando um líquido é resfriado numa taxa acelerada, ele não se cristaliza na temperatura T_m , devido à sua viscosidade [1], e torna-se um líquido super-resfriado (caminhos $b \rightarrow k_1$ ou $b \rightarrow k_2$ na Figura 1). Mais adiante no resfriamento, a cristalização ocorre em T_c ($< T_m$) (caminho $a \rightarrow b \rightarrow e \rightarrow f \rightarrow d$ na Figura 1). A temperatura de cristalização T_c desloca-se para o lado de menores temperaturas quando a taxa de resfriamento é aumentada mais adiante. A cristalização do líquido super-resfriado está representada pela curva (c) na Figura 2, pelo movimento da direita (valor mínimo de G) para a esquerda (menor valor de G), superando-se, portanto, uma barreira de energia.

Figura 2 – Mudanças no estado de um material em resposta à variação de temperatura, mostradas num diagrama de energia livre versus arranjo atômico.

Se a taxa de resfriamento é ainda aumentada mais adiante, o líquido se solidifica em outra forma de estado sólido sem passar pelo estado super-resfriado (caminhos $a \rightarrow b \rightarrow k_1 \rightarrow I_1$ ou $a \rightarrow b \rightarrow k_2 \rightarrow I_2$ na Figura 1). Este estado de um sólido, que pode ser ilustrativamente chamado de “líquido congelado”, e que mantém uma estrutura desordenada, é chamado de vidro ou sólido amorfo ((b) na Figura 3). A temperatura na qual a rotação molecular e difusão atômica estão “congeladas” num líquido super-resfriado é chamada de temperatura de transição vítrea T_g . Se a taxa de resfriamento é extremamente alta, a temperatura de transição vítrea desloca-se o lado de maiores temperaturas, isto é, $T_{g1} \rightarrow T_{g2}$. É sensato, portanto, observar os sólidos amorfos, que se transformam de diversas maneiras dependendo das taxas de resfriamento, como “estados de não-equilíbrio”, termodinamicamente. A energia livre G do sistema do vidro (amorfo) é caracteristicamente deslocada do ponto de mínimo quando na temperatura T_g , como mostrado pela curva (d) na Figura 2.

Figura 3 – *Representação bidimensional dos diferentes estados de um material. Os círculos denotam átomos e as linhas ligações químicas.*

Em suma, do ponto de vista termodinâmico, um sólido amorfo é um estado de não-equilíbrio de um material que pode tomar uma variedade de diferentes estados macroscópicos dependendo do processo de preparação (veja a Tabela 1). Como a escala de tempo envolvida neste tipo de processo é muito longa, muito maior que aquela encontrada em condições normais de um laboratório, nota-se, conseqüentemente, que o estado macroscópico de um sólido amorfo muda muito lentamente. Além disso, a entropia é mantida num nível tão alto quanto nos líquidos, com a entalpia fixada num nível muito mais alto que o encontrado nos cristais.

Tabela 1 – *Diferentes estados dos materiais e seus respectivos estados termodinâmicos.*

Estado do Material	Estado Termodinâmico
Cristal	Estável
Quasicristal	Metaestável
Amorfo	Não-Equilíbrio
Líquido	Estável
Líquido super-resfriado	Metaestável
Gás	Estável

Estrutura da Rede Amorfa

Conforme a discussão acima, sólidos amorfos são materiais que apresentam um alto grau de desordem. Assim como os sólidos cristalinos, sólidos amorfos podem ser classificados em várias categorias, dependendo de suas propriedades. Os semicondutores amorfos, por exemplo, podem ser definidos como “sólidos amorfos possuindo propriedades de um semicondutor”.

A diferença fundamental entre um semicondutor cristalino e um semicondutor amorfo é a ausência da ordem de longo alcance (*long range order – LRO*) [4,5]. Um cristal idealizado é caracterizado pela disposição regular dos átomos ao longo da rede, apresentando ordem de curto e longo alcance [6]. A ordem de curto alcance (*short range order – SRO*) refere-se ao ordenamento regular de átomos na vizinhança imediata de um átomo considerado, ou seja, cada átomo tem o mesmo número de ligações e estas apresentam os mesmos comprimentos e ângulos de ligação. A ordem de longo alcance é associada à periodicidade ao longo da estrutura do material, ou seja, existe invariância translacional. Sob o ponto de vista teórico, o teorema de Bloch é uma consequência direta da periodicidade e descreve elétrons e buracos por funções de onda, as quais são estendidas no espaço com estados quânticos definidos pelo momento [6-8].

No caso dos semicondutores amorfos, a ausência de uma estrutura atômica ordenada origina a perda da invariância translacional (ou ordem de longo alcance), requerendo-se um tipo diferente de aproximação teórica [9]. Esta falta de regularidade da estrutura atômica ou desordem estrutural é devida às variações no comprimento e ângulo de ligação que influenciam as propriedades ópticas e eletrônicas do material. Não obstante, os semicondutores amorfos apresentam uma ordem de curto alcance nos primeiros átomos vizinhos, ou seja, a estrutural local permanece praticamente igual ao caso cristalino. Outro aspecto importante do semicondutor amorfo é a existência de defeitos de coordenação denominados ligações pendentes (*dangling bonds – DB*) [4,5]. A Figura 4 apresenta representações artísticas dos arranjos atômicos tipicamente encontrados em semicondutores cristalinos e amorfos.

Figura 4 – 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 tipos de estruturas: vacâncias e interstícios (semicondutor cristalino), e defeitos de coordenação ou dangling bonds (semicondutor amorfo).

A rede amorfa incorpora facilmente átomos de diferente coordenação ainda que em pequenas quantidades [4], resultando numa relativa facilidade de dopagem ou preparação sob a forma de ligas. Esta particularidade marcante possui importantes implicações em suas propriedades estruturais e opto-eletrônicas finais e, principalmente, na sua eventual utilização em dispositivos. Em função destas características peculiares, diferentes tipos de espécies têm sido extensivamente empregados na dopagem de semicondutores amorfos, mais especificamente o silício amorfo (α -Si), com o propósito de se obter novos materiais com uma ampla gama de aplicabilidade em eletrônica [10].

Estrutura Eletrônica

Nos semicondutores amorfos, a falta de ordem estrutural de longo alcance não permite que a estrutura eletrônica destes semicondutores seja descrita pela relação de dispersão $E-k$, mas sim através da distribuição de estados eletrônicos $N(E)$ [4,5]. A Figura 5 representa uma comparação entre a densidade de estados eletrônicos dos semicondutores intrínsecos cristalino e amorfo. A preservação da ordem de curto alcance resulta numa estrutura eletrônica do material amorfo similar ao equivalente

cristalino. Observa-se que as bordas abruptas nas bandas de energia do cristal são substituídas, no semiconductor amorfo, por caudas de estados localizados dentro do *gap*, as quais têm origem nas variações de comprimento e ângulo das ligações. Estados eletrônicos profundos dentro do *gap* surgem devido aos defeitos de coordenação, as ligações pendentes [4,5].

Figura 5 – Esquema da distribuição da densidade de estados (density of states – DOS) de semicondutores cristalino (linhas pontilhadas) e amorfo (linhas cheias). Observa-se que a diferença principal entre estes semicondutores é a presença de estados localizados no semiconductor amorfo (caudas das bandas e estados profundos), sendo que as bordas de mobilidade de valência e condução E_V e E_C , respectivamente, separam os estados estendidos dos estados localizados.

Os semicondutores (e isolantes) cristalinos possuem um *gap* que separa os estados de valência ocupados dos estados de condução vazios ($T = 0$ K). No entanto, nos semicondutores amorfos, devido à presença de estados localizados, a idéia de *gap* teve de ser revista [4,11] (usualmente se fala de *gap* óptico definindo-o a partir da

probabilidade de transições de natureza óptica). Por isso é comum dizer que os semicondutores amorfos possuem um *pseudo-gap*.

Sintetizando, os três principais aspectos dos semicondutores amorfos são: a presença de ordem de curto alcance, a ausência de invariância translacional e a existência de ligações pendentes. Além disto, a desordem estrutural influencia as propriedades eletrônicas alargando a distribuição de estados eletrônicos, formando estados localizados de cauda, o que reduz significativamente a mobilidade dos portadores e provoca a quebra da conservação do momento nas transições eletrônicas.

Estabilidade Térmica e Estrutural

Conforme já dito, um sólido amorfo é uma substância em não-equilíbrio que toma diferentes estados macroscópicos, dependendo do tipo de processo de preparação que foi utilizado. Assim como mostrado na Figura 2 (curva **(d)**), a energia livre G do sistema não apresenta um valor mínimo. Por esta razão, uma perturbação externa, tal como a realização de tratamentos térmicos, por exemplo, irá induzir mudanças estruturais nos níveis macro- ou microscópicos para aumentar ou diminuir a energia livre do sistema, reversivelmente ou irreversivelmente. Esta é uma característica fundamental dos semicondutores amorfos, levando-se em conta sua natureza de sólido em não-equilíbrio, e está diretamente relacionada à estabilidade estrutural do ponto de vista de aplicações.

Focalizando-se nossa atenção para a curva **(d)** da Figura 2, conforme mostra a Figura 6, podemos notar que a transição do estado amorfo **(a)** para o estado cristalino **(c)** ao longo da curva de energia livre é uma transição de fase que envolve um processo de cristalização, que é uma mudança estrutural macroscópica, e está relacionada com as propriedades fundamentais dos semicondutores amorfos. O fenômeno da cristalização não tem somente grande interesse do ponto de vista das aplicações, mas também possui um grande interesse acadêmico.

Figura 6 – Ilustração das mudanças na energia livre em sólidos amorfos decorrentes de tratamentos térmicos, onde a transição (a) → (c) representa o processo de cristalização (fenômeno macroscópico).

Por exemplo, tratando-se de filmes de silício amorfo (*a*-Si), quando a temperatura de tratamento excede um determinado valor, eles começam a cristalizar em silício cristalino (*c*-Si). Ao contrário de materiais vítreos preparados por resfriado rápido na fase líquida, os conceitos de fase líquida super-resfriada e de transição vítrea não são claramente definidos na rede aleatória do Si. Além disso, a temperatura de cristalização é consideravelmente afetada pela natureza do material do substrato, pela presença de impurezas, pelo grau de aderência filme-substrato, pela temperatura do substrato no momento da preparação, pela espessura dos filmes, e por outros vários fatores. Em termos termodinâmicos, o processo de cristalização é afetado de forma significativa não somente pela energia livre do bulk (volume), mas também pelas energias livres da superfície e/ou interfaciais [2].

Já que o objetivo do presente trabalho reside no estudo de mecanismos de cristalização, discutiremos em detalhe na próxima seção os principais aspectos do tema de cristalização induzida por espécies metálicas (*Metal-induced Crystallization – MIC*), mostrando alguns dos principais resultados e modelos existentes na literatura sobre a cristalização induzida por níquel em filmes de *a*-Si.

2.2 Cristalização Induzida por Espécies Metálicas

Metal-induced Crystallization - MIC

Já há mais de três décadas sabe-se que filmes de silício amorfo (*a*-Si) e de germânio amorfo (*a*-Ge) cristalizam a baixas temperaturas quando colocados em contato com metais como Al, Au, Ag, etc [12-14]. Curiosamente, tais temperaturas de cristalização, tipicamente entre 100 °C e 250 °C, são bem inferiores às correspondentes, tanto ao ponto eutético quanto ao de cristalização térmica destes filmes. Desde então, o assunto tem atraído a atenção de pesquisadores e tecnólogos não somente pelo desafio científico da compreensão dos mecanismos microscópicos que levam à *MIC*, mas, principalmente, pelas possíveis aplicações do fenômeno. Diga-se de passagem, a *MIC* do *a*-Ge [15] e do *a*-Si [16] já vem sendo investigada como processo alternativo para a fabricação de dispositivos (micro-) eletrônicos depositados sobre substratos incompatíveis com altas temperaturas, por exemplo. Atualmente, acredita-se que a *MIC* de filmes de *a*-Si e de *a*-Ge tem início a partir da nucleação de átomos de Si (ou de Ge) ao redor de “sementes” de cristalização. Este processo de nucleação produz cristalitos (nano- ou micro-cristais) cujo tamanho final depende de vários detalhes experimentais tais como: concentração de espécies atômicas; condições de tratamento térmico (temperatura, atmosfera, duração, etc.); presença de contaminantes (não-) intencionais; natureza e temperatura do substrato; espessura das camadas (no caso de estruturas do tipo multicamadas); etc. Argumenta-se que este processo tenha origem a partir da diferença de energia livre existente entre as fases amorfa e cristalina [17] que, aliada à tensão superficial presente, determina o tamanho e distribuição dos cristalitos. Contudo, os mecanismos microscópicos da *MIC* em filmes de *a*-Si e *a*-Ge a baixas temperaturas ainda não estão totalmente esclarecidos. Até o momento, a grande maioria dos estudos sobre cristalização induzida por espécies metálicas foi realizada em estruturas do tipo multicamadas, onde se alternam sucessivamente camadas metálicas e semicondutoras de espessura variável. A investigação da influência da espessura destas camadas metálicas e das interfaces metal–semicondutor tem apresentado algumas informações importantes. Jin *et al.* [18], por exemplo, argumentam que a cristalização de filmes de *a*-Si induzida por superfícies de níquel é uma reação que ocorre na fase sólida e que o níquel atua como um meio para a nucleação e crescimento da fase cristalina do Si. O foco deste estudo, assim como o de outros, é a análise da interface Si–Ni e têm, como conclusão principal, que a difusão de átomos do semicondutor no metal (ou vice-versa) é o mecanismo microscópico fundamental que leva à cristalização. O que dá origem a esta

difusão de espécies, no entanto, permanece ainda inconclusivo e baseado em especulações diversas, onde se argumenta que o desenvolvimento do Si cristalino esteja associado com a presença de precipitado de NiSi₂ [19].

Com o intuito de estudar os mecanismos microscópicos que provocam a cristalização à baixa temperatura do *a*-Si, inserimos de forma homogênea e controlada átomos de metal na rede amorfa [20]. A Tabela 2 mostra os principais resultados e modelos existentes, e compara a abordagem por nós adotada com a que se encontra na literatura.

TABELA 2 - Resumo dos principais trabalhos científicos na área de MIC do sistema SiNi.

