UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

IVAN BRAGA GALLO

Estudo espectroscópico de filmes de SiFe

SÃO CARLOS
2010

IVAN BRAGA GALLO

Estudo espectroscópico de filmes de SiFe

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta

SÃO CARLOS
2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Gallo, Ivan Braga

Estudo espectroscópico de filmes de SiFe./ Ivan Braga Gallo;
orientador Antonio Ricardo Zanatta.-- São Carlos, 2010.

83 p.

Dissertação (Mestrado em Ciência - Área de concentração:
Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade
de São Paulo.

1. β -FeSi₂. 2. Filmes finos. 3. Espectroscopia Raman.
4. Fotoluminescência no infravermelho. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Ivan Braga Gallo

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

Aprovado(a) em: 01.07.2010

Comissão Julgadora

Prof(a). Dr(a). Antonio Ricardo Zanatta

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof(a). Dr(a). Fernando Iikawa

Instituição: UNICAMP

Assinatura

Dr(a). Leonardo de Boni

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que me deu forças, sabedoria e condições para realizar esse trabalho.
A Ele toda honra e toda glória.

Ao professor Dr. Antonio Ricardo Zanatta, por sua orientação, empenho e grande ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, Rubens e Jussara, e ao meu irmão Vinícius, por toda educação, aprendizado e apoio durante todos esses anos.

Aos meus companheiros de laboratório, Cristina, Fábio, Leiliane e Miryam, pela amizade e companheirismo.

A todos os meus colegas do IFSC, também pela amizade e companheirismo.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

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

RESUMO

GALLO, I. B. **Estudo espectroscópico de filmes de SiFe**. 2010. 83 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Na busca por novos materiais opto-eletrônicos, vários têm sido os compostos estudados. Dentre os mais interessantes destacam-se aqueles que apresentam compatibilidade com a atual indústria (micro-) eletrônica e/ou de tele-comunicações. Dentro deste contexto ocupam posição privilegiada compostos à base de silício e sob a forma de filmes finos – de modo a possibilitar sua integração e aplicação em larga escala. Motivado por estes aspectos, o presente trabalho diz respeito à investigação de filmes finos do sistema Si+Fe com emissão na região do infravermelho. Assim sendo, filmes de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) e não-hidrogenado (a-Si), dopados com diferentes concentrações de Fe, foram depositados pela técnica de *sputtering* de rádio frequência. Após o processo de deposição, os filmes foram submetidos a tratamentos térmicos (em atmosfera de argônio) a 300, 450, 600, 750, e 900 °C por 15min (cumulativo), e a 800 °C por 2h (não-cumulativo). As amostras assim obtidas foram sistematicamente investigadas por intermédio de diferentes técnicas espectroscópicas: composicional (EDS - *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*), de transmissão óptica na região do visível-infravermelho próximo (VIS-NIR), de espalhamento Raman, e de fotoluminescência (PL). As medidas de EDS revelaram que, em função das condições de preparo das amostras, a concentração de Fe no a-SiFe:H foi ~ 10 vezes menor que a presente nas amostras de a-SiFe. Os espectros de transmissão óptica indicaram variações no *bandgap* óptico associadas à concentração de Fe e à realização dos tratamentos térmicos. A partir das medidas de espalhamento Raman foi possível verificar que todos os filmes conforme depositados (AD- *as deposited*) e tratados até 600 °C por 15min possuem estrutura amorfa. Tratamentos térmicos a temperaturas maiores induzem a cristalização do silício e o aparecimento da fase β -FeSi₂ – que é opticamente ativa na região do infravermelho. Por fim, medidas de fotoluminescência mostraram que apenas as amostras tratadas a 800 °C por 2h (a-SiFe:H dopada com 0.08 at.% de Fe e a-SiFe dopada com 0.79 at.% de Fe) apresentam emissão na região do infravermelho (~ 1500 nm). Dentre as prováveis causas para a atividade óptica destas amostras devemos considerar o efeito combinado da concentração de Fe (e de cristalitos de β -FeSi₂) e das suas características ópticas-estruturais.

Palavras-chave: β -FeSi₂. Filmes finos. Espectroscopia Raman. Fotoluminescência no infravermelho.

ABSTRACT

GALLO, I. B. **Spectroscopic study of SiFe films**. 2010. 83 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Many compounds have been studied, in order to find new optoelectronic materials. Within the most interesting are those which show compatibility with the actual (micro)-electronic and/or telecommunications industry. In this context, silicon based compounds under thin films form have advantages – to allow its integration and application on large scale. Motivated by these aspects, the present work reports the investigation of Si+Fe thin film system with emission in the infrared region. At this way, hydrogenated (a-Si:H) and hydrogen-free (a-Si) amorphous silicon films, doped with different iron concentrations, were deposited by the radio frequency sputtering technique. After the deposition process, the films were submitted to thermal annealing treatments (in an argon atmosphere) at 300, 450, 600, 750 and 900°C for 15min (cumulative), and at 800°C for 2h (not cumulative). The obtained samples were systematically investigated through different spectroscopic techniques: compositional (EDS – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), optical transmission in the visible-near infrared region (VIS – NIR), Raman scattering and photoluminescence. The EDS measurements showed that, depending on the deposition conditions of the samples, the iron concentration in a-SiFe:H was ~ 10 times smaller than the present in the samples of a-SiFe. The optical transmission spectra indicated variations in the optical bandgap associated to Fe concentration and thermal annealing treatments. From Raman scattering measurements it was possible to verify that all films as deposited (AD) and annealed till 600°C for 15min have an amorphous structure. Thermal treatments at higher temperatures induce the silicon crystallization and the appearance of β -FeSi₂ phase – which is optically active in the infrared region. Finally, photoluminescence measurements showed that only the samples annealed at 800 °C for 2h (a-SiFe:H doped with 0.08 at.% of Fe and a-SiFe doped with 0.79 at.% of Fe) have emission in the infrared region (~ 1500 nm). Among the probable reasons for the optic activity of these samples we have to take into account the combined effect of Fe concentration (and of β -FeSi₂ crystallites) and its optic-structural characteristics.

Keywords: β -FeSi₂. Thin films. Raman spectroscopy. Infrared photoluminescence.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 (a) Espectro de perdas por transmissão (dB/km), em função do comprimento de onda do fóton (na região do infravermelho), de uma fibra óptica à base de sílica, e (b) representação esquemática do diagrama de níveis de energia associados ao íon Er^{3+} . Note que a transição entre os níveis $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} coincide com a janela de maior transmissão das atuais fibras ópticas..... 24
- Figura 1.2 - Número típico de transistores contidos em um *chip* de computador entre ~ 1970 e 2005. A esta evolução no número de transistores ao longo dos anos (levando-se em conta, também, aspectos econômicos), dá-se o nome de lei de Moore. A fim de ilustrar o desenvolvimento tecnológico por trás do aumento do número de transistores, as dimensões típicas dos *gates* dos transistores de filme fino (TFT – *thin film transistor*) constituintes de alguns *chips* estão indicadas..... 24
- Figura 2.1 - Representações esquemáticas (tri-dimensionais) de: (a) uma estrutura tetraedricamente coordenada (Si cristalino, por exemplo), e (b) uma estrutura desordenada correspondente ao Si amorfo (a-Si). Em detalhe, em vermelho, as células unitárias de cada uma das representações..... 33
- Figura 2.2 - (a) Representação artística (bi-dimensional) da estrutura atômica de um semiconductor tetraedricamente coordenado, apresentando variações nos ângulos e comprimentos das ligações químicas, e uma *dangling bond*. (b) Representação da densidade de estados eletrônicos (DOS- *density of states*) para um semiconductor amorfo. As linhas pontilhadas (E_C e E_V) identificam os estados eletrônicos tipicamente encontrados em um semiconductor

	cristalino.....	34
Figura 2.3 -	Representação artística das bandas de valência e de condução do β -FeSi ₂ (<i>bandgap</i> direto ou indireto?) e do Si cristalino (<i>bandgap</i> indireto). Na figura também estão representados os níveis eletrônicos associados às linhas D1–D4 (deslocações no Si cristalino).....	37
Figura 2.4 -	Espectro de foto-luminescência (4.2 K e $\lambda_{\text{exc}} = 647$ nm) de um <i>wafer</i> de silício deformado plasticamente a 650 °C ao longo da direção [213]. O <i>wafer</i> (silício produzido pela técnica de <i>float zone</i> e dopado com $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ de B) foi deformado de modo a apresentar uma densidade de deslocações igual a $8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$	38
Figura 3.1 -	Representação do princípio da técnica de <i>sputtering</i> : (a) um íon acelerado se aproxima do alvo sólido e, (b) após o impacto íon-alvo várias partículas são removidas e liberadas em várias direções.....	40
Figura 3.2 -	Processo de deposição de um filme fino de silício pela técnica de <i>sputtering</i> . Íons de argônio são acelerados contra um alvo de silício mediante a aplicação de um campo elétrico $\vec{E}$. Após a colisão, partículas são arrancadas do alvo de silício e se depositam sobre a superfície de substratos, dando origem ao filme.....	40
Figura 3.3 -	Equipamento de <i>sputtering</i> de rádio frequência (<i>Cooke C 71-3</i>), e alguns dos seus principais componentes, existente no Laboratório de Filmes Finos – Instituto de Física de São Carlos.....	41
Figura 3.4 -	(a) Montagem experimental utilizada para as medidas de	

transmissão óptica entre ~ 200 e 1100 nm (UV-VIS-NIR). (b) Detalhe do interior do mini-espectrômetro (*OceanOptics* PC2000) considerado nas medidas de transmissão óptica: 1- entrada do sinal de transmissão, via fibra óptica, 2- fenda de entrada ($200\ \mu\text{m}$) do espectrômetro, 3- espelho colimador, 4- grade de difração ($600\ \text{l/mm}$), 5- espelho plano, 6- detector CCD (*charge coupled device*) onde o sinal óptico é convertido em digital e enviado ao micro-computador..... 43

Figura 3.5 - Espectro de transmissão óptica de um filme de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) depositado sobre substrato de quartzo cristalino pela técnica de *sputtering* de rádio frequência (filme Si 224). O espectro foi obtido à temperatura ambiente com o auxílio da montagem experimental indicada na Figura 3.4..... 44

Figura 3.6 - Espectro de absorção óptica de um filme semicondutor amorfo, conforme gerado a partir do espectro de transmissão óptica (Figura 3.5) e processado pelo software PUMA. Em detalhe: os bandgap ópticos E_{03} e E_{04} , bem como um diagrama esquemático indicando as três principais regiões de absorção em um filme semicondutor amorfo..... 45

Figura 3.7 - Representação do parâmetro E_U de Urbach [Eq. (3)] em função do parâmetro $B^{1/2}$ [Eq. (2)] para vários filmes de a-Si(H) e a-Ge(H) com diferentes concentrações de nitrogênio e carbono. Note que, para os materiais considerados, E_U e $B^{1/2}$ são inversamente proporcionais: materiais de boa qualidade possuem $E_U \sim 50\ \text{meV}$ e $B^{1/2} \sim 800\ (\text{eV cm})^{-1/2}$ 47

Figura 3.8 - Representação dos níveis de energia vibracional de uma molécula, indicando os possíveis mecanismos de espalhamento de radiação eletromagnética: espalhamento elástico ou Rayleigh ($v_{\text{in}} = v_{\text{sc}}$),

espalhamento inelástico ou Raman (Stokes com $\nu_{in} > \nu_{sc}$, e anti-Stokes com $\nu_{in} < \nu_{sc}$)..... 48

Figura 3.9 - Foto do equipamento de micro-Raman (*Renishaw* RM2000) disponível no Laboratório de Filmes Finos – IFSC. Em destaque estão alguns dos principais componentes do equipamento: câmera de vídeo, estágio motorizado XYZ, microscópio óptico, filtros Notch, espectrógrafo, acessório para realização de imagens Raman e de foto-luminescência, detector CCD, etc 49

Figura 3.10 - Espectros de espalhamento Raman de um filme de silício amorfo sem tratamento térmico (AD - *as-deposited*) e após tratamentos térmicos a 750 °C com diferentes durações (15, 30, 45, 60, 90, e 120 min). Os filmes foram depositados pela técnica de *sputtering* de rádio frequência, sobre substratos de quartzo, e os tratamentos realizados em um forno com temperatura e atmosfera controladas. O espectro Raman de um *wafer* de silício cristalino (c-Si) é apresentado como referência..... 49

Figura 3.11 - (a) Foto do equipamento (microscópio eletrônico de varredura) utilizado para as medidas de EDS. Em destaque estão os principais componentes do equipamento. (b) Diagrama esquemático do processo associado à medida de EDS: um elétron da camada K é removido a partir da energia fornecida pelo feixe de elétrons incidentes sobre a amostra; em seguida, um elétron da camada L decai para a camada K emitindo um fóton (geralmente, na faixa dos raios-x) com energia correspondente à diferença entre as camadas K e L..... 51

Figura 3.12 - Foto da montagem experimental utilizada nas medidas de foto-luminescência na região do infravermelho. Conforme indicado na foto, o sistema é composto por: *laser* de Ar^+ (multi-linhas); monocromador JY (100 mm) para a separação das linhas do *laser*;

espelhos, lentes e filtros especiais; um criostato de hélio para medidas em função da temperatura ($\sim 10\text{--}400\text{ K}$); *chopper* óptico; monocromador (500 mm); detectores na região do UV-VIS (PMT-*photomultiplier tube*) e do IR (detector de Ge)..... 52

Figura 3.13 - Principais mecanismos de recombinação em um semicondutor amorfo, ilustrados num diagrama de posição espacial. 1– excitação do elétron; 2&3–ionização térmica e termalização, onde os elétrons “transitam” dentro dos estados de cauda, perdendo energia através da emissão de fônons- caracteriza-se pela difusão dos elétrons, que inicialmente estavam na borda da banda de valência (termalização); 4– recombinação não-radiativa onde os elétrons tunelam até um defeito, de onde podem decair até a borda (ou banda) de valência e se recombinar de forma radiativa (6); e 5– recombinação radiativa, caracterizada pela emissão de fótons (PL)..... 54

Figura 4.1 - Espectros de EDS de amostras de a-SiFe, conforme depositados. As principais linhas de emissão de raios-x estão indicadas na figura. Em detalhe vemos a concentração atômica de Fe (0, 0.06, 0.20, 0.79, e 2.11 at.%) determinada a partir das áreas ocupadas pelas transições devidas ao Si e ao Fe, em função da área do alvo recoberta por Fe durante as deposições..... 55

Figura 4.2 - Espectros de transmissão óptica de amostras de a-Si com 0; 0.79 e 2.11 at.% de Fe: conforme depositadas (AD), e tratadas a 600 e 900 °C por 15min e a 800 °C por 2h. A partir dos espectros fica evidente que o *bandgap* óptico das amostras diminui com o aumento de [Fe] e aumenta sob a influência do tratamento térmico.. 56

Figura 4.3 - Espectros Raman de amostras de Si contendo 0, 0.79 e 2.11 at.% de Fe: conforme depositadas (AD) e tratadas a 600, 750 e 900°C por 15 min e a 800°C por 2h. Todas as amostras não tratadas (AD) e tratadas até 600°C/15min possuem uma estrutura amorfa. Apenas a

partir de 750°C ocorre a formação do silício cristalino (contribuições em ~ 300 , 525 e 980 cm^{-1}) e do $\beta\text{-FeSi}_2$ (picos A, B, C e D). Todos os filmes foram depositados sobre substratos de quartzo cristalino. Para fins comparativos, os espectros Raman do quartzo cristalino e do silício cristalino estão representados..... 58

Figura 4.4 - Espectro de fotoluminescência (obtido a 10 K) de uma amostra de a-Si dopada com 0.79 at.% de Fe, depositada sobre c-Si, e tratada a 800 °C por 2h. Um espectro de referência do silício cristalino (c-Si), medido sob as mesmas condições, também é apresentado para efeito de comparação. O sinal em ~ 1130 nm (identificado por FE-TO, *free-exciton transverse optical*) deve-se à contribuição do c-Si..... 59

Figura 4.5 - Concentração de Fe, conforme determinada a partir de medidas de EDS, em amostras de a-Si e a-Si:H em função da área de ferro. Apesar de se utilizar exatamente a mesma área de Fe durante as deposições, é interessante notar a grande diferença entre as [Fe] apresentada pelas amostras de a-Si ([Fe] = 0, 0.06, 0.20, 0.79 e 2.11 at.%) e de a-Si:H ([Fe] = 0, 0.01, 0.03, 0.08 e 0.28 at.%). As linhas são apenas guias para os olhos..... 60

Figura 4.6 - Espectros de transmissão óptica em amostras de a-SiFe:H dopadas com 0; 0.078 e 0.28 at.% de Fe: conforme depositadas (AD), e tratadas a 600 e 750 °C por 15min e a 800 °C por 2h. Fica evidente, a partir dos espectros, a influência da presença de Fe e hidrogênio, bem como da realização de tratamentos térmicos, sobre as propriedades ópticas dos filmes..... 61

Figura 4.7 - Micro-fotografias da superfície de um filme de a-Si:H ([Fe] = 0 at.%): (a) conforme depositado (AD), (b) tratado a 750 °C por 15min, e (c) tratado a 800 °C por 2h. Micro-fotografias da superfície de um filme de a-Si:H contendo 0.28 at.% de Fe: (d)

	conforme depositado (AD), (e) tratado a 750 °C por 15min, e (f) tratado a 800 °C por 2h. Todas as micro-fotografias foram obtidas com a mesma magnificação (x500 – <i>scale bar</i> = 200 μm).....	61
Figura 4.8 -	Espectros Raman das amostras de SiFe:H dopadas com 0, 0.08 e 0.28 at.% de Fe (depositadas sobre quartzo): AD e tratadas a 600 e 750 °C por 15min e a 800 °C por 2h. De modo semelhante ao observado na série do SiFe, a fase $\beta\text{-FeSi}_2$ nas amostras hidrogenadas só é formada a partir de 750 °C. As letras A e B indicam os picos referentes a fase $\beta\text{-FeSi}_2$	63
Figura 4.9 -	Espectros de fotoluminescência (obtidos a 10 K) das amostras SiFe _{0.79%} e SiFe _{0.08%} :H, ambas tratadas a 800 °C por 2h. O sinal em $\sim 1130\text{ nm}$ (identificado por FE-TO, <i>free-exciton transverse optical</i>) deve-se à contribuição do c-Si.....	64
Figura 4.10 -	<i>Bandgaps</i> ópticos E_{Tauc} e E_{04} em função da concentração de Fe em amostras de SiFe e SiFe:H para diferentes tratamentos térmicos. Tanto a concentração de Fe quanto a realização de tratamentos térmicos a diferentes temperaturas induzem mudanças nos <i>bandgap</i> ópticos (E_{Tauc} e E_{04}) das amostras.....	66
Figura 4.11 -	Parâmetro $B^{1/2}$ em função do <i>bandgap</i> óptico E_{04} de amostras SiFe (a) não-hidrogenadas e (b) hidrogenadas, para diversos tratamentos térmicos e diferentes concentrações de Fe.....	67
Figura 4.12 -	Fração cristalina X_F associada à presença de c-Si, e proporção entre as quantidades de cristalitos de $\beta\text{-FeSi}_2$ e de c-Si (razão $\beta\text{-FeSi}_2 / \text{c-Si}$) para as séries de amostras de SiFe e SiFe:H. Os resultados levam em consideração amostras com diferentes concentrações de Fe e submetidas a tratamentos térmicos distintos.....	69

- Figura 4.13 - Representação do parâmetro $B^{1/2}$ em função do *bandgap* de Tauc (E_{Tauc}) para várias amostras de Si dopadas com Fe, submetidas a diferentes tratamentos térmicos. A e B indicam, respectivamente, regiões de ausência e baixa concentração de cristalitos de β -FeSi₂. A região C corresponde a amostras com alta desordem..... 71
- Figura 4.14 - Representação do parâmetro $B^{1/2}$ em função do *bandgap* de Tauc (E_{Tauc}) para amostras SiFe:H com diferentes concentrações de Fe e submetidas a tratamentos térmicos. Destaca-se a alta desordem do material indicada pelo baixo valor de $B^{1/2}$ ($< 300 \text{ (eV cm)}^{-1/2}$)..... 72
- Figura 4.15 - Espectros Raman das amostras de Si dopadas com (a) Mn e (b) Ni. Em ambos os casos, observa-se que as amostras sem tratamento térmico (AD) possuem uma estrutura amorfa e, após o tratamento a 800 °C por 2h ocorre a cristalização do silício, bem como dos silicetos de Mn (~ 270 e 315 cm^{-1})⁵⁷ e de Ni ($\sim 280 \text{ cm}^{-1}$)⁵⁸ 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 -	Alguns dos principais trabalhos experimentais, e características relevantes, envolvendo o sistema Si+Fe. Os resultados de fotoluminescência relativos a defeitos em Si cristalino também estão ilustrados para fins comparativos.....	26
Tabela 2.1 -	Exemplos de silicetos do tipo M_2Si , MSi e MSi_2 e correspondentes temperaturas de formação.....	36
Tabela 3.1 -	Identificação das amostras e algumas características de deposição. $[Fe]_{est.}$ corresponde à concentração de Fe conforme estimada a partir da Eq. (1), e a espessura dos filmes (d) é aquela indicada ao final da deposição pela micro-balança de quartzo.....	42

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	23
Capítulo 2 – Fundamentação Teórica	33
2.1 – Semicondutores Amorfos	33
2.2 – Silicetos e o Sistema Si+Fe	35
Capítulo 3 – Materiais e Métodos.....	39
3.1 – Síntese e Processamento de Amostras.....	39
3.2 – Técnicas de Caracterização	43
3.2.1 – Transmissão Óptica	43
3.2.2 – Espectroscopia Raman.....	47
3.2.3 – EDS (<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>).....	50
3.2.4 – Fotoluminescência no Infravermelho	52
Capítulo 4 – Resultados e Discussão	55
4.1 – Filmes de a-SiFe	55
4.1.1 – Composição dos filmes de a-SiFe (EDS)	55
4.1.2 – Medidas de transmissão óptica dos filmes de a-SiFe.....	56
4.1.3 – Características estruturais dos filmes de a-SiFe (Espectroscopia Raman)	57
4.1.4 – Medidas de fotoluminescência (PL)	58
4.2 – Filmes de a-SiFe:H	59
4.2.1 – Composição dos filmes de a-SiFe:H (EDS)	59
4.2.2 – Medidas de transmissão óptica dos filmes de a-SiFe:H	60
4.2.3 – Características estruturais dos filmes de a-SiFe:H (Espectroscopia Raman)	62
4.2.4 – Medidas de fotoluminescência (PL)	63
4.3 – Discussão	64
4.3.1 – Concentração de Fe nos filmes de a-Si(:H)	64
4.3.2 – Propriedades ópticas – <i>Bandgap</i> óptico e Desordem	65
4.3.3 – Cristalização e Fração cristalina	68
4.3.4 – Propriedades ópticas-eletrônicas – Fotoluminescência	69
Capítulo 5 – Conclusões e Perspectivas	75
REFERÊNCIAS	77
APÊNDICE A	83

Capítulo 1

Introdução

Motivação

Já há algum tempo, a comunidade científica internacional dedica-se ao estudo de novos materiais semicondutores visando substituir aqueles atualmente empregados na produção de dispositivos eletrônicos. Isto deve-se a, pelo menos, dois fatores: (1) a perspectiva de desenvolvimento de uma tecnologia híbrida integrando operações ópticas e eletrônicas em um único dispositivo, e (2) a urgência por dispositivos eletrônicos mais eficientes, rápidos, e com grande capacidade de transmissão-armazenamento de dados (em especial, no caso das telecomunicações).