Trabalho	Tipo de Estrutura/Tratamento	Conclusões
"Low-Temperature Crystallization of Hydrogenated Amorphous Silicon Induced by Nickel Silicide Formation" [21]	Camadas de Ni (550 Å)/ <i>a</i> -Si:H (4200 Å)/silica, depositadas por <i>rf glow discharge</i> , com tratamento térmico até 600 °C numa taxa de 2K/min	<p>A cristalização foi provocada pela difusão do Ni da camada de NiSi₂ para o filme de <i>a</i>-Si:H, e foi observada durante um aumento na resistência elétrica, devido à difusão, na faixa de 480-510 °C</p>
"Silicide formation and silicide-mediated crystallization of nickel-implanted amorphous silicon thin films" [22]	Camadas de <i>a</i> -Si (95 nm)/ <i>c</i> -Si (substrato)/SiO ₂ (100nm) depositadas por CVD + implantação iônica de Ni (~ 10 ¹⁵ ions/cm ²) no <i>a</i> -Si, com tratamento térmico a 400 °C/3 h em atmosfera de Ar	<p>Observou-se a formação de precipitado de NiSi₂, em seguida a nucleação do Si no NiSi₂ e posteriormente a migração do precipitado de NiSi₂ pelo filme fino de <i>a</i>-Si, deixando um rastro de <i>c</i>-Si.</p>
"Nickel induced crystallization of amorphous silicon thin films" [18]	Camadas de Ni (5-10 nm)/ <i>a</i> -Si (70 nm-1 µm), depositadas por CVD, com tratamento térmico a 500 °C/1-90h em atmosfera de N ₂	<p>No início do tratamento térmico, o Ni rapidamente reage com o <i>a</i>-Si, formando-se uma camada de NiSi₂, posteriormente observa-se a quebra desta camada em pequenos nódulos, e a seguir o transporte dos nódulos para o filme de <i>a</i>-Si.. A nucleação (auxiliada pela pequena diferença na rede do NiSi₂ e do <i>c</i>-Si) e crescimento de pequenos grãos de <i>c</i>-Si então tomam lugar aleatoriamente ao longo da interface entre o NiSi₂ e o <i>a</i>-Si subjacente.</p>

<p><i>"Polycrystalline silicon prepared by metal induced crystallization"</i> [23]</p>	<p>Camadas de <i>a</i>-Si:H (50 nm)/vidro, depositadas por CVD + partículas de Ni no <i>a</i>-Si:H, depositadas por <i>rf sputtering</i>, com tratamento térmico a 550 °C/90 s + 700 °C/- 10 s + resfriamento a 450 °C/ 60 s, onde os dois últimos processos foram repetidos 10 vezes</p>	<p>A cristalização ocorreu lateralmente dos núcleos de NiSi₂ até que cristaltos vizinhos coalesceram e formaram vizinhanças de grãos distintos.</p>
<p><i>"Spontaneous nickel monosilicide nanowire formation by metal induced growth"</i> [24]</p>	<p>Camadas de <i>c</i>-Si (substrato)/SiO₂ (150-300nm), depositada por CVD/Ni (20-160nm), depositada por evaporação térmica + nanopartículas de Si, depositadas por <i>dc magnetron sputtering</i> em atmosfera de H₂/Ar de 60-180 min., com aquecimento a 575 °C por 60 min.</p>	<p>Formação de nanofios (cristalinos) de NiSi, por difusão controlada dos átomos de Ni durante o processo de <i>sputtering</i>, vistos por SEM.</p>
<p><i>"Study of low-temperature crystallization of amorphous Si films obtained using ferritin with Ni nanoparticles"</i> [25]</p>	<p>Biomolécula com "caroço" de Ni (7 nm)/<i>a</i>-Si (50 nm)/vidro, com tratamento térmico a 110 °C/40 min em atmosfera de ozônio + 550 °C/25h em atmosfera de N₂</p>	<p>Cristalização mediada por precipitado de NiSi₂</p>
<p><i>"Metal-induced nanocrystalline structures in Ni-containing amorphous silicon thin films"</i> [26]</p>	<p>Filmes finos com espessura de 2 μm, depositados por <i>rf sputtering</i> de alvo de Si + Ni em substratos de <i>c</i>-Si, <i>c</i>-Ge, quartzo e vidro, em atmosfera de argônio, com tratamento térmico a 100 °C/15 min de 200-800 °C</p>	<p>Estudo dos mecanismos de cristalização por Espectroscopia <i>Raman</i> em filmes finos de <i>a</i>-Si, dopados com quantidades crescentes de Ni e depositados em diferentes tipos de substratos.</p>

2.3 Tratamentos Térmicos & Estrutura Atômica

A fim de se investigar em detalhe a cristalização dos filmes de *a*-Si dopados com Ni, possuindo diferentes espessuras e depositados em diversos tipos de substratos, todas as amostras deste trabalho foram tratadas termicamente e caracterizadas sistematicamente. Vários são os processos que ocorrem na estrutura dos filmes de *a*-Si em função dos tratamentos térmicos que influenciam no processo de cristalização, especialmente a altas temperaturas, tais como difusão atômica e algum rearranjo estrutural [1,26]. No

regime de altas temperaturas, o tratamento térmico promove a formação e a coalescência de ilhas cristalinas e/ou induz a formação de silicetos de níquel [22,27]. Neste último caso, o composto preferencialmente formado é o NiSi_2 , que foi detectado por medidas de espectroscopia *Raman*, conforme mostraremos nos Capítulos posteriores, e que possui um papel fundamental no processo de cristalização dos filmes de *a*-Si dopados com Ni [19].

O estudo da influência dos tratamentos térmicos sobre as propriedades estruturais de filmes de *a*-Si dopados com Ni, depositados em substratos de *c*-Si, *c*-Ge, quartzo cristalino e vidro, e possuindo diversas espessuras foi o tema principal deste trabalho, e será apresentado e discutido em detalhe ao longo dos próximos Capítulos.

Referências

- [1] K. A. Tanaka, E. Maruyama, T. Shimada, e H. Okamoto, em *Amorphous Silicon* (Wiley, Chichester UK, 1999).
- [2] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias e J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984).
- [3] A. E. Owen, em *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors*, (Academic Press, London and New York, 1973).
- [4] R. A. Street, em *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, 1991).
- [5] R. Zallen, em *The Physics of Amorphous Solids* (John Willey & Sons, 1983).
- [6] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, em *Solid State Physics* (Ed. Dorothy Garbose Crane, 1976).
- [7] M. Madelung, em *Introduction to Solid State Physics* (Springer, 1978).
- [8] M. S. Tyagi, em *Semiconductor Materials and Devices* (Ed. John Wiley & Sons, 1991).
- [9] G. A. N. Connell e R. J. Temkin, *Phys. Rev. B* **12**, 5323 (1974).
- [10] S. Y. Yoon, K. H. Kim, C. O. Kim, J. Y. Oh, e J. Jang, *J. Appl. Phys.* **82**, 5865 (1997).
- [11] D. Weaire, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1541 (1971).
- [12] F. Oki, Y. Ogawa, e Y. Fujiki, *J. J. Appl. Phys.* **8**, 1056 (1969).
- [13] S. R. Herd, P. Chaudhari e M. H. Brodsky, *J. Non-Cryst. Solids* **7**, 309 (1972).
- [14] T. J. Konno e R. Sinclair, *Philos. Mag. B* **66**, 749 (1992).
- [15] V. Subramanian e K.C. Saraswat, *IEEE Trans. Electron. Devices* **45**, 1934 (1998).
- [16] T. Ito, H. Fukushima, e M. Yamaguchi, *J. J. Appl. Phys.* **42**, 1526 (2003).
- [17] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3841 (1932).
- [18] Z. Jin, G.A. Bhat, M. Yeung, H.S. Kwong, e M. Wong, *J. Appl. Phys.* **84**, 194 (1998).
- [19] E. A. Gulians e W.A. Anderson, *J. Appl. Phys.* **89**, 4648 (2001).
- [20] A. R. Zanatta e I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.* **97**, 094914 (2005).
- [21] Y. Kawazu, H. Kudo, S. Onari, e T. Arai, *J. J. Appl. Phys.* **29**, 2698 (1990).
- [22] C. Hayzelden e J. L. Batstone, *J. Appl. Phys.* **73**, 8279 (1993).
- [23] J. H Choi, D. Y. Kim, S. S. Kim, S. J. Park, e J. Jang, *Thin Sol. Films* **440**, 1 (2003).
- [24] J. Kim e W. A. Anderson, *Thin Sol. Films* **483**, 60 (2005).

- [25] H. Kiriura, Y. Uraoka, T. Fuyuki, M. Okuda, e I. Yamashita, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 262106 (2005).
- [26] F. A. Ferri, A. R. Zanatta, e I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.* **100**, 094311 (2006).
- [27] C. Hayzelden, J. L. Batstone, e R. C. Cammarata, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 225 (1992).

Capítulo 3 – Técnicas Experimentais

3.1 Preparação de Filmes Finos

Formação de Filmes Finos

Várias são as técnicas pelas quais filmes finos (espessura $\approx \mu\text{m}$) podem ser obtidos. Vários e de grande complexidade são, também, os fenômenos físico-químicos envolvidos durante a deposição destes chamados filmes finos. Dentre as técnicas de maior importância, estão aquelas assistidas por plasma (*sputtering* e *glow discharge*, por exemplo). Grosso modo, plasma é uma coleção de partículas neutras e carregadas resultantes da ionização parcial de átomos e moléculas de um gás, geralmente por meio da aplicação de um campo elétrico externo. Para os casos de interesse em deposição de filmes finos, o grau de ionização do plasma é tipicamente da ordem de 10^{-4} , de forma que é composto, em sua maior parte, por partículas neutras [1,2]. Densidades típicas são da ordem de 10^9 – 10^{12} espécies/cm³ e, as partículas costumam apresentar distribuições de energia do tipo não-maxwelliana, com energias entre 2 e 10 eV (correspondendo a elétrons com temperaturas entre 10^4 – 10^5 K).

Especificamente relacionado ao processo de deposição, as espécies advindas do plasma podem ser “adsorvidas” na superfície do substrato e então evaporar, migrar ou colidir e, eventualmente, combinar para a formação de núcleos ou aglomerados de partículas, num fenômeno denominado de nucleação (processos **1**, **2** e **3**, Figura 1). A formação e/ou o crescimento dos vários núcleos resulta do contato entre os vizinhos mais próximos dando origem à formação de “ilhas” de material (processos **4** e **5**, Figura 1). E, por fim, as regiões ainda não preenchidas pelo material depositado (compostas por canais e/ou buracos superficiais) vão, pouco a pouco, desaparecendo através de processos de nucleação secundária dando origem ao filme fino (processos **6** e **7**, Figura 1). Note-se que esta é uma visão bastante simplificada do processo de deposição de filmes finos e que, na realidade, outros tantos fenômenos devem estar ocorrendo simultaneamente. Note-se também que, tanto a técnica quanto as condições de deposição são essenciais para o resultado final. Em outras palavras, dependendo da energia imposta às partículas, da temperatura e superfície do substrato e, dos tempos envolvidos nas reações, cada filme fino terá suas características próprias.

Figura 1 – Representação esquemática de alguns dos principais fenômenos que podem ocorrer durante a deposição de um filme fino. Em 1 ocorre a chegada das partículas ao substrato (dependendo das condições impostas ao plasma: átomos neutros, espécies carregadas, aglomerados de espécies, etc.); em 2 tais partículas procuram se “acomodar” na superfície do substrato (da forma energeticamente mais favorável); em 3 as espécies depositadas ainda migram sobre a superfície do substrato, podendo sofrer colisões e formar agrupamentos de partículas dando origem às chamadas ilhas de nucleação (4); em 5, mais e mais partículas vão se aglomerando ao redor das ilhas de nucleação e coalescendo entre si; em 6, apesar do processo de coalescência entre as ilhas, ainda restam regiões sem material depositado (regiões energeticamente desfavoráveis e/ou de muito baixa mobilidade superficial) e, finalmente, em 7 toda a superfície do substrato está recoberta pelo filme (continuidade).

Métodos e Condições de Deposição de Filmes Finos

Com respeito à tecnologia de filmes finos aplica-se perfeitamente o conceito de que “o material é o processo”. Em outras palavras, tanto a estrutura quanto a qualidade optoeletrônica estão determinadas exclusivamente pelo método e condições de deposição adotados. Lembre-se que estas variáveis são responsáveis pelo mecanismo de crescimento em si (energia fornecida às espécies, temperatura e condições do substrato, determinando a mobilidade superficial das partículas precursoras do filme em crescimento; tempos característicos envolvidos nos processos de migração, colisão,

nucleação e coalescência; etc.). Dentro deste contexto destacam-se dois grandes grupos: os chamados de métodos por vaporização física PVD (*physical vapor deposition*) e aqueles por vaporização química CVD (*chemical vapor deposition*). Tais denominações dizem respeito à forma pela qual as espécies precursoras reagem (em sua maioria) para a formação do filme fino: se envolvendo processos energéticos ou físicos (PVD) ou, se sujeitos a fenômenos menos energéticos à base de reações químicas (CVD). Convém mencionar, no entanto, que os processos de PVD e de CVD podem apresentar características muito semelhantes, dependendo das condições impostas à deposição (pressão total e composição relativa dos gases durante a deposição, potência aplicada ou energia entregue ao processo, polarização dos substratos, etc.). Na Figura 2 tem-se uma representação esquemática e simplificada de um sistema de PVD (*rf sputtering*) e de CVD (*rf glow discharge*).

Figura 2 – Diagramas esquemáticos e simplificados dos sistemas de CVD (A) e PVD (B). Em A tem-se representado um sistema de *rf glow discharge* (a denominação *rf* resulta da utilização de uma fonte de rádio frequência para fornecer energia durante o processo de deposição). Em B tem-se representado um sistema de *rf sputtering*.

Apesar das diferenças envolvendo os fenômenos microscópicos de crescimento dos filmes, tanto CVD quanto PVD apresentam algumas semelhanças: ambos são realizados sob vácuo e com um fluxo dinâmico de gases (geralmente as espécies precursoras do filme a ser formado) e, o processo de deposição é sustentado, energeticamente, através

da aplicação de campos elétricos externos (na Figura 2, pela aplicação de um potencial *ac* podendo, no entanto, serem utilizadas fontes do tipo *dc*).

No processo de *glow discharge* o filme é formado, predominantemente, pela dissociação das moléculas de gás empregadas. Já no processo de *sputtering*, as espécies precursoras do filme são, em sua grande maioria, advindas de um alvo sólido (alvos cristalinos das espécies desejadas). O gás Ar é largamente empregado nos processos de *sputtering*, tendo como função principal arrancar partículas do alvo sólido, onde 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 3) [1,3]. Uma vez removidas, as partículas do alvo são projetadas em todas as direções da câmara de vácuo. Uma porção destas partículas chega ao substrato e dá origem ao filme.

Figura 3 - 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.

A obtenção de materiais compostos (dopados e/ou sob a forma de ligas) faz-se por meio da introdução dos gases desejados durante as deposições nos casos de CVD e, por meio de *sputtering* de alvos combinados (técnica denominada *co-sputtering*), onde a superfície do alvo é parcialmente recoberta com pequenos pedaços do elemento desejado, enquanto todos os demais parâmetros de deposição permanecem constantes, 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 :

$$\frac{[dopante]}{[alvo]} \cong \frac{A_{dopante} Y_{dopante}}{A_{alvo} Y_{alvo}} \quad (3.1)$$

3.2 Técnica de Micro-análise e Microscopia Eletrônica de Varredura

Concentração de Dopantes e Análise Morfológica

O princípio básico de funcionamento é o mesmo para as técnicas de micro-análise (ou espectroscopia de raios-X separados em energia, *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* – *EDS*) e de microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy* – *SEM*). Em ambas as técnicas, a amostra é irradiada por um feixe eletrônico de alta energia (5 a 30 keV) finamente focalizado. A interação do feixe de elétrons com a amostra causa a liberação de elétrons secundários, raios-X característicos dos elementos químicos presentes na amostra e vários outros tipos de radiação [4,5].

No caso do *SEM*, o objeto de análise são os elétrons secundários, sendo que a magnificação da imagem é obtida simplesmente pela relação entre a área da tela do osciloscópio e a área varrida sobre a amostra. A gama de aumentos vai de 15 a 100.000 vezes ou mais. Na técnica de *EDS*, o espectro de raios-X emitidos pela amostra é analisado [5].

Quando a amostra é submetida ao feixe eletrônico do *SEM*, elétrons são ejetados dos átomos que compreendem a amostra, criando-se vacâncias que são ocupadas por elétrons inicialmente em níveis mais energéticos. Em consequência, raios-X são emitidos para balancear a diferença de energia entre os dois elétrons (Figura 4).

Figura 4 – 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).

O detector de raios-X de um equipamento de *EDS* mede o número de raios-X emitidos pela correspondente energia. A energia do raio-X é característica do elemento do qual foi emitido. Um espectro da energia versus contagens relativas dos raios-X detectados é obtido e pode ser utilizado para estudos qualitativos e quantitativos dos elementos presentes na amostra estudada. Usualmente, a resolução espacial de um equipamento de *EDS* é de $\sim 1 \mu\text{m}$, com uma sensibilidade da ordem de 10^{-12} g , em um volume de aproximadamente $10 \mu\text{m}^3$.

3.3 Técnica de Perfilometria

Medidas da Espessura dos Filmes

Uma técnica padrão de medição de perfis de filmes finos é o uso de instrumentos providos de uma agulha com ponta diamantada (perfilômetros) capazes de se mover sob acionamento eletrônico sobre a superfície destes filmes. Ao varrer a superfície do material, a agulha sofre deslocamentos verticais causados pelas irregularidades superficiais, gerando sinais elétricos proporcionais aos deslocamentos sofridos. Nas deposições de todos os filmes de silício amorfo (*a*-Si) estudados no presente trabalho foi usado um clipe que cobria parcialmente os diferentes tipos de substratos, evitando assim as deposições nestas regiões. Este procedimento era necessário, pois as medições de espessura de filmes finos com estes instrumentos exigem a presença de um degrau [6].

3.4 Tratamentos Térmicos

Influência sobre a Estrutura Atômica

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. 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 em um forno, na faixa de temperatura de 200 a 1000 °C, em intervalos cumulativos de 100 °C, com duração de 15 minutos cada;
3. Com o propósito de realizar tratamentos térmicos reproduzíveis, e minimizar os efeitos de contaminação externa, os tratamentos foram realizados sob uma atmosfera controlada de Ar.

Vale notar que, eventualmente, dependendo do filme e das características do tratamento térmico, pode haver cristalização parcial (ou total) da amostra [7].

Após cada tratamento os filmes foram analisados segundo diferentes técnicas experimentais. A técnica de espectroscopia *Raman* foi empregada para verificar eventuais alterações na estrutura atômica dos filmes. As propriedades ópticas foram verificadas mediante espectroscopia de transmissão. Informações complementares relativas à coordenação dos átomos presentes nas amostras foram obtidas pela técnica de *EXAFS* (ver Apêndice B). Além destas, aspectos morfológicos foram obtidos através da utilização de técnicas microscópicas, que foram *SEM* e *AFM* (para esta última, ver Apêndice B).

Os principais resultados obtidos serão apresentados e discutidos em detalhe nos capítulos seguintes.

3.5 Espectroscopia *Raman*

Aspectos Formais da Espectroscopia Raman

Espectros *Raman* são adquiridos iluminando-se uma amostra com radiação monocromática (ultravioleta, visível ou infravermelha) potente, usualmente obtida a partir de lasers. Tanto o comprimento de onda da radiação empregada, quanto a geometria da montagem experimental (laser–amostra–espectrômetro), determinam as características da medida. Na maioria das vezes, as intensidades de espalhamento *Raman* são ordens de grandeza (10^5 – 10^7) menos intensas que a radiação incidente, fazendo com que sua detecção seja extremamente sensível, especialmente se comparada a outras técnicas espectroscópicas, tais como a espectroscopia de infravermelho, por exemplo [4].

A Figura 5 ilustra o espectro *Raman* obtido pela iluminação de uma amostra de tetracloreto de carbono (CCl_4) com um feixe de laser de argônio, com comprimento de onda de 488 nm (ou 20492 cm^{-1}). A radiação espalhada apresenta três tipos diferentes: *Stokes*, *anti-Stokes*, e *Rayleigh*. Este último, cujo comprimento de onda coincide exatamente com o da fonte de excitação laser, é significativamente mais intenso que os outros dois tipos.

Figura 5 – Espectro Raman do CCl_4 excitado com $\lambda_0 = 488 \text{ nm}$ ($\nu_0 = 20492 \text{ cm}^{-1}$). Os índices sobre os picos correspondem ao deslocamento Raman, $\Delta\nu = (\nu_s - \nu_0) \text{ cm}^{-1}$.

Como é usual em espectroscopia *Raman*, a abscissa da Figura 5 indica o deslocamento *Raman* $\Delta\nu$, o qual é definido como a diferença nos números de onda (em cm^{-1}) entre a radiação espalhada (ν_s) e a incidente (ν_0). Note que os picos *Raman* são encontrados em ambos os lados do espalhamento *Rayleigh*, e que o seu respectivo padrão de deslocamentos é idêntico. Isto é, as linhas *Stokes* e *anti-Stokes* são encontradas em números de onda simétricos em relação ao pico *Rayleigh*. Usualmente, as contribuições *anti-Stokes* são menos intensas que as linhas *Stokes* correspondentes. Por esta razão, apenas a fração *Stokes* do espectro é geralmente considerada. É importante notar ainda, que a magnitude dos deslocamentos *Raman* é independente do comprimento de onda de excitação. Portanto, padrões de deslocamentos idênticos aos mostrados na Figura 5 poderiam ser observados independentemente da fonte excitação: laser de Kr (647.0 nm), laser de HeNe (632.8 nm), laser Nd:YAG (1064.0 nm), etc.

Mecanismos de Espalhamento Raman e Rayleigh

Em espectroscopia *Raman* convencional, usualmente utiliza-se como fonte de excitação um comprimento de onda bem diferente dos picos de absorção da amostra. O diagrama de níveis de energia na Figura 6 apresenta esquematicamente os processos de espalhamento *Raman* e *Rayleigh*.

Figura 6 – Representação esquemática do diagrama de níveis de energia de uma molécula, mostrando os processos de espalhamento Rayleigh e Raman.

A seta em negrito mais a esquerda mostra a mudança de energia na molécula quando ela interage com um fóton da fonte. O aumento em energia é igual à energia do fóton $h\nu$. É importante notar que o processo mostrado não é quantizado; portanto, dependendo da frequência (ou energia) da radiação incidente, a energia da molécula pode assumir qualquer “nível energético virtual”, entre o estado fundamental e o primeiro estado eletrônico excitado mostrado na parte superior do diagrama. A segunda e mais estreita linha ilustra o tipo de transição que poderia ocorrer se a molécula excitada estivesse no primeiro nível vibracional do estado eletrônico fundamental. À temperatura ambiente, a fração de moléculas neste estado é pequena. Deste modo, como é indicada pela largura das setas, a probabilidade deste processo ocorrer é muito pequena. O grupo de setas intermediárias representa as mudanças que produzem o espalhamento Rayleigh. Novamente a mudança mais provável é mostrada pela seta mais larga. Note que nenhuma energia é perdida no espalhamento Rayleigh. Como consequência, as colisões entre o fóton e a molécula são chamadas elásticas.

Finalmente, as mudanças na energia que produzem espalhamento *Stokes* e anti-*Stokes* são apresentadas à direita. As duas diferem da radiação *Rayleigh* por frequências correspondentes a $\pm \Delta E$, da energia do primeiro nível vibracional do estado fundamental.

Note também que as populações relativas dos dois estados de energia mais energéticos são tais que a emissão *Stokes* é mais provável que a anti-*Stokes*. Além disto, o espalhamento *Rayleigh* apresenta uma probabilidade consideravelmente maior de ocorrer que o *Raman* porque o evento mais provável é a transferência de energia para as moléculas no estado fundamental e re-emissão pelo retorno destas ao estado fundamental. Finalmente, deve ser notado que a razão entre as intensidades anti-*Stokes* e *Stokes* deve aumentar com a temperatura porque uma fração grande das moléculas estará no primeiro estado vibracional excitado sob estas circunstâncias.

Instrumentação

Como em toda técnica espectroscópica, a instrumentação para medidas *Raman* consiste de três elementos: uma fonte de excitação (um laser, por exemplo), o sistema a ser investigado (a amostra propriamente dita), e espectrômetro óptico (monocromador + detector). As características específicas de cada um destes três elementos dependem exclusivamente do tipo de informação pretendida e da intensidade do sinal. As fontes de excitação usadas em espectrometria *Raman* moderna são quase sempre lasers em função de seu bem definido comprimento de onda, estabilidade e intensidade suficiente para se obter relações sinal-ruído razoáveis. Dentre os mais comumente utilizados estão os lasers de: argônio (488.0 e 514.5 nm), criptônio (530.9 e 647.1 nm), hélio-neônio (632.8 nm), de semiconductor (vários comprimentos de onda), e Nd:YAG (1064.0 e 532.0 nm). Dada a variação da intensidade de espalhamento *Raman* com a quarta potência da frequência [4], fontes de radiação azul e verde (lasers de Ar e Kr) apresentam certas vantagens no estudo de compostos inorgânicos, por exemplo. Fontes de radiação laser operando no vermelho ou no infravermelho, no entanto, são indicadas ao estudo de sistemas (foto-) sensíveis e/ou com alta fluorescência. A Figura 7, por exemplo, ilustra o espectro *Raman* de uma amostra de antraceno obtido a partir de lasers de Ar (514.5 nm) e Nd:YAG (1064.0 nm). Conforme indica a Figura, verifica-se praticamente apenas fluorescência quando o laser de Ar é utilizado.

Figura 7 – Espectros de uma amostra de antraceno. Curva A: espectro Raman convencional a partir de fótons com 514.5 nm. Curva B: espectro Raman por transformada de Fourier com excitação em 1064.0 nm.

Por fim, vale ressaltar que, ao longo dos últimos anos, inúmeras melhorias têm sido praticadas na área de espectroscopia *Raman* [8]. Dentre as mais surpreendentes merecem destaque: a utilização de detectores múltiplos (*diode arrays* e detectores *CCD* - *Charge Coupled Device*), sistemas baseados na utilização de microscópios ópticos (*micro-Raman*) e de fibras ópticas, sistemas para a realização de imagens *Raman*, sistemas por transformada de Fourier, processamentos especiais sobre as amostras (*SERS* - *Surface Enhanced Raman Scattering*), sistemas baseados em microscopia de campo próximo (*NSOM* - *Near-field Scanning Optical Microscopy*), etc.

Espectroscopia Raman no Estudo da Cristalização

Tradicionalmente, para a investigação de cristalitos (estruturas cristalinas com dimensões na faixa de μm ou sub- μm), tem se utilizado medidas de difração de raios-X (*XRD*) [9] e de microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*) [10]. Mais recentemente, a espectroscopia *Raman* tem demonstrado ser um conveniente método para este tipo de estudo. Grosso modo, o sinal do espalhamento *Raman* indica a simetria de um cristal perfeito [8]. Quando efeitos de desordem estão presentes, não podemos aplicar as regras de seleção de fônons e as linhas *Raman* são alargadas e suas frequências costumam ser

ligeiramente menores do que no caso cristalino [11]. Portanto, através da análise detalhada de um espectro *Raman*, pode-se obter o grau de cristalização assim como uma boa estimativa do tamanho típico dos cristalitos. A espectroscopia *Raman* também tem se mostrado ser muito eficiente na investigação de stress existente em estruturas cristalinas [12,13].

A título de exemplo, a Figura 8 ilustra espectros *Raman* típicos de um filme de *a*-Si, tratado termicamente a diferentes temperaturas. Nesta figura está indicada a temperatura de tratamento térmico (T_A). O filme que não passou pelo tratamento (AD) é o único que exhibe exclusivamente um sinal *Raman* sem traços característicos e relativamente largo em $\sim 475 \text{ cm}^{-1}$, indicando claramente seu caráter amorfo [14]. Os filmes tratados a 600 e a 1000 °C, ao contrário, exibiram um sinal *Raman* bem definido em aproximadamente 525 cm^{-1} , revelando a existência de cristalitos de Si [15,16].

Figura 8 – Espectros *Raman* de filmes finos de *a*-Si segundo diferentes temperaturas de tratamento térmico. Espectros de um filme sem tratamento (AD) e de um wafer de silício cristalino (c-Si) também estão indicados para fins comparativos. Conforme vemos na figura, tanto a posição quanto o formato dos espectros *Raman* são modificados à medida que T_A é aumentada, indicando diferentes estágios de cristalização: quanto maior a temperatura de tratamento, mais os espectros se aproximam do caso cristalino. Os espectros foram verticalmente deslocados para fins comparativos.

Podemos deconvoluir espectros *Raman*, tais como os mostrados na Figura acima por meio de funções *Gaussianas* do tipo:

$$f(\omega) = y_0 + \frac{A}{\Delta\omega\sqrt{\pi/2}} e^{-2\left(\frac{\omega-\omega_c}{\Delta\omega}\right)^2} \quad (3.2)$$

onde y_0 corresponde à menor intensidade de espalhamento *Raman* (background), A indica a área compreendida sob a curva, $\Delta\omega$ é a largura à meia altura (*Full Width at Half Maximum - FWHM*), e ω_c é o centro da curva *Gaussiana*. Além de permitir uma investigação quantitativa dos diferentes estágios de cristalização, a análise dos valores de A , $\Delta\omega$ e ω_c permite estabelecer qual a fração cristalina de cada filme, qual a dimensão típica dos cristалitos formados, eventual presença de stress no filme, etc [16-18]. Nas análises feitas no presente trabalho, por exemplo, consideramos um número máximo de três *Gaussianas* correspondendo, respectivamente, às seguintes situações: contribuição amorfa (em $\sim 475 \text{ cm}^{-1}$), a cristалitos de Si (em $\sim 525 \text{ cm}^{-1}$), e aos modos de interface amorfo-cristal (em $\sim 480\text{-}520 \text{ cm}^{-1}$). Como exemplo a Figura 9 abaixo ilustra o ajuste para uma amostra de *a*-Si tratada termicamente a 600°C .

Figura 9 – Espectro *Raman* de uma amostra de *a*-Si tratada termicamente a 600°C , e respectivos ajustes teóricos por meio de curvas *Gaussianas* [Equação (3.2)]. Os ajustes correspondem à contribuição amorfa em $\sim 475 \text{ cm}^{-1}$, aos modos de interface em $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ e a presença de cristалitos de Si em $\sim 525 \text{ cm}^{-1}$. As curvas indicadas por Soma ilustram o resultado final do ajuste na região $450\text{--}575 \text{ cm}^{-1}$.

De posse dos ajustes dos espectros *Raman*, pode-se fazer uma estimativa da fração cristalina exibida pelos filmes estudados. Esta fração (ou porção) cristalina X_F é estimada a partir da seguinte relação:

$$X_F = \frac{A^{(2)} + A^{(3)}}{0.8A^{(1)} + A^{(2)} + A^{(3)}} \quad (3.3)$$

onde $A^{(i)}$ indicam as áreas integradas das *Gaussianas* correspondentes às contribuições amorfa (1), aos modos de interface (2), e aos cristalitos de Si (3). O fator 0.8 à frente da área relativa à contribuição amorfa, presta-se à correção da diferença de absorção óptica no *a*-Si e no *c*-Si [19]. Os principais resultados obtidos a partir desta estimativa serão apresentados no Capítulo 5 (Discussão), em função da temperatura de tratamento térmico, mostrando a influência da concentração de Ni, do tipo de substrato adotado e da espessura das amostras no processo de cristalização.

3.6 Transmissão Óptica

A técnica de transmissão óptica é largamente utilizada na caracterização de filmes finos de *a*-Si. Além de simples, esta técnica permite a obtenção de parâmetros tais como: espessura do filme, índice de refração (n), coeficiente de absorção (α), e *bandgap* óptico [20,21].

Grosseiramente, a transmissão óptica através de um filme fino é dada pela razão entre as intensidades luminosas transmitida e incidente. No caso de filmes suportados por um substrato transparente na região de interesse (quartzo cristalino, por exemplo), o espectro de transmissão óptica apresenta franjas devidas a fenômenos de interferência (Figura 10). Uma análise detalhada dos máximos e mínimos e da amplitude destas franjas de interferência nos fornece a espessura e o índice de refração do filme considerado [21,22].