O mercado de materiais semicondutores, no entanto, é predominantemente devido ao silício que, como um semicondutor de *bandgap* indireto, não é um bom emissor de fótons. Apesar deste inconveniente, a utilização do silício (e seus compostos) na indústria micro-eletrônica é tão atraente que inúmeros são os esforços para o desenvolvimento de materiais opticamente ativos totalmente baseados no silício¹. Dentre as metodologias mais promissoras destacam-se aquelas baseadas na relaxação das regras de seleção: (a) quer seja mediante a utilização de compostos com estrutura amorfa, micro- ou nano-cristalina, ou (b) a partir de sistemas de baixa dimensionalidade (bi-dimensionais a partir de multi-camadas, ou uni-dimensionais do tipo *quantum-dot*)². Além destas, a introdução de espécies opticamente ativas (tais como íons terra-rara ou metais de transição, por exemplo) vêm sendo investigadas com grande sucesso³. Neste caso em particular, a dopagem do silício (cristalino, amorfo e/ou sob a forma de ligas) com o íon terra-rara Er^{3+} foi alvo de grande interesse acadêmico-tecnológico. Aliada às características únicas de qualquer íon terra-rara (transições ópticas bem definidas e praticamente insensíveis à temperatura e a detalhes da matriz), o Er^{3+} emite em ~ 1540 nm – um comprimento de onda que coincide com a região de menores perdas de transmissão de sinal em fibras ópticas convencionais (Figura 1.1). Desta forma, sistemas Si+Er não apenas representam uma alternativa para a obtenção de novos materiais emissores de fótons, como também tornaria possível a realização de dispositivos híbridos de grande interesse na área de tele-comunicações.

Figura 1.1 – (a) Espectro de perdas por transmissão (dB/km), em função do comprimento de onda do fóton (na região do infravermelho), de uma fibra óptica à base de sílica⁴, e (b) representação esquemática do diagrama de níveis de energia associados ao íon Er³⁺. Note que a transição entre os níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$ dos íons Er³⁺ coincide com a janela de maior transmissão das atuais fibras ópticas.

Dentro deste contexto, o estudo–desenvolvimento de materiais opticamente ativos baseados em silício também procura contemplar o universo dos circuitos integrados ou *chips* de computador. É inegável que, muitos dos avanços conseguidos no setor de eletrônica–informática devem-se ao crescimento (exponencial) da capacidade e velocidade dos atuais processadores. Este crescimento ocorreu graças à redução sistemática na dimensão dos transistores, possibilitando a introdução de um número maior destes com consequente diminuição no consumo e melhora na *performance* dos *chips*⁵. Como os transistores são conectados entre si por condutores metálicos (em um processo chamado de metalização), existe um “atraso” associado ao transporte de elétrons – o qual depende da mobilidade dos elétrons e das dimensões das regiões metalizadas. Como resultado, existe um limite físico, a partir do qual, os computadores atingirão sua máxima *performance*. Um raciocínio análogo aplica-se ao caso dos transistores (Figura 1.2), envolvendo a constituição e geometria de seus elementos (*source*, *gate* e *drain*)⁶.

Figura 1.2 – Número típico de transistores contidos em um *chip* de computador entre ~ 1970 e 2005. A esta evolução no número de transistores ao longo dos anos (levando-se em conta, também, aspectos econômicos), dá-se o nome de lei de Moore. A fim de ilustrar o desenvolvimento tecnológico por trás do aumento do número de transistores, as dimensões típicas dos *gates* dos transistores de filme fino (TFT – *thin film transistor*) constituintes de alguns *chips* estão indicadas⁵.

Uma alternativa para este problema (*interconnection problem*) seria a substituição de parte dos condutores metálicos por “vias ópticas”, através das quais ocorreria a transferência de dados em um *chip*. A este procedimento dá-se o nome técnico de conexão óptica *on-chip* (ou conexão óptica *interchip*) cujos princípios também se aplicam à conexão óptica entre *chips* (ou conexão óptica *chip-to-chip*). Em ambos os casos, a solução óbvia parece ser realizar tais conexões a partir de guias de onda e de emissores de fótons, totalmente baseados no silício e em sua tecnologia.

Enquanto o emprego do silício e seus compostos em aplicações eletrônicas é uma realidade, a sua efetiva utilização em dispositivos híbridos opto-eletrônicos (ou fotônicos) está sujeita ao estudo sistemático de suas propriedades – que é, justamente, o propósito deste trabalho.

Estado da Arte do β -FeSi₂

Assim como no caso do Si+Er, o sistema Si+Fe (mais precisamente, o β -FeSi₂) apresenta grande interesse tecnológico devido à emissão de fótons em aproximadamente 1550 nm. Dentre algumas das principais características do β -FeSi₂ podemos destacar⁷: (1) é não tóxico e abundante; (2) possui boa estabilidade física-química a altas temperaturas e resistência à oxidação; (3) apresenta propriedades semicondutoras com um *bandgap* óptico, à temperatura ambiente, de ~ 0.85 eV, (4) é detentor de um alto coeficiente de absorção ($\sim 10^5$ cm⁻¹ em aproximadamente 1 eV); e (5) é perfeitamente compatível com o silício e sua tecnologia.

Um dos primeiros estudos experimentais a respeito das propriedades de filmes de β -FeSi₂ data de 1990 e foi conduzido por Dimitriadis e colaboradores⁸. Desde então, o sistema Si+Fe tem sido proposto para dispositivos opto-eletrônicos tais como: células solares⁹, foto-detectores¹⁰, e dispositivos termo-elétricos¹¹, por exemplo.

Aliado às suas características interessantes, o estudo do sistema Si+Fe é também marcado por duas grandes controvérsias¹²:

(a) Natureza do *bandgap* – enquanto cálculos de estrutura de banda (e alguns poucos resultados de absorção óptica) indicam a existência de um *bandgap* indireto ligeiramente

menor que o *bandgap* direto, os resultados experimentais obtidos por vários grupos atribuem ao β -FeSi₂ um *bandgap* direto entre 0.83 e 0.87 eV;

(b) Origem da luminescência - muitos dos resultados de luminescência são extremamente susceptíveis aos processos de síntese e de processamento das amostras. Não bastasse isto, vale ainda mencionar: (i) átomos de Fe em interstícios da rede de Si são conhecidos por produzirem níveis doadores profundos situados a 0.43 eV acima do topo da banda de valência – o que poderia suprimir a recombinação radiativa nas regiões das caudas das bandas; (ii) à temperatura ambiente, existem outras fases associadas ao ferro (ferro metálico, Fe₉Si, Fe₃Si, e FeSi) que parecem ser mais estáveis e/ou menos sensíveis à temperatura que a fase β -FeSi₂; (iii) devido a questões de *lattice mismatch* (~ 2 %) a região próxima à interface β -FeSi₂/Si deve conter uma alta densidade de defeitos responsáveis pela presença de centros não-radiativos no centro do *bandgap*; e (iv) a identificação dos centros luminescentes fica ainda mais difícil levando-se em conta o fato de que a energia de *bandgap* (~ 0.85 eV) do β -FeSi₂ é muito próxima das energias correspondentes às transições associadas a deslocamentos¹³ na rede do Si (linhas D1–D4).

Uma visão geral (e muito resumida) dos principais trabalhos realizados no estudo do sistema Si+Fe está apresentada na Tabela 1.1 a seguir. Nela, temos a identificação do trabalho (título, primeiro autor e referência), alguns detalhes experimentais (método de síntese, processamento e técnicas de caracterização), e um resultado experimental significativo.

Tabela 1.1 – Alguns dos principais trabalhos experimentais, e características relevantes, envolvendo o sistema Si+Fe. Os resultados de fotoluminescência relativos a defeitos em Si cristalino também estão ilustrados para fins comparativos.

Trabalho & Comentários	Resultado Ilustrativo
<p>"Electronic properties of semiconducting FeSi₂ films"</p> <p>Dimitriadis <i>et al.</i></p> <p>J. Appl. Phys. 68, 1726 (1990)</p> <p>Experimental</p> <ul style="list-style-type: none"> - evaporação de filme de Fe (por <i>electron-beam</i>) sobre substrato de c-Si - 3 dias de tratamento térmico a 890 °C - Fig 7(c) - espectro de PL (a 1.8 K sob excitação em 514 nm) <p>Comentários</p> <ul style="list-style-type: none"> - "a more systematic investigation of the PL is needed in order to clarify the origin of the luminescence bands in β-FeSi₂ layers"

(Continua)

(Continuação)

<p><i>"Optical absorption and photoluminescence studies of β-FeSi₂ prepared by heavy implantation of Fe⁺ ions into Si"</i> Katsumata <i>et al.</i> J. Appl. Phys. 80, 5955 (1996)</p> <p>Experimental</p> <ul style="list-style-type: none"> - implantação (a 140, 80, 50 keV) de íons de Fe a 350 °C - tratamentos térmicos a 600 °C/60 min + 875-915 °C/1-120 min - Fig 6 - tratamentos térmicos mais longos inibem os sinais de PL devidos ao Fe. <p>[Legendas: A- 875 °C/1min; B- 900 °C/1min; C- 915 °C/1min; D- 900 °C/30min; E- 875 °C/120min; F- 900 °C/120min, G- 915 °C/120min]</p> <p>Comentários</p> <ul style="list-style-type: none"> - "acceptor levels associated to β-FeSi₂ are presumed to be involved in the recombination process at ~ 1500 nm (#1 and #2 in the figure)"
<p><i>"Origin and perspectives of the 1.54 μm luminescence from ion-beam-synthesized β-FeSi₂ precipitates in Si"</i> Spinella <i>et al.</i> Appl. Phys. Lett. 76, 173 (2000)</p> <p>Experimental</p> <ul style="list-style-type: none"> - implantação (a 350 keV) de íons de Fe a 250 °C - tratamento térmico a 800 °C até 24 h - Fig 2 - espectros de PL (a 17 K, 488 nm) em amostras sem tratamento e após <i>etching</i> (shallow etch = 200 nm, deep etch = 350 nm) com íons de Ar⁺ <p>Comentários</p> <ul style="list-style-type: none"> - "A strong 1.54 μm signal arises from large unstrained β-FeSi₂ precipitates formed by ion beam synthesis. Any contribution from residual damage and small highly strained precipitates have been clearly ruled out."
<p><i>"Luminescence from β-FeSi₂ precipitates in Si: Origin and nature of the photoluminescence"</i> Martinelli <i>et al.</i> Phys. Rev. B 66, 85320 (2002)</p> <p>Experimental</p> <ul style="list-style-type: none"> - implantação (a 300 keV) de íons de Fe em Si(100) - tratamento térmico a 800 °C por 20 h - Fig 1 - espectros (a 13 K) de amostras com diferentes doses de implantação - espectros normalizados pelo sinal em ~ 1100 nm <p>Comentários</p> <ul style="list-style-type: none"> - "The 1.54 μm band is mainly due to a radiative recombination in β-FeSi₂ precipitates (in particular, the platelets) even if we cannot exclude the presence of some contribution also from dislocations."