Figura 10 – Espectro típico de transmissão de um filme fino de *a-Si*, depositado sobre quartzo. 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) vê-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 11:

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 (*dangling bonds*) e os estados de condução e de valência. Também se relaciona às 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 11 – (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 semiconductor 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 ao coeficiente de absorção $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (*gap* óptico E_{04}) [23]. O comportamento de E_{04} a partir dos espectros de transmissão indica eventuais modificações eletrônicas nos filmes de *a*-Si em decorrência de tratamentos térmicos, diferentes espessuras e/ou da presença de dopantes. Como exemplo, a Figura 12 ilustra a representação do coeficiente de absorção em função da energia para um filme de *a*-Si, onde está indicado o valor do *gap* óptico E_{04} .

Figura 12 – Representação do coeficiente de absorção α versus energia para a determinação do bandgap óptico E_{04} . Seu valor é obtido a partir da energia correspondente ao coeficiente de absorção $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

Software PUMA

Uma forma de se estimar numericamente a espessura e as constantes ópticas (índice de refração n e coeficiente de absorção α) de filmes finos de a -Si, através de espectros de transmissão obtidos experimentalmente, pode ser feita através da utilização do software *PUMA* (*Pointwise Unconstrained Minimization Approach*) [24]. As figuras a seguir ilustram alguns gráficos obtidos através da utilização do software para uma amostra de a -Si.

(a)

(b)

(c)

Figura 13 – Ilustração de alguns gráficos obtidos através da utilização do software PUMA, para um filme fino de *a*-Si. Em (a) temos a comparação entre um espectro de transmissão medido experimentalmente e um espectro reproduzido pelo software. Em (b) temos a representação do índice de refração e em (c) a representação do coeficiente de absorção do filme, conforme obtidos pela utilização do PUMA.

Os parâmetros de entrada necessários para o funcionamento do software *PUMA* são os seguintes:

1. Número total de camadas existentes na amostra (filme, substrato, etc.);
2. Tipo de substrato adotado (vidro, *c*-Si e quartzo cristalino), sendo que o substrato deve ser transparente na região de comprimento de onda escolhida;
3. Intervalo de comprimento de onda de interesse e;
4. Espessura estimada.

Para se saber se o software *PUMA* funcionou satisfatoriamente, deve-se observar a sua reprodução, com razoável precisão, do espectro de transmissão óptica obtido experimentalmente. Caso isto aconteça, como no caso da Figura 13(a), podemos afirmar que a espessura estimada pelo software, assim como as representações do índice de refração e do coeficiente de absorção do filme em estudo foram calculados satisfatoriamente.

Referências

- [1] B. Chapman, em *Glow Discharge Processes, Sputtering and Plasma Etching* (John Wiley & Sons, 1980).
- [2] K. J. Klabunde, em *Thin Films from Free Atoms and Particles* (Academic Press Inc., 1985).
- [3] Veja, por exemplo, S. M. Sze, em *VLSI Technology* (McGraw-Hill Pub. Co., 1988).
- [4] D. A. Skoog, F. J. Holler, e T. A. Nieman, em *Princípios de Análise Instrumental* (Bookman, 2002).
- [5] W. R. Runyan e T. J. Shaffner, em *Semiconductor Measurements and Instrumentation* (McGraw-Hill, New York, 1998), Capítulo 11.
- [6] Allen J. Gauler, *Optical Engineering* **21**, 991 (1982).
- [7] A. R. Zanatta e I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.* **97**, 094914 (2005).
- [8] J. J. Laserna, em *Modern Techniques in Raman Spectroscopy* (John Wiley & Sons, 1996).
- [9] D. R. Santos e I. L. Torriani, *Sol. Stat. Commun.* **85**, 307 (1993).
- [10] C. Hayzelden e J. L. Batstone, *J. Appl. Phys.* **73**, 8279 (1993).
- [11] P. M. Fauchet e I. H. Campbell, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **14**, S79 (1988).
- [12] G. K. Horton e A. A. Maradudin, em *Dynamical Properties of Solids*, (North-Holland Publishing Co., 1980).
- [13] I. De Wolf, *Semicon. Science & Technol.* **11**, 139 (1996).
- [14] J. E. Smith, Jr., M. H. Brodsky, B. L. Crowder, M. I. Nathan, e A. Pinczuk, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 642 (1971).
- [15] P. A. Temple e C. E. Hathaway, *Phys. Rev. B* **7**, 3685 (1973).
- [16] Ver, por exemplo, C. Smit, R. van Swaaij, H. Donker, A. Petit, W. Kessels, e M. van de Sanden, *J. Appl. Phys.* **94**, 3582 (2003), e referências internas.
- [17] I. H. Campbell e P. M. Fauchet, *Sol. Stat. Commun.* **58**, 739 (1986).
- [18] F. A. Ferri, A. R. Zanatta, e I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.* **100**, 094311 (2006).
- [19] R. Tsu, J. G. Hernandez, S. S. Chao, S. C. Lee, e K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 534 (1982).
- [20] O. S. Heavens, em *Optical Properties of Thin Solid Films* (Dover Publications, 1991)
- [21] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 1214 (1983).

- [22] I. Chambouleyron, J. M. Martinez, A. C. Moretti, e M. Mulato, *Appl. Optics* **36**, 8238 (1997), e referências internas.
- [23] R. A. Street, em *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1991).
- [24] Uma cópia do software *PUMA*, utilizado para a determinação de constantes ópticas a partir de espectros de transmissão de filmes finos de *a*-Si, além de informações relativas ao seu método de funcionamento, podem ser conseguidas no endereço eletrônico: <http://www.ime.usp.br/~egbirgin/puma/>

Capítulo 4 – Resultados

4.1 Condições de Deposição e Identificação das Amostras

Todos os filmes de *a*-Si estudados no presente trabalho foram preparados por *rf sputtering* (13.56 MHz) utilizando-se um equipamento *Cooke C 71-3* (ver Apêndice A). Em todas as deposições, utilizamos um alvo de silício poli-cristalino de 5” de diâmetro e um plasma à base de Ar. 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 toma parte na composição dos filmes de *a*-Si.

Em termos práticos, com os substratos devidamente limpos e posicionados na câmara de deposição, esta foi bombeada por um conjunto de bombas mecânica + difusora até pressões da ordem de $\sim 2 \times 10^{-6}$ Torr. Isto levou cerca de 3-4 hs, tempo em que tivemos a garantia de que toda a eletrônica de controle e a temperatura dos substratos já encontravam-se estabilizados. Uma vez atingida a pressão de base, a câmara foi preenchida de maneira controlada com Ar.

Com os substratos 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.

Tabela 1 - Parâmetros típicos de deposição dos filmes de *a*-Si.

Condições	
Pressão de base	$\sim 2 \times 10^{-6}$ Torr
Pressão de deposição	5×10^{-2} Torr
Fluxo de Ar	3 sccm *
rf <i>bias</i>	1.4 kV
rf <i>power</i>	100 W
Tempo de <i>pré-sputtering</i>	30 minutos
Tempo de deposição	variável **
Temperatura do substrato	~ 200 °C

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

** a espessura desejada da amostra depende do tempo de deposição

No caso das amostras dopadas, a dopagem dos filmes de *a*-Si foi realizada cobrindo-se parcialmente o alvo de Si com pequenos pedaços de níquel metálico, sendo que tal procedimento nos permitiu obter controle absoluto da concentração de Ni nas

amostras, que foi definida pela razão entre a área recoberta pelo níquel (A_{Ni}) e respectivos *sputtering yields* (Y), assim como ilustrado no Capítulo 3:

$$\frac{[Ni]}{[Si]} \cong \frac{A_{Ni} Y_{Ni}}{A_{Si} Y_{Si}} \quad (4.1)$$

onde A_{Si} é a área exposta do alvo de Si, $Y_{Ni} = 1.52$ átomos/ion, $Y_{Si} = 0.53$ átomos/ion [1], e os valores das áreas recobertas por níquel (A_{Ni}) estão mostradas na Tabela 2, assim como as concentrações atômicas de níquel ($[Ni]$) estimadas, os tempos de deposição e as espessuras (d) estimadas para todas amostras estudadas neste trabalho.

Tabela 2 - *Identificação e características principais das amostras de a-Si estudadas no presente trabalho.*

Identificação	A_{Ni} (mm ²)	$[Ni]_{estimada}$ (at. %)	tempo (min.)	$d_{estimada}$ (nm)
Si# 216	0	0	2	10
Si# 215	0	0	4	30
Si# 214	0	0	14	100
Si# 213	0	0	52	300
Si# 212	0	0	207	1000
Si# 153	0	0	300	2000
Si# 211	0	0	455	3000
Si# 154	4	0.1	305	2000
Si# 156	14	0.3	308	2000
Si# 179	23	0.5	450	3000
Si# 222	40	1	2	10
Si# 221	40	1	5	30
Si# 220	40	1	15	100
Si# 219	40	1	45	300
Si# 218	40	1	200	1000
Si# 155	42	1	310	2000
Si# 217	40	1	462	3000
Si# 157	124	3	306	2000
Si# 158	410	10	310	2000

4.2 Medidas de EDS – Energy Dispersive Spectrometry

Enquanto a Eq. (4.1) apresenta uma estimativa inicial da concentração de Ni nos filmes de *a*-Si dopados, a sua composição final foi determinada a partir 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 18x18 μm^2 . Os detalhes do equipamento utilizado podem ser apreciados no Apêndice A.

A Figura 1 compara os espectros de EDS de um filme de *a*-Si contendo uma concentração de Ni estimada de $\sim 10 \text{ at.}\%$ com o de um filme sem Ni. As principais linhas de emissão de raios-X estão identificadas na Figura [2].

Figura 1 – Espectros de EDS de filmes de *a*-Si não-dopado (linha sólida vermelha) e dopado com aproximadamente 10 at.% de Ni (símbolos), ambos com 2000 nm de espessura e sem tratamento térmico. As principais linhas de emissão de raios-X estão indicadas na Figura.

A Figura 2 ilustra a correlação entre a [Ni] determinada por EDS em função da área do alvo recoberta por Ni durante a deposição de alguns filmes.

Figura 2 – Concentração atômica de Ni estimada pela Eq. (4.1) (linhas pontilhadas) e medida por EDS (símbolos) como função da área do alvo de Ni utilizado durante a deposição, para filmes com 2000 nm de espessura e sem tratamento térmico.

Como podemos notar na Figura 2, as concentrações de Ni medidas por EDS estão em completo acordo com as estimadas. Também é interessante notar da Figura 1 a presença de certa quantidade de argônio, devido ao processo de deposição. Outro fato a ser considerado é o de que as medidas de EDS não indicaram mudanças consideráveis na concentração de Ni após o processo de tratamento térmico (não mostrado).

4.3 Medidas de Espessura

Embora a espessura das amostras tenha sido obtida durante o processo de deposição com a utilização do medidor de espessura integrado ao equipamento de deposição (ver Apêndice A), a espessura real dos filmes foi determinada pela utilização de um perfilômetro. As medidas foram realizadas no *Laboratório de Cerâmicas Ferroelétricas (UFSCar)*, que possui um equipamento VL520 da Mitutoyo, com resolução de 0.5 nm e capaz de medir amostras com até 200 µm de espessura (ver Apêndice A). Usualmente, nas medidas de espessura, a ponta diamantada do perfilômetro percorreu distâncias da

ordem de poucos milímetros, de forma a detectar os degraus existentes nas amostras, devido ao processo de deposição.

Como exemplo, mostramos a Figura 3, onde podemos observar o perfil percorrido pela ponta do perfilômetro, na direção do filme para o substrato, passando pela sombra gerada por um clipe colocado na deposição, para uma amostra de *a*-Si com espessura estimada de 3000 nm, depositada sobre quartzo.

Figura 3 – Perfil de um filme de 3 µm, depositado sobre quartzo, sem dopagem e sem tratamento térmico, quando percorrido pela ponta diamantada do perfilômetro.

Como resultado deste tipo de análise, a Figura 4 ilustra a espessura medida pelo perfilômetro, em função da espessura estimada durante a deposição para alguns filmes de *a*-Si, sem dopagem e dopados com [Ni] = 1 at.%.

Figura 4 – Espessuras medidas através do perfilômetro em função das espessuras estimadas durante a deposição, para filmes depositados em quartzo, dopados com $[Ni] = 1.0 \text{ at.}\%$ (linhas pontilhadas vermelhas) e sem dopagem (linhas pontilhadas pretas).

Conforme podemos notar através da observação da Figura 3, a existência de um desnível existente entre o filme de $a\text{-Si}$ e o substrato, embora não-homogêneo, permitiu a medida da espessura da amostra mostrada, estando em completo acordo com o valor da espessura estimado durante o processo de deposição, dentro do erro experimental, assim como também observado na Figura 4, para amostras com diversas espessuras, tanto sem dopagem quanto dopadas com $[Ni] = 1 \text{ at.}\%$.

4.4 Medidas de Espectroscopia Raman

No Capítulo 3 ilustramos como a técnica de espectroscopia Raman pode ser útil na investigação estrutural de filmes de $a\text{-Si}$. As medidas Raman foram realizadas em um equipamento Renishaw RM2000, sob as seguintes condições: utilizando-se o comprimento de onda 632.8 nm de um laser de HeNe, tamanho típico do spot de $1 \mu\text{m}^2$, densidade de potência média de $\sim 200 \mu\text{W}.\mu\text{m}^{-2}$, à temperatura ambiente, e sob a geometria de retro-espalhamento. Os detalhes do equipamento utilizado podem ser encontrados no Apêndice A deste trabalho. Pelas medidas Raman, observou-se que a

estrutura atômica dos filmes estudados no presente trabalho sofreu modificações consideráveis com a inserção de Ni e foi dependente de suas espessuras.

As Figuras 5 e 6 mostram espectros de espalhamento *Raman* de algumas amostras de *a*-Si, depositadas sobre quartzo, após diferentes tratamentos térmicos, com diferentes dopagens e espessuras, onde a banda vibracional transversal óptica (TO) pode ser claramente vista.

Como poder ser visto pela Figura 5, todos os filmes que não passaram por tratamento térmico exibiram sinais *Raman* sem traços característicos e relativamente alargados em $\sim 475 \text{ cm}^{-1}$, apontando seu caráter amorfo [3]. Após tratamento térmico a 600°C , o filme não-dopado é o único que exhibe exclusivamente o pico *Raman* alargado em $\sim 475 \text{ cm}^{-1}$, já o filme dopado com $[\text{Ni}] = 0.3 \text{ at.}\%$ começa a exibir um sinal bem definido em aproximadamente 525 cm^{-1} , mostrando a presença de cristalitos de Si [4,5]. Já o filme dopado com $[\text{Ni}] = 10 \text{ at.}\%$ tratado termicamente a 600°C , e todos os outros filmes mostrados na Figura tratados a 1000°C exibiram o pico bem definido em $\sim 525 \text{ cm}^{-1}$. Também são evidentes da Figura 5 os sinais *Raman* em aproximadamente 230, 298 e 405 cm^{-1} devido à presença do NiSi_2 na amostra com $[\text{Ni}] \sim 10 \text{ at.}\%$ tratada a 600 e 1000°C , que possui um papel fundamental no processo de cristalização dos filmes [6].

Figura 5 – Espectros *Raman* de filmes de *a*-Si depositados em quartzo, com espessura de 2000 nm e dopados com concentrações crescentes de Ni, após diversos tratamentos térmicos. A contribuição *Raman* em aproximadamente 525 cm^{-1} (correspondente à banda vibracional transversal óptica) revela a presença de cristalitos de Si. Os sinais *Raman* em aproximadamente 230, 298 e 405 cm^{-1} denotam a presença do NiSi_2 na amostra com $[\text{Ni}] = 10 \text{ at.}\%$. Os espectros foram verticalmente deslocados para fins comparativos.