(Continua)

(Continuação)

"Room-temperature electroluminescence of ion-beam-synthesized β -FeSi₂ precipitates in silicon"

Martinelli *et al.*

Appl. Phys. Lett. **83**, 794 (2003)

Experimental

- dispositivo eletro-luminescente (EL) pela inserção de precipitados de β -FeSi₂ na região de depleção de uma junção *p-n* de Si
- junção *p-n* (As a 40 keV sobre Si dopado com B) + precipitados de β -FeSi₂ (Fe a 240 keV) + tratamento térmico a 800 °C por 20 h
- Fig 1 - espectros de EL (linha sólida) e PL (linha tracejada) a diferentes temperaturas: (a) 12 K; (b) 75 K; (c) 200 K; e (d) RT.

Comentários

- *"The attribution of the 0.805 eV band to β -FeSi₂ micro-precipitates is supported by the value of the peak energy at low T and of the activation energy of the thermal quenching."*

"Room-temperature preparation of β -FeSi₂ microprecipitates by the KrF excimer laser ablation of an iron disilicide alloy target"

Narazaki *et al.*

Appl. Phys. Lett. **83**, 3078 (2003)

Experimental

- micro-precipitados de β -FeSi₂ a partir da ablação *laser* de um alvo de α -FeSi₂
- tratamento térmico a 800 °C por 6 h
- Fig 2 - (a) Espectros Raman de algumas regiões da superfície da amostra (*inset* de SEM) & Fig 4 - (b) espectro de PL (a 25 K) da amostra A

Comentários

- *filme não homogêneo*

"Optical and structural properties of β -FeSi₂ precipitate layers in silicon"

Schuller *et al.*

J. Appl. Phys. **94**, 207 (2003)

Experimental

- implantação (a 200 keV) de ⁵⁶Fe em Si(100) a 450 °C
- tratamento térmico a 830-900 °C/18 h + RTA
- Fig 8 - espectros Raman (indicando a presença das fases α e β) e espectros de PL (10 K). [E- 830 °C/18h + 900 °C/9min + 1100 °C/5s; F- 830 °C/18h + 900 °C/9min + 1100 °C/30s]

Comentários

- *(contrary to the "Italian school") there is correlation of strain with the variation of 2 orders of magnitude in PL efficiency + "no contribution to the luminescence that could be attributed solely to recombination in the silicide could be singled out."*

(Continua)

(Continuação)

"Photoluminescence of β -FeSi₂ thin film prepared by ion beam sputter deposition method"

Shimura *et al.*

Nucl. Instr. Meth. B **242**, 673 (2006)

Experimental

- filme de Fe (*ion-beam sputter deposition*) sobre Si(100) a 700 °C
- tratamento térmico a 880 °C por mais de 24 h
- substratos de Si(100) tratados com feixe de Ne⁺ (vários keV) antes da deposição - limpeza (?)
- Fig 1 - (a) espectros de PL (a 6 K) de filmes *as-grown* e após tratamento (880 °C/24h) - Fig 2 - (b) espectros de PL (a diferentes T) de Si(100) tratado com feixe de Ne⁺ (3 keV)

Comentários

- "While thermal annealing greatly improved PL, a drastic change in film morphology was also revealed by TEM, where the film disintegrated into granules of several ten nanometers in size. It is not clear at present, however, how its change of morphology is related to the observed change in PL."

"1.54 μ m photoluminescence from β -FeSi₂ as-deposited films"

Akiyama *et al.*

Appl. Phys. Lett. **91**, 71903 (2007)

Experimental

- MOCVD da mistura [Fe(CO)₅ + SiH₄] sobre substratos de Si e de Cu/Si mantidos a 550 °C
- tratamento térmico a 470 °C/tempo? para formar as *templates* de β -FeSi₂
- Fig 1 - (a) espectros de PL (10 K) dos filmes depositados sobre Si e Cu/Si (filmes *as-grown*). (b) Detalhe do filme investigado conforme imagem de TEM.

Comentários

- "The crystallization of the Cu-treated Si layer during β -FeSi₂ deposition improves the quality of the β -FeSi₂ crystals as an emitting material."

(Continua)

(Conclusão)

"*Luminescence properties of β -FeSi₂ and its application to photonics*"

Maeda

Appl. Surf. Sci. **254**, 6242 (2008)

Experimental

- Si(100) implantado com diferentes espécies
- tratamento térmico a 800 °C/2h
- Fig 2 - espectros de PL (10 K) de Si(100) implantado com Fe, Mn, Si, Al, ou O.

Comentários

- "Maeda et al. have reported (in 2003) a method to distinguish between the intrinsic luminescence from β -FeSi₂ at 0.805 eV (a 10 K) and other extrinsic luminescence bands." - Fig 2 (b)
- "The enhancement in light emission is attributed to the special isolation of the surface β -FeSi₂ (light emitting layer) from damage and defective layers with non-radiative recombination centers."

"Room-temperature EL from dislocation-rich silicon"

Sveinbjornsson and Weber

Appl. Phys. Lett. **69**, 2686 (1996)

Experimental

- laser de Ar⁺ (20 W) sobre substrato de Si dopado com B
- difusão de P (830 °C/25min)
- Fig 1 - espectros de PL (a 4.2, 77 e 300 K). D1 e D2 correspondem a deslocações na rede do Si

Comentários

- "It should be noted that negligible D1 luminescence at RT is observed directly after laser melting of the sample surface. However, heat treatment (or phosphorus diffusion) between 800 and 900 °C enhances D1 emission at RT by two orders of magnitude."

"Electronic disorder and photoluminescence in Fe-doped amorphous Si films"

Gallo et al. (unpublished)

Experimental

- filmes de Si amorfo preparados por cosputtering e dopados com Fe
- tratamentos térmicos (150-900 °C/15min ou 800 °C/2h) em atmosfera inerte
- Fig - espectros de PL (10 K) de Si(100) dopado com B (referência) e de um filme de SiFe tratado a 800 °C/2h

Comentários

- tanto a presença de Fe quanto os tratamentos térmicos alteram as propriedades dos filmes
- tratamentos térmicos induzem o aparecimento de β -FeSi₂ em todos os filmes dopados com Fe
- o sinal de PL em ~1550 nm verifica-se apenas em algumas amostras tratadas a 800 °C/2h

Tendo por base o cenário acima apresentado, este trabalho de Dissertação de Mestrado teve por objetivo o estudo sistemático de filmes de silício amorfo (a-Si) dopados com ferro. Os filmes foram preparados pela técnica de *cosputtering* que, além de relativamente simples, permite a introdução controlada de espécies (Fe, no presente caso). Uma vez preparados, os filmes foram submetidos a tratamentos térmicos e caracterizados mediante diferentes técnicas espectroscópicas.

A fim de fornecer elementos para a compreensão do estudo realizado, o Capítulo 2 (*Fundamentação Teórica*) apresenta conceitos relativos aos Semicondutores Amorfos e ao sistema Si+Fe (em especial, o β -FeSi₂).

No Capítulo 3 (*Materiais e Métodos*) faz-se uma descrição sumária das técnicas experimentais utilizadas no preparo e caracterização das amostras investigadas: suas principais características e informações associadas.

O Capítulo 4 (*Resultados e Discussão*) apresenta os resultados experimentais relativos à composição, estrutura atômica e propriedades ópticas-eletrônicas das amostras: suas características e inter-correlação.

Por fim, no Capítulo 5 (*Conclusões e Perspectivas*) temos um resumo de todo trabalho experimental: principais resultados e consequências. Em função dos resultados alcançados, ainda no Capítulo 5, esboçamos algumas idéias para a continuação do estudo do sistema Si+Fe.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Semicondutores Amorfos

Materiais cristalinos caracterizam-se por apresentar invariância translacional ou ordem de longo alcance. Isto significa que, nestes materiais, há uma unidade (apropriadamente denominada de célula unitária) que se repete ao longo de toda a sua extensão. Materiais amorfos, por outro lado, correspondem àqueles que não possuem esta periodicidade estrita, mas apenas ordem de curto alcance: apesar da ausência de uma unidade que se repete periodicamente, os materiais amorfos costumam apresentar ângulos e comprimentos de ligação química muito próximos àqueles exibidos pelos seus análogos cristalinos¹⁴. A Figura 2.1 ilustra as representações esquemáticas do Si nas formas cristalina e amorfa.

Figura 2.1 – Representações esquemáticas (tri-dimensionais) de: (a) uma estrutura tetraedricamente coordenada (Si cristalino, por exemplo), e (b) uma estrutura desordenada correspondente ao Si amorfo (a-Si). Em detalhe, em vermelho, as células unitárias de cada uma das representações.

Na Figura 2.1 (a) é possível identificar uma célula unitária (estrutura tetraédrica) que se repete por todo espaço para formar a rede do material cristalino. Já na Figura 2.1 (b), verifica-se a existência de estruturas semelhantes àquelas da Figura 2.1 (a), mas que não se repetem em qualquer que seja a direção considerada.

A disposição dos átomos, aliada às suas características específicas, determina não apenas o tipo de estrutura de um material mas, também, as suas propriedades ópticas e eletrônicas. Dentro deste contexto, podemos identificar três grandes grupos de materiais:

condutores, semicondutores, e isolantes (ou dielétricos)¹⁴. No caso específico dos semicondutores cristalinos, a periodicidade leva ao surgimento de duas bandas de estados eletrônicos (banda de valência e banda de condução) separadas por um *bandgap*. Contudo, e apesar da ausência de invariância translacional, os semicondutores de estrutura amorfa, ou desordenada, também apresentam estados estendidos separados por um pseudo-*bandgap*. Na verdade, é a ordem de curto alcance quem define tais estados, enquanto a ausência de periodicidade leva ao surgimento de estados localizados entre as bandas de valência e de condução¹⁵.

Os defeitos presentes em estruturas desordenadas (ou amorfas) influenciam suas propriedades de diversas maneiras. Variações nos ângulos e comprimentos das ligações químicas, por exemplo, induzem um “alargamento” das bandas de valência e de condução e são denominados de estados de cauda (ou *band tails*). Defeitos estruturais tais como ligações incompletas (ou *dangling bonds*) são responsáveis pelo aparecimento de defeitos profundos localizados próximos ao centro do pseudo-*bandgap*¹⁵. A Figura 2.2 ilustra um semicondutor amorfo tetraedricamente coordenado: com destaque para a sua estrutura atômica e a presença de uma *dangling bond*, e a sua correspondente densidade de estados eletrônicos devidos a este tipo de estrutura.

Figura 2.2 – (a) Representação artística (bi-dimensional) da estrutura atômica de um semicondutor tetraedricamente coordenado, apresentando variações nos ângulos e comprimentos das ligações químicas, e uma *dangling bond*. (b) Representação da densidade de estados eletrônicos (DOS-*density of states*) para um semicondutor amorfo. As linhas pontilhadas (E_C e E_V) identificam os estados eletrônicos tipicamente encontrados em um semicondutor cristalino.