A partir da Figura 6, podemos notar que após tratamento térmico a 700 °C, exceto a amostra com 3000 nm de espessura, todos os filmes contendo Ni exibiram o sinal *Raman* em torno de 525 cm⁻¹. Ao contrário, todos os filmes sem Ni apresentaram as bandas alargadas 475 cm⁻¹, relativas ao seu caráter amorfo. Também é interessante notar da Figura 6 o deslocamento dos picos *Raman* com o aumento da espessura dos filmes, mostrado pelas linhas pontilhadas, além do fato de o pico *Raman* correspondente ao Si cristalino estar deslocado para uma frequência de ~ 525 cm⁻¹, e não aparecer como encontrado na literatura em ~ 520 cm⁻¹, devido a efeitos de stress, assim como também observado nos espectros *Raman* mostrados na Figura 5 [7].

Figura 6 – Espectros *Raman* de filmes de *a-Si* depositados sobre quartzo, não-dopados e dopados com $[Ni] = 1 \text{ at.}\%$, e tratados termicamente a 700 °C. Os espectros foram normalizados e verticalmente deslocados por questões comparativas. As espessuras estimadas das amostras estão indicadas na Figura, e as linhas pontilhadas em verde mostram o deslocamento dos picos *Raman* com o aumento da espessura das amostras.

As medidas de espectroscopia *Raman* de filmes de *a*-SiNi depositados em quartzo, com concentrações de Ni ≥ 0.3 at.% e tratados termicamente a 600 °C, indicaram que os cristalitos de Si estavam homogeneamente distribuídos por toda a amostra. A mesma situação ocorreu para um filme sem dopagem depositado em quartzo, quando tratado termicamente a 700 °C. Filmes com uma concentração de Ni de 0.1 at.% e tratados a 600 °C, entretanto, exibiram aglomerados de Si cristalino de forma aproximadamente circular e tamanho típico de ~ 3 -10 μm . Aparentemente, esta concentração de Ni muito pequena limitou o fenômeno de cristalização a ocorrer somente em poucos lugares da amostra, isto é, os cristalitos de Si apareceram em locais altamente localizados. Tratamentos térmicos há temperaturas mais altas, no entanto, promoveram a cristalização das amostras como um todo.

O tamanho típico e a distribuição espacial destas ilhas cristalinas foram investigados pela técnica de imagem *Raman*. Para isto, o spot do laser foi expandido com o propósito de iluminar uma área de ~ 30 μm^2 de diâmetro. O sinal *Raman* em ~ 525 cm^{-1} , advindo da área iluminada passou então por um conjunto de filtros e foi diretamente representado sobre o detector *CCD* (*Charge-coupled Device Detector*) do equipamento utilizado nas medidas *Raman* [8].

A Figura 7(a) mostra uma imagem de microscopia óptica da superfície de um filme depositado em quartzo, dopado com [Ni] = 0.1 at.%. A sua imagem *Raman* correspondente está mostrada na Figura 7(b).

Figura 7 – (a) Imagem de microscopia óptica e (b) sua respectiva imagem *Raman* de um filme de *a*-Si dopado com 0.1 at. % de Ni, possuindo 2000 nm de espessura, depositado em quartzo e tratado termicamente a 600 °C. Nesta baixa concentração de Ni, os cristalitos de Si, com dimensões tipicamente da ordem de micrômetros, apareceram aleatoriamente distribuídos sob a superfície da amostra. As regiões brilhantes em (b) indicam a presença de cristalitos de Si.

4.5 Medidas de SEM

A superfície de alguns dos filmes de *a*-Si estudados foi investigada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura. Através destas medidas, observamos que, em altas temperaturas de tratamento térmico ($T_A \geq 800$ °C), a superfície destes filmes apareceram parcialmente cobertas com pequenas partículas de tamanhos típicos de 0.2-1 μm de diâmetro. As imagens mostradas na Figura 8 indicam que tanto a presença quanto a distribuição destas partículas aumentam com a concentração de Ni nas amostras.

Figura 8 – *Imagens de SEM das superfícies dos filmes de a-Si dopados com (a) 0.3 at. %, (b) 1 at. %, (c) 3 at. % e (d) 10 at. % de Ni, para as amostras depositadas em quartzo. Todas as imagens têm uma magnificação de 3000 vezes e correspondem às amostras tratadas termicamente a 800 °C. Note o aumento na densidade e no tamanho das partículas com o aumento da concentração de Ni.*

Os tamanhos reduzidos destas partículas, e as limitações do equipamento de EDS utilizado em nossas medidas, entretanto, nos impediram de determinar a composição exata das partículas. Apesar desta limitação, acreditamos que estas micro- ou nanopartículas sejam Ni metálico, ou aglomerados de Ni. Vale a pena notar aqui que devido à baixa solubilidade do Ni no *a*-Si [9] e de seu alto coeficiente de difusão na rede [10], o processo de tratamento térmico nas amostras produz uma redistribuição (difusão para a superfície) das impurezas de metal na rede do Si amorfo que,

dependendo da concentração de Ni, pode levar à segregação de metal ou de compostos de metal.

Contudo, através de uma análise estatística destas estruturas vistas pela técnica de *SEM*, pudemos construir alguns histogramas que nos mostraram o tamanho e o número típicos dessas partículas, e como esses parâmetros variaram para diferentes concentrações de Ni, em amostras depositadas em quartzo cristalino. A seguir mostramos um exemplo de um dos histogramas construídos.

Figura 9 – Distribuição do tamanho típico das partículas obtida das imagens de SEM para filmes de *a*-Si depositados sobre quartzo, com 2000 nm de espessura e tratados termicamente a 800 °C. As colunas referem-se à amostra com 10 at.% de Ni.

Podemos notar da Figura acima como o tamanho (área) e a quantidade das partículas variaram para diferentes concentrações atômicas de Ni. Como a quantidade de átomos de Ni aumentou nas amostras com concentrações crescentes de Ni, observamos uma maior quantidade de estruturas microscópicas com uma determinada área nas superfícies dessas amostras. É importante salientar que estes resultados valem somente para as amostras tratadas a altas temperaturas.

4.6 Medidas de Transmissão Óptica

Espectros típicos de transmissão óptica em filmes de silício amorfo são apresentados na Figura 10. Estes espectros correspondem a alguns dos filmes de *a*-Si, puros e dopados com uma concentração fixa de 1 *at.*% de Ni, e possuindo diferentes espessuras. Os espectros foram obtidos a partir de filmes depositados sobre substratos de quartzo cristalino, em amostras sem tratamento térmico.

Figura 10 – Espectros de transmissão óptica na faixa de ~ 500 -1100 nm de filmes de *a*-Si, depositados sobre quartzo, não-dopados e dopados com $[Ni] = 1$ *at.*%, sem tratamento térmico. As espessuras estimadas das amostras estão indicadas na Figura.

Pela Figura 10 podemos observar que a espessura e a presença de Ni têm efeito direto sobre as propriedades ópticas dos filmes. Este tipo de comportamento foi investigado com o auxílio do software *PUMA* [11]. A Figura 11 ilustra alguns espectros experimentais e sua respectiva simulação.

Figura 11 – Comparação entre os espectros normalizados de transmissão óptica obtidos experimentalmente e calculados utilizando-se o *PUMA*, para alguns dos filmes de *a*-Si estudados, depositados sobre quartzo, sem tratamento térmico e sem dopagem. As espessuras estimadas na deposição das amostras estão indicadas na Figura.

Como já foi dito no capítulo anterior, o software *PUMA* também é capaz de calcular o coeficiente de absorção α e a espessura das amostras a partir de espectros de transmissão óptica. A Figura 12 apresenta o comportamento de α para algumas das amostras, onde podemos observar o valor do *bandgap* óptico E_{04} para cada um dos casos apresentados.

Figura 12 – Coeficiente de absorção α obtido utilizando-se o software *PUMA* para algumas das amostras estudadas de *a-Si*, depositadas sobre quartzo, sem tratamento térmico e sem dopagem. As espessuras estimadas na deposição das amostras estão indicadas na Figura. O valor do *bandgap* óptico E_{04} , mostrado na Figura, é obtido a partir da energia correspondente ao coeficiente de absorção $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

No Capítulo 5 mostraremos uma tabela comparativa entre os valores do *bandgap* óptico E_{04} determinados pelos espectros de transmissão experimentais: utilizando-se uma estimativa grosseira ($T/T_0 \sim e^{-\alpha d}$, com α = coef. de absorção e d = espessura) e os valores obtidos através do software *PUMA*, e discutiremos a concordância entre os valores obtidos.

A Tabela 3 mostra a comparação das espessuras obtidas pelo *PUMA* e estimadas durante a deposição para algumas das amostras estudadas, além do erro percentual.

Tabela 3 – *Espessuras estimadas na deposição e calculadas pelo PUMA, além do erro percentual, para algumas das amostras estudadas de a-Si.*

Amostra	Espessura Estimada (nm)	Espessura PUMA (nm)	Erro Percentual (%)
Si# 211	3000	2657	11.43
Si# 212	1000	1125	12.50
Si# 213	300	361	20.33
Si# 214	100	122	22
Si# 217	3000	3427	14.23
Si# 218	1000	1200	20
Si# 219	300	220	26.67
Si# 220	100	126	26

Os resultados obtidos para as amostras mais finas, que possuem 10 e 30 nm não estão mostrados na Tabela 3 devido ao fato do *PUMA* não ter funcionado satisfatoriamente para amostras muito finas.

Referências

- [1] K. J. Klabunde, em *Thin Films from Free Atoms and Particles* (Academic Press Inc., Florida, 1985).
- [2] D. A. Skoog, F. J. Holler, e T. A. Nieman, em *Princípios de Análise Instrumental* (Bookman, 2002).
- [3] J. E. Smith, Jr., M. H. Brodsky, B. L. Crowder, M. I. Nathan, e A. Pinczuk, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 642 (1971).
- [4] P. A. Temple e C. E. Hathaway, *Phys. Rev. B* **7**, 3685 (1973).
- [5] Ver, por exemplo, C. Smit, R. van Swaaij, H. Donker, A. Petit, W. Kessels, e M. van de Sanden, *J. Appl. Phys.* **94**, 3582 (2003), e referências internas.
- [6] S. K. Donthu, D. Z. Chi, S. Tripathy, A. S. W. Wong, e S. J. Chua, *Appl. Phys. A* **79**, 637 (2004).
- [7] A. R. Zanatta e I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.* **97**, 094914 (2005), e referências internas.
- [8] Veja, por exemplo, A. R. Zanatta e C. T. M. Ribeiro, *J. Appl. Phys.* **96**, 5977 (2004).
- [9] A. A. Istratov, P. Zhang, R. J. McDonald, A. R. Smith, M. Seacrist, J. Moreland, J. Shen, R. Wahlich, e E. R. Weber, *J. Appl. Phys.* **97**, 023505 (2005).
- [10] A. Y. Kuznetsov, B. G. Svensson, O. Nur, e L. Hultman, *J. Appl. Phys.* **84**, 6644 (1998).
- [11] I. Chambouleyron, J. M. Martinez, A. C. Moretti, e M. Mulato, *Appl. Optics* **36**, 8238 (1997) e <http://www.ime.usp.br/~egbirgin/puma/>

Capítulo 5 – *Discussão*

5.1 Influência da Concentração de Níquel e do Substrato

Estudos sobre o processo de cristalização em filmes amorfos consideram o surgimento de micro-ou nano cristais sob condições específicas de temperatura, tempo, composição atômica e, eventualmente, pressão. Uma mistura deste conjunto de importantes parâmetros pode controlar de uma forma decisiva o início da cristalização e o tamanho dos cristalitos. Como consequência, uma comparação precisa dos resultados vindos de diferentes grupos de pesquisa em filmes preparados e processados de maneira distinta torna-se muito difícil e, às vezes, completamente inútil. No presente trabalho, decidimos explorar os passos iniciais que levaram à cristalização, escolhendo ciclos de tratamentos térmicos de 15 min cada. No entanto, devemos estar cientes que algumas das condições apresentadas neste trabalho, particularmente aquelas que não induziram a cristalização dos filmes, poderiam, eventualmente, promover a cristalização dos filmes se tratados termicamente por longos períodos de tempo. Neste sentido, não é nossa intenção aqui comparar os presentes resultados com aqueles encontrados na literatura em filmes depositados ou crescidos sob diferentes condições, em outros tipos de estruturas ou tratados termicamente por longos períodos de tempo. Para ilustrar este ponto, vamos considerar o trabalho de Blum e Feldman [1], que investigaram o tempo (t_c) necessário para cristalizar filmes de *a*-Si em função da temperatura de tratamento térmico, preparados por evaporação de Si puro por feixe de elétrons. Seguindo um simples modelo de taxa, eles encontraram que $t_c = t^* \exp [E_c (\text{eV}) / k_B T]$ seg., onde t^* ($= 6 \times 10^{-15}$ s) é um tempo característico de interação entre átomos vizinhos, e E_c ($= 3.3$ eV) é a energia de ativação entre os estados amorfo e cristalino. De acordo com o modelo de Blum e Feldman, amostras sem Ni demorariam cerca de 250 h para cristalizar a 550 °C, em vez de aproximadamente 15 min, que é o tempo requerido quando impurezas de Ni são adicionadas à rede amorfa, de acordo com os resultados obtidos no presente trabalho.

Embora a influência do Ni reduzindo a temperatura de cristalização do silício amorfo esteja bem documentada na literatura, os mecanismos microscópicos por trás deste fenômeno ainda estão em debate. Já foi sugerido que este efeito seja puramente químico [2,3], no sentido de que a interação entre os elétrons livres do Ni e as ligações covalentes do *a*-Si poderiam agir reduzindo a energia de ativação para a cristalização ou

a energia livre envolvida na transformação amorfo-cristalino. Além disso, o stress, característico de filmes amorfos, aumentado pelas diferenças entre o meio hospedeiro e os átomos de impurezas, ou raios iônicos, poderiam contribuir reduzindo a temperatura necessária para produzir sementes de cristalização [4-6]. Finalmente, assim como pode ser encontrado em abundância na literatura, cristais de NiSi_2 têm sido identificados como os precursores do mecanismo que leva à cristalização do α -Si [7].

Neste sentido, vale ressaltar que a presente investigação dos mecanismos de cristalização dos filmes de α -SiNi apresenta três características distintas:

1. As amostras foram preparadas pela técnica de *co-sputtering*. Conseqüentemente, as impurezas de metal ficaram uniformemente distribuídas no bulk da rede amorfa durante o crescimento do filme;
2. A concentração relativa das impurezas de níquel nas amostras foram precisamente controladas e variadas em duas ordens de grandeza: de 0.1 até 10 *at. %*. Não houve indicações de agregados de metal sob as condições de preparação adotadas;
3. Com o intuito de mostrar a influência da natureza do substrato no processo de cristalização induzida por Ni, filmes de α -SiNi foram depositados similarmente por *sputtering* sobre quatro tipos diferentes de substratos, três deles sendo cristalinos e o quarto sendo amorfo.

Consideremos estes aspectos separadamente.

O Níquel como uma Impureza no Silício Amorfo

O Ni se difunde muito rapidamente [8] e possui uma solubilidade muito baixa [9] no silício cristalino, onde a solubilidade do níquel no c -Si abaixo do ponto eutético da liga Si:Ni, em 964 °C, é de $1.227 \times 10^{24} \exp [-1.68 \text{ (eV)} / k_B T] / \text{cm}^3$. O coeficiente de difusão do Ni (D_{Ni}) no c -Si e no c -Ge é seis a sete ordens de grandeza maior que nos elementos do grupo III e do grupo V da tabela periódica. De fato, uma rápida difusão e uma solubilidade muito baixa são conseqüências da forma como o elemento químico interage com a rede: os átomos de Ni caminham intersticialmente (em sítios vazios) no c -Si e não estão fortemente ligados aos átomos de Si vizinhos.