Assim como no caso cristalino, o silício amorfo (a-Si) apresenta grande potencial tecnológico. Não obstante a sua disposição atômica desordenada, filmes de silício amorfo tem

se prestado para a confecção de células solares¹⁶ (tais como aquelas empregadas em calculadoras portáteis) e detectores de radiação¹⁷, por exemplo. Isto só é possível graças à inserção de átomos de hidrogênio no a-Si, que atuam no sentido de passivar as *dangling bonds*, fazendo com que o material (a-Si:H) passe a apresentar uma baixa densidade de defeitos e possa ser dopado tanto com impurezas tipo *p* ou tipo *n*. Além de melhorar a qualidade eletrônica do a-Si, a presença de átomos de hidrogênio promove um aumento da energia do pseudo-*bandgap*. Isto ocorre porque ligações Si-Si são substituídas por ligações Si-H (mais energéticas), causando uma recessão dos estados do topo da banda de valência¹⁵. Some-se a isto: (1) a possibilidade de se alterar a estrutura atômica e/ou a composição destes filmes mediante a realização de tratamentos térmicos, e (2) o fato de o a-Si poder ser sintetizado sob a forma de ligas com várias outras espécies atômicas (oxigênio, nitrogênio, carbono, etc.), expandindo ainda mais as suas propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas.

2.2 Silicetos e o Sistema Si+Fe

Características Gerais

Silicetos de metal de transição são de grande interesse e aplicação na indústria micro-eletrônica¹⁸. Em alguns casos, suas propriedades (elétricas, alta estabilidade térmica, resistência à oxidação, etc.) fazem com que estes materiais sejam muito atrativos para a integração de circuitos sob a forma de interconectores ou contatos ôhmicos de baixa resistência. Em outros, o interesse reside no caráter semicondutor apresentado, sugerindo seu potencial em aplicações opto-eletrônicas. Além de várias estruturas cristalinas (hexagonal, ortorrômbica, cúbica, etc.)⁷ outra característica a ser destacada refere-se à temperatura de formação e à existência de diferentes fases de silicetos. De fato, antes de se atingir o siliceto desejado, é comum surgirem outras fases durante o processo. A Tabela 2.1 mostra a temperatura de formação correspondente a vários silicetos do tipo M_2Si , MSi e MSi_2 ¹⁹.

Em todos os silicetos considerados na Tabela 2.1, a formação deu-se a partir da deposição de uma fina camada de filme metálico (Co, Ni, Fe, Hf, Ti, etc.) sobre um *wafer* de silício cristalino. A partir do tratamento térmico de tais amostras, a temperaturas crescentes, verifica-se a formação de silicetos nas fases indicadas na tabela. Neste caso, a espessura das camadas de siliceto é proporcional ao tempo ($d \propto t^n$, com $n = \frac{1}{2}$ ou 1), indicando que o

processo de formação é determinado, principalmente, pelo transporte através da camada de siliceto. O material transportado pode ser o silício, o metal (Co, Ni, Fe, Hf, Ti, etc.) ou ambos¹⁹. Uma análise mais detalhada do processo de formação dos materiais listados na Tabela 2.1 sugere que os silicetos formados a baixas temperaturas possuem o metal como o elemento que se desloca. No caso dos silicetos formados a altas temperaturas, o elemento que se desloca é o silício¹⁹.

Tabela 2.1 – Exemplos de silicetos do tipo M_2Si , MSi e MSi_2 e correspondentes temperaturas de formação

Silicetos	Temp. de formação (°C)
$Co_2Si - CoSi - CoSi_2$	350 – 500 – 550
$Ni_2Si - NiSi - NiSi_2$	200 – 350 – 750
$FeSi - FeSi_2$	450 – 550
$HfSi - HfSi_2$	550 – 750
$TiSi - TiSi_2$	500 – 600
$CrSi_2$	450
$MoSi_2$	525
WSi_2	650

O sistema SiFe (β -FeSi₂)

A fase beta do siliceto de ferro (β -FeSi₂), objeto da presente Dissertação de Mestrado, possui estrutura ortorrômbica e sua célula unitária contém 16 moléculas (48 átomos) e parâmetros de rede $a = 0.9863$ nm, $b = 0.7791$ nm e $c = 0.7833$ nm. Em torno de 950 °C esta fase sofre uma transição estrutural e assume a fase α -FeSi₂ que possui estrutura tetragonal com parâmetros de rede $a = b = 0.269$ nm; $c = 5.13$ nm.⁷ Embora alguns trabalhos utilizem difração de raios-x para identificar a formação de fases em silicetos²⁰⁻²¹, a principal técnica usada na identificação do β -FeSi₂ é a espectroscopia Raman. Essa fase é caracterizada por um pico em aproximadamente 195 cm⁻¹ e outro por volta de 249 cm⁻¹.²²⁻²³

Dentre todos os silicetos de potencial interesse em aplicações na indústria micro-eletrônica, o β -FeSi₂ ocupa uma posição de destaque. Isto deve-se, principalmente, a dois

fatores: o seu caráter semiconductor, e a perspectiva de atuar como meio emissor de fótons em uma região do espectro eletromagnético de grande importância para as comunicações ópticas (ver Fig. 1.1).

Não obstante o grande interesse e volume de trabalho sobre o β -FeSi₂, algumas das suas características não estão completamente estabelecidas. Conforme mencionado no Cap. 1, ainda existe uma grande discussão quanto ao *bandgap* do β -FeSi₂. Enquanto alguns autores²⁴ consideram-no como sendo um material de *bandgap* direto, outros²⁵ afirmam que o mesmo possui *bandgap* indireto (Figura 2.3). O motivo desta discussão deve-se ao fato de cálculos da estrutura de banda preverem a existência de um *bandgap* indireto ligeiramente menor que o *bandgap* direto²⁶. Estes cálculos também mostram que o *bandgap* do β -FeSi₂ é muito sensível à estrutura atômica: uma pequena redução na distância dos primeiros vizinhos faz com que o *bandgap* passe de indireto para direto⁷. Entretanto, ainda não existe qualquer comprovação experimental de que tal redução, geralmente proveniente de tensão mecânica na rede do β -FeSi₂, tenha influência sobre as suas propriedades ópticas.

Figura 2.3 – Representação artística das bandas de valência e de condução do β -FeSi₂ (*bandgap* direto ou indireto?) e do Si cristalino (*bandgap* indireto)²⁷. Na figura também estão representados os níveis eletrônicos associados às linhas D1–D4 (deslocações no Si cristalino).

Da mesma forma que a natureza do *bandgap*, a origem do sinal de luminescência do β -FeSi₂ é ainda objeto de grande controvérsia.

Em um trabalho completo de 1985, Sauer *et al.*¹³ relataram que *wafers* de silício cristalino submetidos a deformação mecânica possuem emissão, conhecidas como linhas ou bandas D (Figura 2.4): D1 em 0.807 eV (1536.5 nm); D2 em 0.874 eV (1418.7 nm); D3 em 0.939 eV (1320.5 nm); e D4 em 0.997 eV (1243.7 nm). Desde então, vários trabalhos

experimentais procuram explorar esta característica de cristais de silício (e seus respectivos defeitos!) para a confecção de dispositivos emissores de fótons²⁸⁻³⁰.

Figura 2.4 – Espectro de foto-luminescência (4.2 K e $\lambda_{\text{exc}} = 647$ nm) de um *wafer* de silício deformado plasticamente a 650 °C ao longo da direção [213]. O *wafer* (silício produzido pela técnica de float zone e dopado com $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ de B) foi deformado de modo a apresentar uma densidade de deslocações igual a $8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$.¹³

Enquanto a identificação precisa da origem do sinal luminescente em ~ 1550 nm é complexa, e agravada pela proximidade (e semelhança) entre as contribuições devidas a deslocações de Si e do $\beta\text{-FeSi}_2$ (Fig. 2.3), existem algumas particularidades, no mínimo, “curiosas”:

- (1) Até o momento, não foi reportado qualquer sinal luminescente em cristais (*bulk*) de $\beta\text{-FeSi}_2$;
- (2) A emissão de luz associada ao $\beta\text{-FeSi}_2$ é obtida a partir de filmes (geralmente *wafers* de Si cristalino implantado com Fe) após uma combinação de tratamentos térmicos a temperaturas e tempos distintos. Tanto a implantação de outros elementos (Al, B, por exemplo) quanto tratamentos extremamente longos parecem melhorar o sinal de luminescência;
- (3) Aparentemente, a emissão de luz neste tipo de material é muito mais eficiente quando a excitação é feita a partir da injeção de elétrons (eletro-luminescência) do que com fótons (foto-luminescência); e
- (4) Ainda que envolvendo métodos de preparo e de pós-processamento distintos, não há qualquer indício de que os processos envolvidos na obtenção de luminescência do $\beta\text{-FeSi}_2$ sejam os mesmos (redução de centros de recombinação não-radiativos, precipitados tensionados mecanicamente, formação de micro- ou nano-estruturas específicas, etc.).

Neste sentido, o estudo de filmes de Si amorfo dopados com diferentes concentrações de Fe pode trazer novas e relevantes informações a respeito do sistema Si+Fe.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Síntese e Processamento de Amostras

Os vários métodos de deposição de filmes finos podem ser divididos em dois grandes grupos: métodos onde o crescimento é determinado por reações químicas nas proximidades e/ou na superfície de um substrato- conhecidos como CVD (*chemical vapor deposition*); e aqueles onde o crescimento dos filmes ocorre a partir de um fluxo de partículas atingindo a superfície de um substrato- denominados PVD (*physical vapor deposition*). Como exemplos podemos mencionar as técnicas de: PECVD- *plasma enhanced chemical vapor deposition* (CVD), CBE- *chemical beam epitaxy* (CVD), MBE- *molecular beam epitaxy* (PVD), IBS- *ion beam synthesis* (PVD), *sputtering* (PVD), etc. Dentro deste contexto, é importante salientar que as propriedades estruturais e opto-eletrônicas de filmes finos são fortemente influenciadas pela técnica e pelas condições de deposição usadas em sua preparação.

No presente trabalho, nos utilizamos da técnica de deposição física (PVD) denominada de *sputtering* de rádio frequência. O processo de deposição ocorre em uma câmara de alto vácuo e tem início com o preenchimento desta com algum gás (normalmente argônio) e aplicação de um potencial oscilante (rádio frequência) entre dois eletrodos: um aterrado (onde são colocados substratos especiais, sobre os quais os filmes serão formados), e um polarizado negativamente (também denominado alvo, onde são colocados os precursores sólidos do filme a ser formado). A aplicação do potencial de rádio frequência faz com que as partículas de gás sejam ionizadas (dando origem a um plasma frio), e uma polarização negativa do alvo acelera os íons positivos contra Si^{31} . Quando um íon colide contra o alvo, é possível que³²: (a) o íon seja refletido elasticamente; (b) o alvo emita um elétron (denominado de elétron secundário); (c) o íon seja incorporado ao alvo (fenômeno denominado de implantação iônica) com consequente mudança na estrutura do alvo (criação de vacâncias e átomos intersticiais, por exemplo); e (d) partículas sejam arrancadas do alvo - este é o princípio da técnica de *sputtering* de rádio frequência (Figura 3.1).

Figura 3.1 – Representação do princípio da técnica de *sputtering*: (a) um íon acelerado se aproxima do alvo sólido e, (b) após o impacto íon-alvo várias partículas são removidas e liberadas em várias direções.

As partículas removidas do alvo espalham-se pelo interior da câmara e, principalmente, sobre diferentes tipos de substratos (silício cristalino, quartzo e vidro, por exemplo) dando origem ao filme fino (Figura 3.2).

Figura 3.2 – Processo de deposição de um filme fino de silício pela técnica de *sputtering*. Íons de argônio são acelerados contra um alvo de silício mediante a aplicação de um campo elétrico E . Após a colisão, partículas são arrancadas do alvo de silício e se depositam sobre a superfície de substratos, dando origem ao filme.

Além do argônio, também é possível realizar as deposições empregando-se gases como nitrogênio, oxigênio e hidrogênio, ou uma mistura destes. Neste caso, temos o que se chama de deposição reativa, onde as espécies gasosas (exceto o argônio) farão parte da composição final do filme assim produzido. Dependendo das características, e proporção relativa dos gases empregados, pode-se preparar filmes dopados ou sob a forma de ligas (nitretos, óxidos, etc.). Precursores sólidos também podem ser considerados para a deposição de filmes dopados ou sob a forma de ligas. A este procedimento dá-se o nome de *co-sputtering* e é conseguido a partir do recobrimento parcial da superfície do alvo com o elemento desejado. Assim como no caso da deposição reativa (precursores gasosos), a concentração do filme estará determinada pela área relativa ocupada pelo elemento disposto sobre o alvo:

$$\frac{[elementoA]}{[elementoB]} \cong \frac{A_A Y_A}{A_B Y_B} \quad (3.1)$$

onde os precursores sólidos estão indicados pelas letras A (Fe, por exemplo) e B (Si, por exemplo) e suas respectivas áreas ocupadas por A_{Fe} e A_{Si} , e o *sputtering yield* ou eficiência de pulverização por Y_{Fe} e Y_{Si} . Enquanto as áreas A_{Fe} e A_{Si} foram definidas a partir da concentração de Fe desejada, consideramos para o *sputtering yield* os seguintes valores: $Y_{Fe} = 1.7$ átomo/ion e $Y_{Si} = 0.7$ átomo/ion (íons de Ar^+ a ~ 1 keV)³³.

Todas as amostras consideradas no presente trabalho foram depositadas na forma de filmes finos através da técnica de *sputtering* de rádio frequência em um sistema comercial (*Cooke C 71-3*) adaptado às nossas necessidades (Figura 3.3).

O equipamento ilustrado na Figura 3.3 é constituído por: uma câmara de alto vácuo ($\sim 10^{-6}$ Torr); bombas difusora e mecânica; medidores de alto e baixo vácuo; quatro linhas independentes de gases (Ar , H_2 , N_2 e O_2) controladas por *mass flow-controller* de seis canais; um gerador de rádio frequência de 500 W (13.56 MHz); aquecedor de amostras tipo *thermocoax* (temperatura ambiente até ~ 500 °C); casador de impedância; medidor de espessura (micro-balança de quartzo); alvos de 5" (Si, Al, Ge, Ti), etc.

Figura 3.3 – Equipamento de *sputtering* de rádio frequência (*Cooke C 71-3*), e alguns dos seus principais componentes, existente no Laboratório de Filmes Finos – Instituto de Física de São Carlos.

Para este estudo, foram preparados filmes de a-Si hidrogenado (a-Si:H) e filmes de a-Si não hidrogenado (a-Si), dopados com concentrações crescentes de ferro. Exceto pela utilização de uma mistura de Ar+H₂ para as amostras de a-Si:H, todos os filmes foram depositados sob as mesmas condições: temperatura dos substratos 150±15 °C; pressão total de deposição ~ 3 mTorr; potência de rádio frequência de 100 W (tensão de polarização de 1.1±0.1 kV); aproximadamente 30 min de pré-*sputtering* para limpeza dos alvos; etc. Uma visão geral dos filmes depositados e suas características é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Identificação das amostras e algumas características de deposição. [Fe]_{est.} corresponde à concentração de Fe conforme estimada a partir da Eq. (3.1), e a espessura dos filmes (d) é aquela indicada ao final da deposição pela micro-balança de quartzo.

Amostra	P _{Ar} (mTorr)	P _{H2} (mTorr)	[Fe] _{est.} (at.%)	A _{Fe} (mm ²)	tempo (min)	d (nm)
Si 223	3.0 ± 1	–	0	0	75	500 ± 25
Si 224	1.0 ± 1	2.0 ± 1	0	0	200	500 ± 25
Si 227	3.2 ± 1	–	0.3	15 ± 5	70	550 ± 25
Si 228	1.0 ± 1	2.0 ± 1	0.3	15 ± 5	200	500 ± 25
Si 229	3.0 ± 1	–	1.0	50 ± 5	70	500 ± 25
Si 230	1.0 ± 1	2.2 ± 1	1.0	50 ± 5	205	500 ± 25
Si 231	3.0 ± 1	–	3.0	150 ± 5	65	505 ± 25
Si 232	1.1 ± 1	2.0 ± 1	3.0	150 ± 5	210	500 ± 25
Si 233	3.0 ± 1	–	10.0	540 ± 5	70	510 ± 25
Si 234	1.1 ± 1	2.2 ± 1	10.0	540 ± 5	210	500 ± 25

Depois de depositadas, as amostras foram submetidas a, pelo menos, dois tratamentos térmicos diferentes:

- (1) cumulativo a 300 + 450 + 600 + 750 + 900 °C por 15min; e
- (2) não-cumulativo a 800 °C por 2h.

Todos os tratamentos foram realizados em um forno tipo mufla com temperatura controlada (±25 °C) e sob fluxo de argônio (~ 3 l/min). Para fins comparativos, as amostras sem qualquer tipo de tratamento pós-deposição serão identificadas por AD (*as-deposited*).

3.2 Técnicas de Caracterização

3.2.1 Transmissão Óptica

O estudo de algumas propriedades tais como índice de refração (n), espessura óptica (d) e coeficiente de absorção (α) de filmes finos, pode ser realizado através da técnica de transmissão óptica. Neste trabalho, todas as medidas de transmissão óptica foram realizadas utilizando-se um mini-espectrômetro comercial (*OceanOptics*) acoplado a uma fonte de luz (lâmpadas de deutério e de halogênio) mediante fibras ópticas especiais. A Figura 3.4 contém uma foto da montagem experimental, bem como o diagrama do interior do mini-espectrômetro.

Figura 3.4 – (a) Montagem experimental utilizada para as medidas de transmissão óptica entre ~ 200 e 1100 nm (UV-VIS-NIR). (b) Detalhe do interior do mini-espectrômetro (*OceanOptics* PC2000) considerado nas medidas de transmissão óptica: 1- entrada do sinal de transmissão, via fibra óptica, 2- fenda de entrada ($200\ \mu\text{m}$) do espectrômetro, 3- espelho colimador, 4- grade de difração ($600\ \text{l/mm}$), 5- espelho plano, 6- detector CCD (*charge coupled device*) onde o sinal óptico é convertido em digital e enviado ao micro-computador (http://www.oceanoptics.com/technical/S2000_Operating_Manual.pdf).

Por se tratarem de filmes finos depositados sobre um substrato transparente (quartzo cristalino) os espectros de transmissão costumam apresentar franjas de interferência (Figura 3.5) devidas ao processo de reflexão múltiplas nas interfaces filme-ar e filme-substrato³⁴. Analisando-se os máximos e mínimos destes espectros é possível obter o índice de refração, a espessura óptica e o coeficiente de absorção dos filmes medidos. Como exemplo, é possível citar o método desenvolvido por Swanepoel para filmes de a-Si:H³⁵.

Com o auxílio do *software* PUMA (*pointwise unconstrained minimization approach*), o qual emprega processos iterativos para reproduzir o espectro de transmissão experimental³⁶⁻³⁷, foi possível determinar algumas constantes ópticas e gerar curvas de absorção óptica para cada um dos filmes estudados.

Figura 3.5 – Espectro de transmissão óptica de um filme de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) depositado sobre substrato de quartzo cristalino pela técnica de *sputtering* de rádio frequência (filme Si 224). O espectro foi obtido à temperatura ambiente com o auxílio da montagem experimental indicada na Figura 3.4.

Tipicamente, o espectro de absorção de um filme semicondutor amorfo costuma apresentar três regiões distintas¹⁵ (Figura 3.6):

Região 1 (com $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) – conhecida como região de altas energias, corresponde a transições entre estados estendidos ou transições banda-a-banda;

Região 2 (com $10^2 \leq \alpha \leq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) – também denominada região de energias intermediárias, possui um comportamento exponencial devido a transições envolvendo estados das caudas de valência e de condução;

Região 3 (com $\alpha \leq 10^2 \text{ cm}^{-1}$) – esta região, também conhecida como região de absorção sub-*bandgap*, é caracterizada por transições entre estados de defeitos (profundos) e as bandas de valência ou de condução. Outros fatores como vibrações locais envolvendo átomos leves e modos ressonantes da rede também contribuem para a formação dessa região.

Figura 3.6 – Espectro de absorção óptica de um filme semiconductor amorfo, conforme gerado a partir do espectro de transmissão óptica (Figura 3.5) e processado pelo software PUMA. Em detalhe: os *bandgap* ópticos E_{03} e E_{04} , bem como um diagrama esquemático indicando as três principais regiões de absorção em um filme semiconductor amorfo.

Assim como no caso dos semicondutores cristalinos, um dos parâmetros ópticos de maior interesse no estudo de filmes semicondutores amorfos é o valor do seu *bandgap*. Contudo, dada a presença de estados entre as bandas de valência e de condução, não existe um critério preciso para se determinar o *bandgap* dos materiais amorfos. Desta forma, o valor do *bandgap* (ou pseudo-*bandgap*) dos semicondutores amorfos depende de alguns conceitos pré-definidos que levam em consideração as particularidades destes sistemas. Uma das definições mais utilizadas (e simples), corresponde aos *bandgaps* E_{03} e E_{04} (Figura 3.6). Neste caso, o *bandgap* do material nada mais é que a energia correspondente a um coeficiente de absorção $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (E_{03}) ou $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (E_{04}). Outra definição bastante utilizada é aquela proposta por Tauc, Grigorovici e Vancu em 1966³⁸, conhecida como modelo ou *bandgap* de Tauc (E_{Tauc}). Esta definição baseia-se na completa relaxação das regras de seleção e atribui às bandas de valência e de condução um perfil do tipo parabólico:

$$(\alpha E)^{1/2} = B^{1/2} (E - E_{\text{Tauc}}) \quad (3.2)$$

onde E é a energia do fóton e $B^{1/2}$ um parâmetro associado à convolução dos estados de valência e de condução. Desta forma, em uma representação de $(\alpha E)^{1/2}$ versus E , o E_{Tauc} corresponde à energia onde a extrapolação da região linear da curva $(\alpha E)^{1/2}$ toca o eixo horizontal [$(\alpha E)^{1/2} = 0$]. Independente do critério adotado, e tendo-se em conta os conceitos envolvidos, os valores de *bandgap* assim definidos: (1) são auto-consistentes entre si tal que

$E_{04} > E_{\text{Tauc}} > E_{03}$; e (2) são extremamente úteis para fins comparativos entre séries de amostras parecidas e/ou submetidas ao mesmo tipo de preparo–processamento.

Além dos valores de *bandgap* óptico, a análise das curvas de $\alpha(E)$ pode fornecer outras informações relativas à estrutura eletrônica do material³⁷. Conforme mencionado, um espectro típico de $\alpha(E)$ possui uma região de absorção intermediária (*Região 2*) que apresenta comportamento exponencial (Figura 3.6). Tal comportamento pode ser descrito por:

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp\left[\frac{E_0 - E}{E_U}\right] \quad (3.3)$$

onde α_0 e E_0 representam constantes associadas à desordem térmica e estática (variações nos ângulos e comprimentos das ligações químicas), e E_U é uma quantidade denominada parâmetro (ou cauda) de Urbach³⁹⁻⁴⁰. Em função dos processos ópticos-eletrônicos envolvidos, o parâmetro de Urbach é sensível aos estados de cauda da banda de valência e, portanto, é determinado pela desordem estrutural presente na amostra⁴¹. Usualmente, o parâmetro E_U é determinado através da técnica de PDS (*photothermal deflection spectroscopy*), muito mais sensível que a de transmissão óptica convencional, e que se baseia no efeito miragem^{15, 42}. Contudo, em alguns casos especiais (envolvendo modificações estruturais, por exemplo), é possível verificar uma correspondência entre os parâmetros $B^{1/2}$ e E_U . A correlação existente entre $B^{1/2}$ e E_U (e as situações onde a mesma se aplica) foi verificada a partir da compilação de vários resultados experimentais: obtidos por diferentes autores, em diversas classes de materiais com diferentes composições⁴³. Parte deste trabalho pode ser vista na Figura 3.7 que ilustra os valores de $B^{1/2}$ e E_U para filmes de a-Si(H) e a-Ge(H) contendo diferentes concentrações de nitrogênio ou carbono. Através da figura fica evidente que, em alguns casos, $B^{1/2}$ e E_U são inversamente proporcionais: enquanto materiais de qualidade eletrônica apresentam $E_U \sim 50$ meV e $B^{1/2} \sim 800$ (eV cm)^{-1/2}, materiais muito desordenados possuem $E_U \geq 150$ meV e $B^{1/2} \leq 500$ (eV cm)^{-1/2}.