A ordem local é a mesma no c -Si e no α -Si. Portanto, o comportamento descrito acima deve valer para impurezas de Ni no α -Si, ainda que a falta de um ordenamento de longo alcance e a presença de defeitos dificultar a difusão intersticial na rede do Si

amorfo. De fato, Kuznetsov e Svensson [10] mostraram que o Ni também se difunde rapidamente no *a*-Si: $D_{Ni}(a-Si) = 2.9 \times 10^{-3} \exp [-1.30 \text{ (eV)} / k_B T] \text{ cm} / \text{s}$. Ao contrário, o níquel não se difunde pelo dióxido de silício em temperaturas abaixo de 1000 °C [11], isto é, o SiO₂ é uma eficiente barreira para o Ni. O comportamento das impurezas de Ni nas redes do Si amorfo, do Si e do Ge cristalinos, assim como sua dificuldade para se difundir pelo SiO₂ ajuda a explicar os presentes resultados experimentais.

Em uma rede amorfa, o processo de implantação iônica ou de *co-sputtering* permite adicionar grandes quantidades de espécies possuindo uma baixa solubilidade e um alto coeficiente de difusão. Sob tratamentos térmicos, as impurezas excedendo o limite de solubilidade tendem a segregar ou formar compostos com o meio hospedeiro. A quantidade e a natureza de tal segregação ou mudança de fase dependem do tempo e da temperatura de tratamento térmico (T_A), do coeficiente de difusão da impureza na temperatura T_A , e da energia necessária para formar os compostos com o meio hospedeiro. É conhecido que um aumento na temperatura de tratamento térmico aumenta o agrupamento de impurezas na superfície ou no bulk da amostra, e/ou a formação de compostos com o meio hospedeiro.

O processo de formação de silicetos de níquel e de distribuição de níquel em camadas amorfas com implantação de Ni⁺ sob tratamentos térmicos foi estudado em detalhes por Cammarata *et al.* [7] e por Kuznetsov e Svensson [10], respectivamente. Cammarata *et al.* [7] concluiu que, em filmes finos de *a*-Si preparados por CVD, depositados em SiO₂, a presença de cristais de NiSi₂ leva à cristalização. Posteriormente, Kuznetsov e Svensson [10] descobriram que o crescimento epitaxial de fase sólida induzida por Ni em filmes de *c*-Si amorfizados depende da concentração de níquel. Para $[Ni] > 5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$, eles observaram segregação de Ni, e a cristalização foi aumentada pela presença das impurezas ou conduzida pela formação de siliceto. Note que a concentração de impurezas dos filmes de *a*-Si estudados neste presente trabalho é sempre maior que $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$. Embora existam diferenças na preparação das amostras, tempos e temperaturas de tratamento, e concentração de impurezas, os resultados encontrados nas referências acima citadas estão em completo acordo com os presentes resultados.

Assim como discutido no Capítulo 3, a razão entre as áreas integradas das contribuições amorfa e cristalina, obtidas através de ajustes dos espectros *Raman*, fornece uma boa estimativa da fração cristalina X_F dos filmes [5,12] (Figura 1).

Figura 1 – Fração Cristalina X_F , determinada pela análise dos espectros Raman, em função da temperatura de tratamento térmico para alguns dos filmes estudados (2000 nm de espessura, depositados em substratos de quartzo cristalino e contendo diferentes concentrações de Ni). As linhas são apenas guias para os olhos.

Já a Figura 2 mostra a fração cristalina para algumas das amostras estudadas, para os quatro tipos de substratos adotados. Vale ressaltar que os resultados das Figuras 1 e 2 são representativos para todas as amostras estudadas neste trabalho, e indicam que o grau de cristalização depende da concentração de Ni, da temperatura de tratamento térmico e do tipo de substrato adotado.

Figura 2 – Fração Cristalina X_F em função da temperatura de tratamento térmico de alguns dos filmes estudados de $a\text{-SiNi}$ (2000 nm), depositados em substratos de quartzo cristalino (a), $c\text{-Si}$ (b), $c\text{-Ge}$ (c), e vidro (d). As linhas são apenas guias para os olhos.

Através da observação das Figuras 1 e 2, e com o auxílio dos espectros *Raman* mostrados no Capítulo 4, podemos notar que:

1. O níquel introduzido nas amostras devido no processo de *sputtering* induz a cristalização à baixa temperatura dos filmes de $a\text{-Si}$;
2. A temperatura em que ocorre a *MIC*, assim como a fração cristalina X_F , depende não somente da concentração de Ni, mas também da natureza do substrato;
3. Em $T_A \sim 500$ °C, todas as amostras estão amorfas, independente do tipo de substrato;
4. Em $T_A = 600$ °C, todas as amostras contendo pelo menos 3 at.% de Ni cristalizam. Os espectros *Raman* destas amostras indicam a existência de microcristais de NiSi_2 nos filmes;
5. As amostras de $a\text{-SiNi}$ contendo 0.3 e 1 at.% de Ni, depositadas em quartzo cristalino também apresentam algum grau de cristalização em 600 °C. Entretanto,

amostras contendo a mesma concentração de impurezas, mas depositadas nos outros três tipos de substratos, não contém cristallitos de Si. Portanto, o quartzo se mostrou o substrato mais eficiente para induzir a *MIC* nos filmes de *a*-SiNi;

6. Na faixa de 600-800 °C, a fração cristalina ficou em torno de 45-65 % em todas as amostras cristalizadas. As amostras depositadas em quartzo apresentaram uma alta fração cristalina ($X_F \sim 80$ %) quando tratadas termicamente a 1000 °C;
7. Em $T_A = 700$ °C, os filmes de *a*-Si sem Ni depositados em substratos de *c*-Si e *c*-Ge cristalizaram numa fração cristalina $X_F \sim 50$ %. Ao contrário, em $T_A = 700$ °C, as amostras intrínsecas depositadas em vidro não apresentaram nenhum comportamento cristalino. A amostra sem Ni depositada em quartzo parece estar em um caso intermediário, apresentando, em $T_A = 700$ °C, uma pequena fração cristalina (~ 3 %). Os resultados sugerem que sob os processos de tratamentos térmicos de 15 min cumulativos, os substratos tendo uma rede (e superfície) periódica induzem, em $T_A \geq 700$ °C, a cristalização de filmes de Si amorfo. Em $T_A \leq 600$ °C, os espectros *Raman* não indicaram a formação de cristallitos de Si em amostras sem Ni após tratamento térmico de 15 min. Finalmente, é importante ter em mente que a presença de cristallitos de Si de tamanho abaixo do limite detecção da técnica de espectroscopia *Raman* não puderam ser observados. Além disso, não somente a morfologia dos substratos, mas também diferenças em suas propriedades térmicas podem ter algum efeito no mecanismo de cristalização.

O início da cristalização dos filmes depositados nos outros três substratos, ou seja, *c*-Si, *c*-Ge e vidro, diferem do mostrado na Figura 1 no sentido de que, para uma concentração de Ni menor que ~ 3 at.%, o processo de cristalização ocorre em temperaturas maiores do que aquelas necessárias para filmes depositados em substratos de quartzo (veja a Figura 2). Estes resultados experimentais podem ser interpretados da forma apresenta a seguir.

As impurezas de níquel excedendo o limite de solubilidade numa determinada temperatura T_A irão se difundir para a superfície dos filmes conforme se aumenta a temperatura de tratamento térmico. Em todos os casos o processo induz um acúmulo de Ni nas superfícies (ou perto) dos filmes. No caso de filmes depositados em substratos de *c*-Si e de *c*-Ge, entretanto, irá também existir, como consequência de um alto D_{Ni} na rede cristalina do Si e do Ge, uma difusão de impurezas de Ni pelos substratos – que são muito mais espessos que os filmes. Em outras palavras, o acúmulo de metal na

superfície ou no bulk das amostras será muito menor no caso dos substratos de *c*-Si e *c*-Ge do que nos substratos de quartzo e vidro. Lembre-se que o quartzo e o vidro formam uma barreira quase perfeita à difusão de Ni [11]. Conseqüentemente, o processo de acúmulo de Ni é maior nas amostras depositadas em quartzo e em vidro. Com o aumento de T_A , as impurezas de Ni acumuladas ligam-se aos átomos de Si, produzindo estruturas de siliceto de níquel, que induzem o aparecimento de cristalitos de Si, assim como reportado na literatura [7]. Note que este processo, que pode ocorrer na superfície ou no bulk dos filmes, diminui a energia do sistema. A migração de Ni, e seu acúmulo (e a formação de sementes cristalinas de NiSi_2) são aumentados para maiores temperaturas de tratamento térmico e para maiores concentrações de Ni. De fato, o sinal *Raman* correspondente ao NiSi_2 é aparente em todas as amostras com $[\text{Ni}/\text{Si}] \geq 3 \text{ at.}\%$, tratadas termicamente a 600°C ou maiores temperaturas, depositadas sobre SiO_2 .

A consideração acima ajuda a explicar a eficiência de substratos de quartzo cristalino em promover a cristalização de filmes de *a*-SiNi à baixas temperaturas, mas não explica o não aparecimento de sinais de cristalização em amostras depositadas em substratos de vidro. Este resultado experimental sugere que a natureza periódica do quartzo cristalino faz a diferença, e contribui, de maneira ainda não compreendida, para a formação de sementes de cristalização. Embora diferenças na condutividade térmica do quartzo ($k_{\text{quartzo}} \sim 5 \text{ W/mK}$) e vidro ($k_{\text{vidro}} \sim 0.9 \text{ W/mK}$) possam ter alguma influência no fenômeno da cristalização, deve ser lembrado que substratos cristalinos auxiliam na indução da cristalização em filmes amorfs [13]. Adicionalmente, amostras intrínsecas de *a*-Si sem Ni depositadas em *c*-Si ($k_{\text{Si}} \sim 1.3 \text{ W/mK}$) e em *c*-Ge ($k_{\text{Ge}} \sim 0.6 \text{ W/mK}$) mostraram uma alta fração cristalina ($X_F \sim 50 \%$) em $T_A = 700^\circ\text{C}$ (ver Figura 2), não havendo cristalização quando depositadas em vidro. Na mesma temperatura de tratamento térmico a amostra sem Ni depositada em quartzo apresentou uma pequena fração cristalina $X_F \sim 3 \%$.

Ao contrário, a fração cristalina de amostras contendo $[\text{Ni}/\text{Si}] \geq 3.0 \text{ at.}\%$ é praticamente idêntica para todos os filmes tratados a 600°C ou mais. Este resultado pode ser interpretado como originário da alta concentração de metal na rede amorfa, promovendo a formação de estruturas de siliceto de níquel, que agem como sementes de cristalização para o *a*-Si. Este fato está consistente com a observação de um aumento na quantidade de partículas de metal ou agregados de metal que aparecem na superfície das amostras, como mostrado nas imagens de *SEM* (Figura 8 – Capítulo 4) e de *AFM* (Figuras 2 e 3 – Apêndice B).

Cristalização e Tamanho dos Cristais

Até o presente momento, os espectros *Raman* nos permitiram obter a temperatura de limiar e o grau de cristalização, assim como detectar a presença do composto NiSi_2 . Adicionalmente, os dados extraídos dos espectros *Raman* foram usados para estimar o tamanho médio dos cristalitos de Si ($\langle\delta\rangle$).

Grosso modo, o sinal *Raman* indica a simetria de um cristal perfeito. Quando efeitos de desordem estão presentes, não podemos aplicar regras de seleção, e as linhas *Raman* são alargadas e deslocadas para menores energias [14]. Neste trabalho, a contribuição centrada em $\sim 525 \text{ cm}^{-1}$ foi utilizada para determinar $\langle\delta\rangle$ [15,16], como mostrado na Tabela 1. É interessante notar desta Tabela que, independentemente do tipo de substrato adotado, o tamanho de grão de todas as amostras sem Ni foram de aproximadamente 40 Å de diâmetro (exceto para o filme depositado em vidro). Ao contrário, em todas as amostras contendo Ni, o tamanho dos cristais ficou em torno de 50-60 Å, ou seja, os cristais de Si induzidos pelas impurezas de Ni foram sistematicamente maiores que os provocados simplesmente pelo aumento da temperatura de tratamento térmico nos filmes intrínsecos de *a*-Si.

Tabela 1 – Tamanho médio dos cristalitos de Si $\langle\delta\rangle$, em $T_A = 700^\circ\text{C}$, para os diferentes tipos de substratos adotados, para amostras de *a*-Si não-dopadas e dopadas com Ni, possuindo 2000 nm de espessura.

Substrato	$\langle\delta\rangle_{\text{sem Ni}} (\text{\AA})$	$\langle\delta\rangle_{\text{com Ni}} (\text{\AA})$
<i>c</i> -Ge	45	55
Vidro	--	60
Quartzo	35	50
<i>c</i> -Si	40	50

Atualmente, está bem estabelecido que o sinal *Raman* correspondente ao modo transversal óptico (TO) em $\sim 475 \text{ cm}^{-1}$ é sensível em detectar variações no ângulo da ligação entre os átomos de Si vizinhos [17]. Conseqüentemente, a largura a meia altura (FWHM) do sinal correspondente ao modo TO ($\Delta\omega$) nos fornece uma boa indicação qualitativa do grau de desordem estrutural dos filmes de *a*-Si. Na análise realizada, até a temperatura de cristalização de $\sim 600^\circ\text{C}$, ambos os filmes sem dopagem e dopados com Ni apresentaram um grau similar de desordem topológica, como indicado por uma valor

aproximadamente constante de $\Delta\omega$. Após a cristalização, entretanto, $\Delta\omega$ aumenta de forma significativa somente nos filmes dopados com Ni.

Figura 3 - Largura a meia altura do sinal correspondente ao modo TO ($\Delta\omega$), obtida dos espectros Raman, em função do tratamento térmico, para alguns dos filmes de *a*-Si estudados, com 2000 nm de espessura e depositados sobre quartzo. As linhas são apenas guias para os olhos.

Estes resultados experimentais sugerem que a origem dos valores medidos de $\Delta\omega$ nos agregados desordenados em amostras de SiNi resultam da existência de cristalitos tendo uma estrutura diferente da do hospedeiro. Acreditamos que estas estruturas diferentes correspondem a cristais de NiSi₂, cuja existência foi detectada em amostras altamente cristalizadas (ver Figura 5 – Capítulo 4). Note que este resultado está em acordo com o trabalho de Cammarata *et al.* [7], que afirma que o NiSi₂ é a fase de siliceto com a maior energia superficial dentro no silício amorfo. A ausência de qualquer sinal Raman correspondente ao NiSi₂ em amostras cristalizadas possuindo uma concentração de Ni menor do que 3 at.% não invalida a conclusão acima. Em nossa opinião, isto simplesmente significa que o pequeno tamanho (ou a densidade) dos cristalitos de NiSi₂ estavam abaixo do limite de sensibilidade de nossa técnica de medida.

5.2 Influência da Espessura

Os estudos encontrados na literatura sobre a influência da espessura no processo de cristalização do α -Si tratam de estruturas consistindo de camadas alternadas de α -Si e filmes metálicos, onde a espessura que se varia é a da camada de metal [18,19]. Outros trabalhos, no entanto, estudam a dependência do processo de cristalização com a espessura de filmes de α -Si e/ou α -Si:H cristalizados por aplicação de laser [20-23], onde alguns destes trabalhos estudam a variação do tamanho de grão com a espessura da amostra do material amorfo [22,23]. Existem também na literatura modelos teóricos que levam em conta o efeito da espessura na cinética de cristalização de filmes amorfos em geral [24,25]. Em especial, o estudo realizado no presente trabalho sobre a influência da espessura no processo de cristalização procurou entender o papel que a espessura de filmes finos de α -Si não-dopados e dopados com uma concentração atômica fixa de Ni tem na cinética de cristalização.