Figura 3.7 – Representação do parâmetro E_U de Urbach [Eq. (3.3)] em função do parâmetro $B^{1/2}$ [Eq. (3.2)] para vários filmes de a-Si(H) e a-Ge(H) com diferentes concentrações de nitrogênio e carbono⁴². Note que, para os materiais considerados, E_U e $B^{1/2}$ são inversamente proporcionais: materiais de boa qualidade possuem $E_U \sim 50$ meV e $B^{1/2} \sim 800$ (eV cm)^{-1/2}.

3.2.2 Espectroscopia Raman

Com relação à estrutura atômica, as amostras foram investigadas mediante a técnica de espectroscopia Raman. Trata-se de uma técnica não destrutiva e que não requer qualquer preparação prévia das amostras, as quais podem ser sob a forma sólida, líquida, ou gasosa⁴⁴. Muito resumidamente, quando um feixe de radiação monocromática (frequência ν_{in}) incide sobre a amostra, ocorre uma variação do momento de dipolo $\mu(t)$ de suas moléculas, tal que:

$$\mu(t) = \alpha E_{in}(t) \quad (3.4)$$

onde α corresponde à polarizabilidade da molécula (que descreve como os orbitais moleculares são deformados pela presença de um campo elétrico externo), e $E_{in}(t)$ ao campo eletromagnético (radiação) incidente. Como resultado da variação do momento de dipolo $\mu(t)$, há o surgimento de alguns estados (vibracionais) virtuais, e a molécula passa a espalhar a

radiação incidente sob a frequência ν_{sc} ⁴⁵. Em função das características do material (tipo e disposição das moléculas envolvidas, por exemplo), o espalhamento de radiação pode ser (Figura 3.8):

(1) Elástico (ou Rayleigh) – onde $\nu_{in} = \nu_{sc}$, ou

(2) Inelástico (ou Raman) – com $\nu_{in} > \nu_{sc}$ (Stokes) ou com $\nu_{in} < \nu_{sc}$ (anti-Stokes).

Muito embora o espalhamento Rayleigh seja o mais provável, a radiação espalhada pode apresentar uma frequência diferente da incidente - este é justamente o princípio do espalhamento Raman, largamente utilizado na caracterização estrutural-química de materiais⁴³⁻⁴⁴.

Figura 3.8 – Representação dos níveis de energia vibracional de uma molécula, indicando os possíveis mecanismos de espalhamento de radiação eletromagnética: espalhamento elástico ou Rayleigh ($\nu_{in} = \nu_{sc}$), espalhamento inelástico ou Raman (Stokes com $\nu_{in} > \nu_{sc}$, e anti-Stokes com $\nu_{in} < \nu_{sc}$).

Todas as amostras consideradas neste trabalho tiveram seus espectros Raman medidos com o auxílio de um equipamento comercial (*Renishaw* RM2000). Algumas características deste sistema são (Figura 3.9): realização de medidas com o auxílio de um microscópio óptico (resolução espacial de até ~ 500 nm); resolução espectral de até 1 cm^{-1} ; duas fontes de excitação (*laser* de HeNe com 632.8nm e *laser* de Ar^+ com 488.0 nm); filtros *Notch*; polarizadores; filtros neutros; detector CCD de Si; possibilidade de fazer imagens Raman e de foto-luminescência; estágio motorizado para *mapping*; estágio criogênico (80–1500 K), câmera de vídeo para gravação de fotografias, etc.

Figura 3.9 – Foto do equipamento de micro-Raman (*Renishaw RM2000*) disponível no Laboratório de Filmes Finos – IFSC. Em destaque estão alguns dos principais componentes do equipamento: câmera de vídeo, estágio motorizado XYZ, microscópio óptico, filtros *Notch*, espectrógrafo, acessório para realização de imagens *Raman* e de foto-luminescência, detector CCD, etc.

A Figura 3.10 ilustra espectros de espalhamento Raman de um filme de silício tratado a diferentes temperaturas e, portanto, apresentando a transição amorfo→micro-cristal por que passa o filme à medida que energia (térmica) é fornecida à matriz.

Figura 3.10 – Espectros de espalhamento Raman de um filme de silício amorfo sem tratamento térmico (*AD-as-deposited*) e após tratamentos térmicos a 750 °C com diferentes durações (15, 30, 45, 60, 90, e 120 min). Os filmes foram depositados pela técnica de *sputtering* de rádio frequência, sobre substratos de quartzo, e os tratamentos realizados em um forno com temperatura e atmosfera controladas. O espectro Raman de um *wafer* de silício cristalino (c-Si) é apresentado como referência.

Além da transição estrutural experimentada pelo filme de Si, outros aspectos, igualmente interessantes, ficam evidentes a partir da análise da Figura 3.10:

- (a) o principal modo vibracional (TO - transverso óptico) relativo a ligações Si–Si ocorre em $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ para o caso cristalino (c-Si) e em aproximadamente 475 cm^{-1} para o caso amorfo (AD);
- (b) além destes, outros modos vibracionais podem ser observados (TA - transverso acústico em $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ e 2TO em $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$)⁴⁶;
- (c) à medida em que o filme experimenta a transição amorfo→micro-cristal, verifica-se um deslocamento do principal modo vibracional (TO) para maiores frequências ($\sim 475 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \sim 520 \text{ cm}^{-1}$), acompanhado de uma diminuição na sua largura de linha;
- (d) a razão entre as intensidades relativas das contribuições em $\sim 475 \text{ cm}^{-1}$ (fase amorfa) e em $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ (fase cristalina) é um excelente indicador da fração cristalina de filmes semicondutores amorfos⁴⁷.

Tendo em mente tais considerações, a técnica de espectroscopia Raman foi amplamente utilizada no presente trabalho e tendo por objetivos: identificar a estrutura e fases dos compostos presentes (a-Si, c-Si e β -FeSi₂, por exemplo), e quantificar a fração cristalina das amostras em função da concentração de Fe e da realização de tratamentos térmicos. Neste último caso, em especial, a fração cristalina foi estimada a partir da seguinte relação⁴⁷:

$$X_F = \frac{A_{\text{cristal}}}{A_{\text{cristal}} + 0.8A_{\text{amorfo}}} \quad (3.5)$$

onde A_{cristal} e A_{amorfo} correspondem às áreas (ou intensidades) devidas às contribuições cristalina e amorfa, respectivamente, e o fator 0.8 leva em consideração a diferença na secção de choque do c-Si e do a-Si.

3.2.3 EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*)

A concentração real de ferro de cada amostra foi determinada pela técnica de micro-análise ou EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*). O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura (SEM - *Scanning Electron Microscopy*) DSM 960 da Zeiss [Figura

3.11 (a)], com um detector de raios-x específico para medidas de EDS. Para a caracterização de todas as amostras, utilizou-se um feixe de elétrons de 20 keV e a área analisada foi de $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$.

Segundo a técnica de EDS, um feixe de elétrons acelerado incide sobre a superfície da amostra fornecendo energia para que elétrons das camadas mais internas dos seus átomos constituintes sejam removidos⁴⁸. Para que estes átomos, que agora encontram-se ionizados, retornem ao estado fundamental, é necessário que outro elétron, de uma camada mais externa, decaia e preencha a vacância deixada pelo elétron removido [Figura 3.11 (b)]. Ao fazer isto, energia é liberada sob a forma de raios-x cujo valor corresponde à diferença entre os níveis energéticos envolvidos⁴⁷. Os raios-x emitidos pela amostra são coletados por um detector que, associado a um sistema de controle-aquisição, fornece um espectro do número de eventos (raios-x) em função da sua respectiva energia. Considerando-se que a energia dos raios-x emitidos é característica de cada elemento químico, a cada pico presente no espectro corresponde um elemento específico. Com o sistema devidamente calibrado com um padrão, o *software* identifica os elementos presentes na amostra e as suas concentrações relativas (proporcionais às áreas ocupadas pelos seus picos no espectro)⁴⁹.

Figura 3.11 – (a) Foto do equipamento (microscópio eletrônico de varredura) utilizado para as medidas de EDS. Em destaque estão os principais componentes do equipamento. (b) Diagrama esquemático do processo associado à medida de EDS: um elétron da camada K é removido a partir da energia fornecida pelo feixe de elétrons incidentes sobre a amostra; em seguida, um elétron da camada L decai para a camada K emitindo um fóton (geralmente, na faixa dos raios-x) com energia correspondente à diferença entre as camadas K e L.

3.2.4 Fotoluminescência no Infravermelho

A investigação dos filmes de SiFe contou, ainda, com a realização de medidas de fotoluminescência (PL - *photoluminescence*) na região do infravermelho. A Figura 3.12 ilustra o aparato experimental utilizado para tais medidas.

Figura 3.12 – Foto da montagem experimental utilizada nas medidas de foto-luminescência na região do infravermelho. Conforme indicado na foto, o sistema é composto por: *laser* de Ar^+ (multi-linhas); monocromador JY (100 mm) para a separação das linhas do *laser*; espelhos, lentes e filtros especiais; um criostato de hélio para medidas em função da temperatura ($\sim 10\text{--}400\text{ K}$); *chopper* óptico; monocromador (500 mm); detectores na região do UV-VIS (PMT-*photomultiplier tube*) e do IR (detector de Ge).

Basicamente, o sistema ilustrado na Figura 3.12 possui: um *laser* de Ar^+ multi-linhas (*LaserPhysics Reliant 1000M*) acoplado a um monocromador Jobin-Yvon (100 mm); espelhos de Al; lente colimadora (250 mm); um criostato de ciclo fechado de He (*Janis CCS-450*) operando entre 10 e 400 K; uma lente coletora (objetiva de câmera fotográfica); um filtro colorido (laranja) para remoção das componentes espectrais $\leq 600\text{ nm}$; *chopper* óptico (*Stanford SR-540*); monocromador (*Acton SpectraPro*, 500 mm, com grade de 600 l/mm) com *software* de controle-aquisição (*SpectraSense*); detector *p-i-n* de Ge refrigerado a N_2 líquido (*Edinburgh Instruments EI-L*); amplificador *lock-in* (*Stanford SR-830*); micro-computador, etc.

Neste arranjo, a radiação proveniente do *laser* de Ar^+ passa por um monocromador que seleciona um determinado comprimento de onda. O feixe de radiação é, então, desviado

por um espelho e direcionado para uma lente colimadora. Esta lente faz com que o feixe seja focado na superfície da amostra que se encontra dentro do criostato de hélio. Ao incidir sobre a amostra, o feixe de radiação *laser* excita a amostra dando origem ao processo de fotoluminescência. Os fótons advindos da amostra (reflexão direta + PL) são focados na fenda de entrada do monocromador mediante uma lente coletora (objetiva de câmera fotográfica). Antes, no entanto, passam pelo filtro laranja e pelo *chopper* óptico, de modo a permitir apenas a entrada do sinal de PL no monocromador. Neste estágio, o monocromador separa o sinal de PL em várias componentes espectrais (na região de $\sim 700\text{--}1700\text{ nm}$) e as envia para o detector de Ge refrigerado. Todo o processo é controlado por um *software* que, como resultado, fornece uma representação da intensidade da radiação emitida pelo material em função do comprimento de onda.