Já discutida a influência da concentração de níquel e do tipo de substrato adotado sobre os mecanismos de cristalização do α -Si e, adicionalmente, com o intuito de explorar a influência da espessura das amostras no processo de cristalização, filmes de α -Si com diferentes espessuras, na faixa de 10 a 3000 nm, sem dopagem e dopados com uma concentração fixa de 1 at.% de Ni, foram depositados sobre quartzo. Analogamente às amostras contendo concentrações crescentes de Ni, e depositados em diferentes substratos, esta série de filmes com diferentes espessuras foi submetida a tratamentos térmicos cumulativos de 15 min cada, de 200 a 1000 °C, e a técnica de espectroscopia *Raman* mais uma vez foi empregada com o intuito de verificar mudanças estruturais nos filmes.

Novamente, o pico *Raman* do modo transversal óptico (TO) foi ajustado com funções Gaussianas, e a razão entre as áreas integradas das contribuições cristalina e amorfa nos forneceu uma estimativa da fração cristalina X_F dos filmes estudados, assim como ilustrado na Figura 4, onde podemos ver claramente a influência da espessura no processo de cristalização, mostrando filmes com espessuras que diferem em três ordens de grandeza.

Figura 4 – Fração Cristalina X_F , determinada a partir de espectros Raman, em função da temperatura de tratamento térmico para alguns dos filmes de a-Si estudados, depositados sobre quartzo, não-dopados e dopados com $[Ni] = 1 \text{ at.}\%$, onde as diferentes espessuras estimadas estão indicadas na Figura. As linhas são apenas guias para os olhos.

Como pode ser visto, a fração cristalina é sensivelmente influenciada pela espessura das amostras, e a temperatura necessária para a cristalização aumenta conforme se aumenta a espessura dos filmes. Para as amostras não-dopadas, a temperatura necessária para iniciar o processo de cristalização é em torno de 800 °C para os filmes com 3000 nm de espessura é em torno de 700 °C para os filmes mais finos, aqueles com 30 e 100 nm de espessura. Para as amostras dopadas com $[Ni] = 1.0 \text{ at.}\%$, a temperatura necessária para a cristalização é em torno de 700 °C para os filmes com 3000 nm de espessura e é em torno de 600 °C para os filmes com 30 e 100 nm. Em outras palavras, a temperatura necessária para cristalizar os filmes mais espessos é $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ maior que a dos filmes mais finos, independentemente da inserção de Ni.

Aparentemente, a única diferença entre os filmes não-dopados e dopados é que a temperatura necessária para iniciar a cristalização de um filme dopado é $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ menor que para um filme não-dopado. Além disso, o maior valor da fração cristalina observado foi em torno de 85 %, na temperatura de tratamento térmico de 1000 °C, para as

amostras com 100 nm de espessura não-dopadas e para a amostras com 3000 nm dopadas.

Estes resultados, assim como o deslocamento dos picos *Raman* para valores de números de onda maiores com o aumento da espessura dos filmes, conforme mostrado na Figura 6 do Capítulo anterior, podem ser explicados pelo fato de que se a espessura dos filmes está sendo aumentada, conseqüentemente, a quantidade de átomos a serem ordenados como estruturas cristalinas também será aumentada, “atrasando” o processo de cristalização em função da temperatura de tratamento térmico. Os espectros *Raman* mostrados no Capítulo 4 das amostras mais espessas (3000 nm), que permaneceram completamente amorfas até mesmo na temperatura de tratamento térmico de 700 °C, ilustram bem este fato.

Adicionalmente à espectroscopia de espalhamento *Raman*, medidas de transmissão óptica na faixa *UV-VIS* foram utilizadas para caracterizar os filmes estudados. Como pode ser visto pela Figura 10 do Capítulo anterior, a transmissão decresce consideravelmente com o aumento da espessura dos filmes [26]. Os valores máximo e mínimo mostrados da transmissão óptica são de aproximadamente 30 % para o filme com 300 nm de espessura e em torno de 3 % para o filme com 3000 nm de espessura dopados, respectivamente. Além disso, a transmissão óptica dos filmes dopados com Ni é levemente menor do que os filmes sem Ni, possivelmente devido a interações entre os elétrons livres dos átomos de Ni e os átomos de Si.

Dos espectros de transmissão, o *bandgap* óptico E_{04} foi obtido, utilizando-se uma estimativa grosseira ($T/T_0 \sim e^{-\alpha d}$, com α = coef. de absorção e d = espessura). A Figura 5 ilustra a sua dependência com a espessura, para alguns dos filmes de *a*-Si estudados, com e sem dopagem com Ni.

Figura 5 – Bandgap óptico E_{04} em função da espessura estimada na deposição para algumas das amostras de a -Si estudadas, depositadas sobre quartzo, não-dopadas e dopadas com $[Ni] = 1$ at.%, sem tratamento térmico. As linhas são apenas guias para os olhos.

Como pode ser visto pela Figura 5, o *bandgap* óptico decresce com o aumento da espessura das amostras, e não há diferença significativa entre os filmes dopados com Ni e os não-dopados, onde o maior valor observado foi de aproximadamente 4 eV para amostras com 10 nm de espessura, e o menor valor encontrado foi de $\sim 1,5$ eV, para os filmes mais espessos, possuindo 3000 nm de espessura. A dependência do *bandgap* óptico com a espessura das amostras pode ser apontada como sendo devida a efeitos de confinamento quântico, de acordo com trabalhos encontrados na literatura em estruturas consistindo de multicamadas, onde a dependência do *bandgap* óptico com a espessura da camada de a -Si na amostra é explicada através de um modelo quântico em sua forma mais simples [27,28]. Neste modelo, o *bandgap* óptico é suposto ser igual à separação entre o menor nível de energia na banda de condução e o mais energético na banda de valência. Estes níveis são calculados utilizando-se modelos teóricos para elétrons livres em poços de potencial quadrados unidimensionais, e o *bandgap* óptico pode ser obtido para um dado valor da espessura da camada de a -Si no filme [29].

Além de efeitos de confinamento quântico, não podemos ignorar outras possibilidades para a diminuição do *bandgap* óptico com o aumento da espessura das amostras, tais como: oxidação da superfície das amostras (mais drasticamente quanto mais finas forem) e presença de defeitos macroscópicos (crateras, furos, etc.), que podem influenciar as medidas ópticas.

Através dos espectros do coeficiente de absorção calculados pelo software *PUMA* (ver Capítulo anterior), pôde-se obter o *bandgap* óptico E_{04} para os filmes de *a*-Si estudados. A Tabela abaixo apresenta uma comparação entre os valores obtidos com a utilização do software e aqueles obtidos a partir de uma estimativa grosseira.

Tabela 2 – Valores do *bandgap* óptico E_{04} calculados através dos espectros experimentais e obtidos pelo *PUMA*, além do erro percentual, para algumas das amostras de *a*-Si estudadas, sem tratamento térmico, e depositadas em quartzo.

Amostra	<i>Bandgap</i> Experimental (eV)	<i>Bandgap PUMA</i> (eV)	Erro Percentual (%)
Si# 211	1.5 ± 0.2	1.41	7.84
Si# 212	1.7 ± 0.2	1.51	11.70
Si# 213	2.0 ± 0.2	1.69	16.33
Si# 214	2.6 ± 0.2	1.71	34.98
Si# 217	1.4 ± 0.2	1.46	4.29
Si# 218	1.7 ± 0.2	1.51	9.58
Si# 219	2.1 ± 0.2	1.62	22.86
Si# 220	2.7 ± 0.2	1.80	32.08

Como podemos notar através da Tabela acima, os valores do *bandgap* óptico calculados através dos espectros de transmissão obtidos experimentalmente e os valores calculados numericamente pelo *PUMA* apresentaram um erro percentual relativamente pequeno para as amostras com maior espessura (3000 e 1000 nm), tendo seu valor aumentado significativamente para as amostras com 300 e 100 nm de espessura, mesmo o software tendo reproduzido com razoável precisão os espectros de transmissão experimentais para estas amostras. Finalmente, os valores do *bandgap* obtidos pelo *PUMA* das amostras com 10 e 30 nm não estão mostrados, pois o software não funcionou satisfatoriamente bem para as amostras com estas espessuras.

Por fim, ainda em relação ao software *PUMA*, vale observar que foram enfrentadas diversas dificuldades com a sua utilização, no sentido de que ele não funcionou satisfatoriamente para amostras com espessuras menores do que 100 nm e, além disso,

estava apresentando um erro percentual muito grande quando utilizávamos em sua linha de comando o substrato de quartzo cristalino. Com isso, fomos obrigados a utilizar na linha de comando do *PUMA* o substrato de vidro, o que nos gerou um erro percentual aceitável para a maioria das amostras, visto que o índice de refração (parâmetro que diferencia os diferentes tipos de substrato no programa) do vidro é muito parecido com o índice de refração do quartzo na região de comprimento de onda de nosso interesse.

Referências

- [1] N. A. Blum e C. Feldman, *J. Non-Cryst. Solids* **22**, 29 (1976).
- [2] C. Hayzelden e J. L. Batstone, *J. Appl. Phys.* **73**, 8279 (1993).
- [3] L. A. Clevenger, C. V. Thompson, R. C. Cammarata, e K. N. Tu, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 795 (1988).
- [4] I. Chambouleyron, F. Fajardo, e A. R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3233 (2001).
- [5] A. R. Zanatta e I. Chambouleyron, *J. Appl. Phys.* **97**, 094914 (2005), e referências internas.
- [6] P. Hashemi, J. Derakhshandeh, S. Mohajerzadeh, M. Robertson, e A. Tonita, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 966 (2004).
- [7] R. C. Cammarata, C. V. Thompson, e K. N. Tu, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1106 (1987).
- [8] F. H. M. Spit. D. Gupta, e K. N. Tu, *Phys. Rev. B* **39**, 1255 (1989), e referências internas.
- [9] A. A. Istratov, P. Zhang, R. J. McDonald, A. R. Smith, M. Seacrist, J. Moreland, J. Shen, R. Wählich, e E. R. Weber, *J. Appl. Phys.* **97**, 023505 (2005).
- [10] A. Y. Kuznetsov e B. G. Svensson, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2229 (1995).
- [11] R. N. Ghoshtagore, *J. Appl. Phys.* **40**, 4374 (1969).
- [12] R. Tsu, J. G. Hernandez, S. S. Chao, S. C. Lee, e K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 534 (1982).
- [13] Veja, por exemplo, H. J. Kim, S. H. Jeon, T. Y. Jeon, e D. Y. Noh, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 1188 (2004), e referências internas.
- [14] M. Cardona, em *Light Scattering in Solids, Topics in Applied Physics Vol. 8* (Springer Verlag, New York, 1975).
- [15] I. H. Campbell e P. M. Fauchet, *Sol. Stat. Commun.* **58**, 739 (1986).
- [16] P. M. Fauchet e I. H. Campbell, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **14**, S79 (1988).
- [17] K. A. Tanaka, E. Maruyama, T. Shimada, and H. Okamoto, em *Amorphous Silicon* (John Wiley & Sons, Chichester UK, 1999).
- [18] Y. Z. Wanga e O. O. Awadelkarim, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (6), 3352 (1998).
- [19] J. Schneider, J. Klein, M. Muske, S. Gall, e W. Fuhs, *J. Non-Cryst. Solids* **338**, 127 (2004).
- [20] Y. P. Zeng, Y. F. Lu, Z. X. Shen, W. X. Sun, T. Yu, L. Liu, J. N. Zeng, B. J. Cho, e C. H. Poon, *Nanotechnology* **15**, 658 (2004).

- [21] A. A. D. T. Adikaaria e S. R. P. Silva, *J. Appl. Phys.* **97**, 114305 (2005).
- [22] In-Cha Hsieh, Bing-Rui Wu, Shui-Yang Lien, e Dong-Sing Wu, *Thin Solid Films* **493**, 185 (2005).
- [23] S. J. Park, Y. M. Ku, K. H. Kim, E. H. Kim, B. K. Choo, J. S. Choi, S. H. Kang, Y. J. Lim, e J. Jang, *Thin Solid Films* **511**, 243 (2006).
- [24] V. I. Trofimov, I. V. Trofimov, e J. Kim, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B Beam Interact. Mater. Atoms* **216**, 334 (2004).
- [25] V. I. Trofimov, I. V. Trofimov, e J. Kim, *Thin Solid Films* **495**, 398 (2006).
- [26] J. I. Pankove, em *Optical Process in Semiconductors* (Dover Publications, NY, 1971).
- [27] S. Nishikawa, H. Kakihuma, H. Fukuda, T. Watanabe, e K. Nihei, *J. Non-Cryst. Solids* **77**, 1077 (1985).
- [28] T. Tiedje, C R. Wronski, P. Persans, e B. Abeles, *J. Non-Cryst. Solids* **77**, 1031 (1985).
- [29] L. Ley, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **118**, 329 (1988).

Capítulo 6 – Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho estudamos os mecanismos responsáveis pela cristalização induzida por concentrações crescentes de níquel, na faixa de 0.1 a 10 *at.%*, em filmes de silício amorfo (*a*-Si), depositados em substratos de silício cristalino (*c*-Si), germânio cristalino (*c*-Ge), quartzo cristalino e vidro, e possuindo diferentes espessuras, na faixa de 10 a 3000 nm. 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, morfológicas e estruturais investigadas em função de diferentes tratamentos térmicos, diferentes espessuras e concentrações de Ni, para os diversos tipos de substratos adotados. Para isto, diferentes técnicas de caracterização foram utilizadas: espectroscopia *Raman*, transmissão óptica, *EDS*, técnicas de microscopia (óptica e *SEM*), etc.

Os principais resultados obtidos estão destacados abaixo, e mostraram a influência da concentração de Ni, da espessura das amostras e do tipo de substrato adotado no processo de cristalização, onde podemos concluir, da análise dos espectros *Raman* medidos após cada ciclo de tratamento térmico, e das medidas de transmissão óptica, que: (a) a quantidade de Ni e a espessura determinam a temperatura para o qual se inicia a cristalização dos filmes de *a*-Si; (b) a fração cristalina depende da temperatura de tratamento térmico, da quantidade de Ni, da espessura da amostras e da natureza do substrato; (c) filmes depositados em substratos de quartzo cristalizam em concentrações de Ni ($0.1 < [\text{Ni/Si}] < 1.0 \text{ at.}\%$) que não induzem cristalização similar em amostras idênticas depositados nos outros três tipos de substratos; (d) para temperaturas de tratamento térmico entre 600 e 800 °C a fração cristalina alcançou valores entre 50-60 %, independente da natureza do substrato e da espessura da amostras; (e) nesta faixa de temperatura, os espectros *Raman* indicaram a presença de cristais de NiSi_2 em todos os filmes com $[\text{Ni/Si}] \geq 3 \text{ at.}\%$; (f) a máxima fração cristalina medida (~ 80 %) foi obtida nos filmes depositados em quartzo tratados termicamente a 1000 °C; (g) a natureza cristalina ou amorfa do substrato, assim como a difusividade do Ni por ele, influencia o processo de cristalização; (h) muito embora não tenhamos explorado em detalhe o papel do Ar no processo de cristalização, este certamente deve ser importante possibilitando uma maior ou menor flexibilidade da rede; (i) o valor máximo da transmissão óptica diminui significativamente conforme se aumenta a espessura das amostras, e é

ligeiramente menor para amostras dopadas com Ni; e (j) o *bandgap* óptico diminui sensivelmente com o aumento da espessura dos filmes, e não apresenta diferenças significativas com a inserção de Ni nas amostras.

Os resultados obtidos no presente trabalho sugerem fortemente que cristais de NiSi_2 , que foram detectados por espectroscopia *Raman*, agem como sementes de cristalização nos estágios preliminares da cristalização do *a*-Si. Entretanto, note que o aparecimento dos sinais *Raman* correspondentes ao NiSi_2 ocorreu somente em estágios avançados do processo, ou seja, em valores relativamente altos da fração cristalina. Contudo, acreditamos que nanocristais de NiSi_2 existam nos estágios iniciais da cristalização, mas, devido às suas pequenas dimensões e densidades, as medidas de espectroscopia *Raman* foram incapazes de detectá-los. Adicionalmente, também pudemos concluir que o tamanho médio dos nanocristais de Si é sempre maior em amostras contendo Ni do que nos filmes sem dopagem.

Por fim, como sugestões para a continuidade deste trabalho, podem-se propor:

- (1) A utilização de novas matrizes, tais como o germânio, por exemplo, e inserção de hidrogênio nas amostras.
- (2) A realização de um estudo sistemático do processo de cristalização empregando outros tipos de metais, como o Fe e o Cr, por exemplo.
- (3) A realização de um estudo mais aprofundado das medidas preliminares de *EXAFS*, na elucidação do ambiente químico das amostras durante o processo de cristalização, além da realização de novas caracterizações utilizando-se esta técnica.
- (4) Além das técnicas utilizadas, podemos obter informações complementares a partir de outras técnicas, como, por exemplo, *microscopia de transmissão eletrônica*, onde poderemos estudar aspectos estruturais adicionais; *medida de quatro pontas*, para estudos de condutividade elétrica; *luminescência*, na verificação de emissão de luz, etc.
- (5) Uma investigação das reais causas para o stress observado no sinal *Raman* relativo às contribuições cristalinas.

Apêndice A

Montagens Experimentais

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

Todos os filmes de *a*-Si 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 *sputtering* de rádio frequência (*Cooke C 71-3*) existente no LFF-IFSC, onde todos os filmes de *a*-Si foram preparados. 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. Mini-espectrômetro UV-VIS

O sistema utilizado para as medidas de transmissão óptica está apresentado na Figura 3. Trata-se de uma montagem experimental baseada em um mini-espectrômetro da *Ocean Optics* (fibras ópticas de acoplamento, grade de difração, detector *CCD* de Si, placa de aquisição e *software* de controle). Inclui, ainda: uma lâmpada de deutério e halogênio DH-2000-BAL da Mikropack como fonte de excitação luminosa, e porta-amostras.

Figura 3 – Montagem experimental para as medidas de transmissão na região do UV-VIS ($\sim 200 - 800 \text{ nm}$). No detalhe: software de controle, lâmpada de deutério e halogênio, amostra e porta-amostras, fibras ópticas para a lâmpada e para o mini-espectrômetro da *Ocean Optics*.

4. 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 4 – 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.

5. Equipamento de medida de Espessura

As medidas de espessura foram realizadas no Laboratório de Cerâmicas Ferroelétricas (GCFerr) do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (DF-UFSCAR). O sistema utilizado consiste em um perfilômetro VL520 da Mitutoyo com possibilidade de medir amostras com espessura de até 200 μm , e com resolução de 0.5 nm. Usualmente, nas medidas de espessura, a ponta diamantada mostrada na Figura abaixo percorreu distâncias da ordem de poucos milímetros, de forma a detectar os degraus existentes nas amostras, devido ao processo de deposição.

Figura 5 – Foto do perfilômetro existente no GCFerr (DF-UFSCAR). Em destaque estão os componentes deste sistema: software de aquisição de dados, joystick regulador de posição, ponta diamantada e porta-amostras, regulador de altura e marcador de perfil.

Apêndice B

Técnicas Complementares

Este apêndice apresenta alguns resultados relativos aos filmes de *a*-Si quando caracterizados pelas técnicas de microscopia de força atômica (*AFM*) e Extended X-ray Absorption Fine Structure (*EXAFS*), que se mostraram em completo acordo com os resultados obtidos pelas demais técnicas experimentais utilizadas no presente trabalho.

1. Microscopia de Força Atômica

O microscópio de força atômica (*Atomic Force Microscope – AFM*), além de construir imagens topográficas a nível atômico, é uma das principais ferramentas para a manipulação da matéria em escalas nanométricas [1].

O *AFM* consiste de uma “alavanca” (ou cantilever) com uma ponta fina em seu extremo, tipicamente composta de silício ou nitreto de silício, com o tamanho da ordem de nanômetros. A força de Van der Waals [2] entre a ponta e a amostra gera uma deflexão da alavanca de acordo com a lei de Hooke, onde a constante da mola da alavanca é conhecida. Tipicamente, a deflexão é medida utilizando um laser que é refletido da alavanca até uma série de fotodiodos. Um método alternativo para determinar a deflexão da alavanca pode ser conseguido utilizando-se sondas de *AFM* piezoresistivas. Estas sondas são fabricadas com elementos piezoresistivos que agem como medidores de tensão. Utilizando uma ponte de Wheatstone [2] a tensão na sonda de *AFM* devido à deflexão pode ser medida, mas este método não é tão sensível quanto o método de deflexão a laser.

Se a ponta fosse rastreada a altura constante, existiria um risco de que a ponta colidisse com a superfície, causando danos. Por isso, na maioria dos casos, um mecanismo sensível à posição é empregado para ajustar a distância da ponta até a amostra, mantendo-se constante a força entre elas. Geralmente, a amostra é colocada sobre um tubo piezoelétrico, que pode mover a amostra na direção z para manter a força constante, e nas direções x e y para rastrear a amostra. O mapa resultante $s(x,y)$ representa a topografia da amostra.

Vários modos de operação têm sido desenvolvidos para o *AFM*. Os modos primários de operação são o de *contato*, o de *não-contato* e o de *contato dinâmico*. No modo de operação de *contato*, a força entre a ponta e a superfície é mantida constante

durante o rastreamento mantendo-se uma deflexão constante. No modo de *não-contato*, a alavanca é posta a oscilar perto ou acima da sua frequência de ressonância. A oscilação varia devido às forças de interação entre a ponta e a amostra. Estas variações geram informações sobre as características da amostra. Devido ao fato de muitas amostras desenvolverem uma camada líquida, manter a ponta perto o suficiente da amostra para a detecção destas forças interatômicas, impedindo a ponta de tocar na superfície, é o principal obstáculo para o modo de não-contato em condições ambientes. O modo de *contato dinâmico* foi desenvolvido para evitar este problema [3]. Neste modo, a alavanca oscila tal que ela entra em contato com a amostra em cada ciclo de oscilação, e então é aplicada uma força suficiente para separar a ponta da amostra.

Métodos para os modos de operação de *não-contato* e *contato dinâmico* incluem modulação de frequência e modulação de amplitude. Na modulação de frequência, variações na frequência de oscilação geram informações sobre as características da amostra. Na modulação de amplitude (mais conhecido como *modo de batida*) [1], variações na amplitude de oscilação geram informações topográficas sobre a amostra. Adicionalmente, variações na fase de oscilação no *modo de batida* podem ser usadas para distinguir entre diferentes tipos de materiais na superfície.

Figura 1 – Diagrama esquemático de um Microscópio de Força Atômica (AFM).

Assim como mostrado no Capítulo 4, devido ao aparecimento de aglomerados de partículas na superfície das amostras em altas temperaturas de tratamento térmico, vistas por *SEM*, vimos a necessidade de um estudo morfológico adicional utilizando-se a técnica de *AFM*, com o intuito de confirmar as dimensões destas estruturas. Os principais resultados estão resumidos abaixo, onde utilizamos o equipamento de

microscopia de força atômica existente no *IFSC*, da *Digital Instruments*, modelo *Nanoscope 3A MultiMode*, em modo de *contato*. Com o uso do software *n-Surf*[®], fomos capazes de analisar as imagens obtidas por *AFM*, e as figuras a seguir mostram alguns dos resultados obtidos.

Figura 2 – Resultados de medidas de AFM para uma amostra de *a-Si* com 2000 nm de espessura, depositada em quartzo, dopada com $[Ni] = 1 \text{ at.}\%$ e tratada termicamente à 800 °C, onde em (a) temos uma representação bidimensional da superfície da amostra, em (b) temos sua representação tridimensional e em (c) vemos o perfil da superfície da amostra quando percorrido pela linha verde mostrada em (a).

Figura 3 - Resultados de medidas de AFM para uma amostra de *a-Si*, com 2000 nm de espessura, depositada em quartzo, dopada com $[Ni] = 10 \text{ at.}\%$ e tratada termicamente à 800 °C: (a) representação bidimensional da superfície da amostra, (b) representação tridimensional e (c) perfil da superfície da amostra quando percorrido pela linha verde mostrada em (a).

Através da observação das Figuras 2 e 3 é interessante notar como a distribuição e a altura das estruturas microscópicas encontradas na superfície das amostras variou para as diferentes concentrações atômicas de Ni mostradas. Como podemos observar, a

altura das estruturas mais proeminentes na superfície das amostras aumentou em cerca de dez vezes da amostra com 1 *at.%* para a amostra com 10 *at.%* de Ni.

2. Extended X-ray Absorption Fine Structure

Espectros obtidos pela técnica de Extended X-ray Absorption Fine Structure (*EXAFS*) são uma representação gráfica do valor do coeficiente de absorção de um material contra energia, na faixa de 500–1000 eV (incluindo uma borda de absorção perto do começo do espectro). Através de uma análise cuidadosa da parte oscilatória do espectro após a borda de absorção, podemos obter informações relativas à coordenação do átomo central excitado. A teoria dizendo qual o tipo de informação contida nas oscilações está descrita de uma forma simples a seguir [4].

Espectros de absorção de raios-X são produzidos geralmente na faixa de 200–35000 eV. Nesta faixa de energia, o principal processo para a absorção dessa radiação é aquele onde um fóton é completamente absorvido e expulsa um fotoelétron do átomo absorvedor, deixando para trás um buraco [5]. Este átomo excitado contendo um buraco pode produzir excitações adicionais neste modelo simples, mas esta probabilidade é ignorada. Este fotoelétron será ejetado com uma energia igual à energia do fóton incidente menos sua energia de ligação, quando no átomo. Este fotoelétron irá interagir com os átomos vizinhos (Figura 4).

Figura 4 – Diagrama esquemático da porção radial da onda fotoeletrônica (linhas sólidas) sendo retro-espalhada pelos átomos da vizinhança (linhas pontilhadas).

Considerando a natureza ondulatória do fotoelétron ejetado, e considerando os átomos como pontos espalhadores, uma visão simples do fenômeno é aquela em que as ondas retro-espalhadas interferem com a onda dianteira (fótons), produzindo assim picos ou vales. Este é um efeito de interferência associado ao estado final. Já que a probabilidade de transição é dada por um elemento de matriz entre o estado final e inicial, e o coeficiente de absorção está relacionado com a probabilidade de transição, esta interferência afeta o coeficiente de absorção, que é a grandeza medida num experimento de Espectroscopia de Absorção de raios-X (XAS) [6]. O elemento de matriz é não-nulo somente onde o estado inicial é não-nulo e, portanto, precisamos calcular a interferência somente no centro do átomo (de onde o fotoelétron foi arrancado) que absorveu o fóton. O comprimento de onda do fotoelétron depende da sua energia, e, portanto, a fase da onda retro-espalhada no átomo central irá mudar com a energia do fóton incidente, devido à natureza ondulatória do efeito de interferência. Como a amplitude de retro-espalhamento e a fase são dependentes do tipo de átomo que realizou o retro-espalhamento e da distância que ele está do átomo central, informações relativas à coordenação do átomo que absorveu o fóton podem ser obtidas pela análise de *EXAFS*.

Com o intuito de determinar o comportamento dos átomos nas vizinhanças do níquel nas amostras de *a*-Si, espectros de *EXAFS* foram coletados na *borda-K* do Ni, em colaboração com o grupo do Prof. Giuseppe Dalba (Università degli Studi di Trento, Itália). A Figura 5 mostra o espectro de *XANES* (X-ray Absorption Near-edge Spectroscopy) [7] na *borda-K*, onde mostramos o espectro do Ni metálico e do NiSi₂ cúbico como referências.

Figura 5 – Espectro de XANES da borda-K do Ni, para amostras dopadas com $[Ni] = 0.5 \text{ at.}\%$, com 3000 nm de espessura, depositadas sobre quartzo, sem tratamento térmico (As deposited) e para as temperaturas de 600, 700 e 800 °C. Os espectros do Ni metálico e do NiSi₂ cúbico foram utilizados como referência.

A Figura 6 mostra os espectros normalizados de EXAFS da borda-K do Ni, onde novamente o NiSi₂ cúbico foi usado como referência.

Figura 6 – Espectros normalizados de EXAFS da borda-K do Ni, para amostras dopadas com $[Ni] = 0.5 \text{ at.}\%$ com 3000 nm de espessura, depositadas sobre quartzo, sem tratamento térmico (AD) e para as temperaturas de 600, 700 e 800 °C. O espectro do NiSi₂ cúbico foi utilizado como referência.

A análise dos espectros de *EXAFS* permitiu obter alguns parâmetros em função do tratamento térmico, que foram: a distância média entre os átomos de Ni e os primeiros átomos vizinhos de Si (R) e o número de coordenação médio (N) [8-10], mostrados na Tabela a seguir.

Tabela 1 - Distância média entre os átomos de Ni e Si R e número de coordenação médio N , obtidos a partir da análise dos espectros de *EXAFS* para algumas amostras de *a-Si*, em função do tratamento térmico.

Temperatura	R Ni-Si (Å)	N
As-deposited	2.31 ± 0.002	5.66 ± 0.64
600	2.33 ± 0.002	7.68 ± 0.44
700	2.30 ± 0.003	6.93 ± 0.90
800	2.34 ± 0.002	7.74 ± 0.72

Uma análise preliminar dos dados da Tabela acima e das Figuras 5 e 6 nos permite inferir que: a faixa do espectro de *EXAFS* obtida pela técnica de *XANES* não indica a presença de aglomerados de Ni; nas vizinhanças dos átomos de Ni podemos encontrar o NiSi_2 , o que é confirmado pelo valor médio de N na tabela acima; a distância da ligação Ni-Si na amostra sem tratamento térmico é 2.31 ± 0.002 Å e aumenta para 2.34 Å na temperatura de 800 °C, que é a distância da ligação Ni-Si na amostra de referência (NiSi_2), o que indica uma relaxação da rede, compatível com o processo de tratamento térmico.

Referências

- [1] D. A. Skoog, F. J. Holler, e T. A. Nieman, em *Princípios de Análise Instrumental* (Bookman, 2002).
- [2] D. Halliday, R. Resnick, e J. Walker, em *Fundamentals of Physics* (7ª Edição, Wiley, 2004).
- [3] Q. Zhong, D. Innis, K. Kjoller, e V.B. Elings, *Surf. Sci. Lett.* **290**, L688 (1993).
- [4] C. A. Ashley e S. Doniach, *Phys. Rev. B* **11**, 1279 (1975).
- [5] Veja, por exemplo, R. Eisberg e R. Resnick, em *Física Quântica* (4ª Edição, Editora Campus Ltda, 1986).
- [6] S. J. Gurman, *J. Synchrotron Rad.* **2**, 56-63 (1995).
- [7] A. Bianconi, A. D. Cicco, N. V. Pavel, M. Benfatto, A. Marcelli, C. R. Natoli, P. Pianetta, e J. Woicik, *Phys. Rev. B* **36**, 6427 (1987).
- [8] J. J. Rehr e R.C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 621 (2000).
- [9] B. Ravel e M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537 (2005).
- [10] M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **8**, 322 (2001).