Sob o ponto de vista microscópico (ou atômico), o fenômeno de foto-luminescência está relacionado à transição de elétrons entre as bandas de valência e de condução. Ao serem excitados, os elétrons da banda de valência são promovidos energeticamente para a banda de condução de onde podem experimentar uma transição radiativa (PL) ou não-radiativa (sob a forma de fônons, por exemplo)⁵⁰. No caso das transições radiativas, estas podem ocorrer diretamente da banda de condução para a de valência (tipicamente observado em semicondutores de *bandgap* direto, a baixas temperaturas) ou, da banda de condução para níveis intermediários e destes para a banda de valência. Os mecanismos de excitação e de recombinação, nos semicondutores amorfos, devem levar em conta a inexistência da invariância translacional, bem como a presença de estados de cauda e de *dangling bonds*. Quando comparados ao caso cristalino, estes estados acabam por produzir diferenças significativas no sinal de PL.

Basicamente, as transições eletrônicas em um semicondutor amorfo devem ser discutidas com base nos seguintes processos (Figura 3.13):

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

(2&3) Re-excitação (ou ionização térmica e termalização)— este mecanismo é dominante a altas temperaturas e a principal causa do decréscimo da intensidade de PL. Prevê a re-excitação térmica de elétrons na cauda da banda de condução. Aí estando, estes elétrons podem se difundir até outros estados localizados ou defeitos. Este é um processo indesejado, e afeta drasticamente o processo de recombinação radiativa que gera a PL;

(4&6) Tunelamento & Recombinação radiativa– está associado a elétrons presentes nos estados de cauda do semiconductor amorfo. Uma vez excitados, e devido a efeitos térmicos, os elétrons presentes na borda da banda de condução podem aí transitar sem experimentar qualquer decaimento radiativo. Ao invés de termalizarem, estes elétrons podem ainda tunelar para defeitos próximos. A energia envolvida neste processo é perdida sob a forma de fônons e, uma vez no estado de defeito, os elétrons podem decair até a borda (ou banda) de valência e se recombinar de forma radiativa. Para o a-Si:H esta emissão ocorre em torno de $\sim 1300 \text{ nm}$ ³⁷. Assim como no caso da termalização, o tunelamento prejudica os processo de recombinação radiativa, ou PL;

(5) Recombinação radiativa– este é o processo de maior interesse e relevância no estudo da PL em semicondutores amorfos onde os elétrons excitados retornam à banda de valência mediante a emissão de fótons. Para o a-Si:H estes fótons possuem energia entre 1.2–1.3 eV ($\sim 1100 \text{ nm}$)³⁷.

Figura 3.13 – Principais mecanismos de recombinação em um semiconductor amorfo, ilustrados num diagrama de posição espacial. 1– excitação do elétron; 2&3–ionização térmica e termalização, onde os elétrons “transitam” dentro dos estados de cauda, perdendo energia através da emissão de fônons- caracteriza-se pela difusão dos elétrons, que inicialmente estavam na borda da banda de valência (termalização); 4– recombinação não-radiativa onde os elétrons tunelam até um defeito, de onde podem decair até a borda (ou banda) de valência e se recombinar de forma radiativa (6); e 5– recombinação radiativa, caracterizada pela emissão de fótons (PL).

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Por questões de clareza, o presente Capítulo encontra-se dividido em três seções: nas seções 4.1 e 4.2 serão apresentados os resultados, e uma breve discussão dos mesmos, referentes às amostras não hidrogenadas (a-SiFe) e hidrogenadas (a-SiFe:H), respectivamente. Uma análise comparativa e discussão estendida destas são feitas na seção 4.3.

4.1 Filmes de a-SiFe

4.1.1 Composição dos filmes de a-SiFe (EDS)

Enquanto a concentração de Fe ilustrada na Tabela 3.1 foi estimada a partir da Eq. 3.1, a composição real de todas as amostras foi determinada pela técnica de EDS. A Figura 4.1 ilustra espectros de EDS de amostras, conforme depositadas (AD), com diferentes concentrações de Fe.

Figura 4.1 – Espectros de EDS de amostras de a-SiFe, conforme depositadas. As principais linhas de emissão de raios-x estão indicadas na figura. Em detalhe vemos a concentração atômica de Fe (0, 0.06, 0.20, 0.79, e 2.11 at.%) determinada a partir das áreas ocupadas pelas transições devidas ao Si e ao Fe, em função da área do alvo recoberta por Fe durante as deposições.

De acordo com os espectros, vemos claramente a presença de transições devidas ao Si, ao Fe e ao Ar – este último correspondendo a átomos de argônio aprisionados nos filmes durante o processo de *sputtering*. Além disto, vemos um aumento na intensidade das transições relativas ao Fe à medida em que uma maior quantidade de Fe é colocada sobre o alvo, durante as deposições. Este aumento na concentração de Fe pode ser visto no detalhe da Figura 4.1, onde temos a concentração de Fe (conforme medida a partir dos espectros de EDS⁴⁹) em função da área de Fe utilizada para se recobrir o alvo durante a deposição.

4.1.2 Medidas de transmissão óptica dos filmes de a-SiFe

O efeito da introdução de Fe na matriz do a-Si, e as alterações provocadas pela realização de tratamentos térmicos, podem ser observados, por exemplo, por intermédio de medidas de transmissão óptica. Na Figura 4.2 são mostrados os espectros de transmissão das amostras contendo 0; 0.79 e 2.11 at.% de Fe depositadas sobre substratos de quartzo e submetidas a diferentes tratamentos térmicos.

Figura 4.2 – Espectros de transmissão óptica de amostras de a-Si com 0; 0.79 e 2.11 at.% de Fe: conforme depositadas (AD), e tratadas a 600 e 900 °C por 15min e a 800 °C por 2h. A partir dos espectros fica evidente que o *bandgap* óptico das amostras diminui com o aumento da [Fe] e aumenta sob a influência do tratamento térmico.

A partir dos resultados da Figura 4.2 é possível observar que a dopagem e o tratamento térmico alteram de modos distintos as propriedades ópticas das amostras de a-SiFe¹⁵. O aumento da concentração de ferro faz com que os espectros se desloquem para comprimentos de onda maiores, indicando uma diminuição do *bandgap* óptico. O tratamento térmico, por sua vez, possui efeito contrário: com o aumento da temperatura vemos um aumento do *bandgap* óptico do material. Em ambos os casos, vemos variações na transmissão máxima dos filmes.

4.1.3 Características estruturais dos filmes de a-SiFe (Espectroscopia Raman)

As variações estruturais devidas à presença de Fe e aos tratamentos térmicos dos filmes de a-SiFe podem ser observadas, por exemplo, pela técnica de espectroscopia *Raman*. Na Figura 4.3 são apresentados os espectros *Raman* das amostras contendo 0, 0.79 e 2.11 at.% de Fe depositadas sobre substratos de quartzo e submetidas a diferentes tratamentos térmicos.

Pela Figura 4.3 vemos que todas as amostras não tratadas e tratadas até 600°C/15min são amorfas^{15, 51}. A formação de estruturas cristalinas é observada apenas para temperaturas maiores ou iguais a 750°C (independentemente da concentração de Fe). Nestes casos, as amostras sofrem uma transição amorfo → cristal. Podemos, então, observar a cristalização do silício (c-Si), caracterizada pelos picos em torno de 300 cm⁻¹ (modo 2TA), 525 cm⁻¹ (modo TO) e 980 cm⁻¹ (modo 2TO)⁵². A formação do β-FeSi₂ é identificada pelos picos A e B em ~ 195 e 249 cm⁻¹, respectivamente²¹⁻²², sendo ambos característicos do modo A_g²³. As contribuições C (~ 283 cm⁻¹) e D (~ 340 cm⁻¹), igualmente relativas ao modo vibracional A_g^{21, 23} também são devidas à presença de β-FeSi₂, conforme reportado por Maeda e colaboradores²³.

Figura 4.3 – Espectros *Raman* de amostras de Si contendo 0, 0.79 e 2.11 at.% de Fe: conforme depositadas (AD) e tratadas a 600, 750 e 900 °C por 15 min e a 800 °C por 2h. Todas as amostras não tratadas (AD) e tratadas até 600 °C/15min possuem uma estrutura amorfa. Apenas a partir de 750 °C ocorre a formação do silício cristalino (contribuições em ~ 300 , 525 e 980 cm^{-1}) e do $\beta\text{-FeSi}_2$ (picos A, B, C e D). Todos os filmes foram depositados sobre substratos de quartzo cristalino. Para fins comparativos, os espectros *Raman* do quartzo cristalino e do silício cristalino estão representados.

4.1.4 Medidas de fotoluminescência (PL)

A técnica de fotoluminescência foi utilizada para o estudo das transições dos elétrons entre as bandas de valência e de condução. Todas as medidas foram feitas a 10 K⁴⁸ e o comprimento de onda da radiação usada para excitação das amostras foi de 514.5 nm (~ 20 mW).

Foram realizadas medidas de fotoluminescência em todas as amostras depositadas sobre silício cristalino e tratadas a 750 e 900 °C por 15min e a 800 °C por 2h – justamente onde se verificou a formação do $\beta\text{-FeSi}_2$. As amostras não-dopadas (0 at.% de Fe) também foram medidas para se averiguar a eventual luminescência devida à matriz de silício.

Muito embora as amostras dopadas com 0.20 e 2.11 at.% de Fe, e tratadas a 750 e 900 °C por 15min e a 800 °C por 2h, também possuam precipitados de $\beta\text{-FeSi}_2$, apenas a amostra contendo 0.79 at.% de Fe e tratada a 800 °C por 2h apresentou sinal de fotoluminescência

(Figura 4.4). Os resultados experimentais indicam haver fotoluminescência em duas regiões: a primeira (~ 1130 nm) é devida ao silício cristalino⁵³ e a segunda (~ 1350 – 1550 nm) é proveniente de transições eletrônicas envolvendo precipitados de β -FeSi₂⁵⁴. Algumas prováveis explicações para este fato serão discutidas em breve (Seção 4.3).

Figura 4.4 – Espectro de fotoluminescência (obtido a 10 K) de uma amostra de a-Si dopada com 0.79 at.% de Fe, depositada sobre c-Si, e tratada a 800 °C por 2h. Um espectro de referência do silício cristalino (c-Si), medido sob as mesmas condições, também é apresentado para efeito de comparação. O sinal em ~ 1130 nm (identificado por FE-TO, *free-exciton transverse optical*) deve-se à contribuição do c-Si.

4.2 Filmes de a-SiFe:H

4.2.1 Composição dos filmes de a-SiFe:H (EDS)

De maneira análoga ao apresentado para a série de amostras não hidrogenadas, as amostras de a-SiFe:H também tiveram suas concentrações reais de Fe determinadas pela técnica de EDS. A Figura 4.5 ilustra os resultados obtidos para [Fe] em função da área recoberta do alvo.

Figura 4.5 – Concentração de Fe, conforme determinada a partir de medidas de EDS, em amostras de a-Si e a-Si:H e função da área de ferro. Apesar de se utilizar exatamente a mesma área de Fe durante as deposições, é interessante notar a grande diferença entre as [Fe] apresentada pelas amostras de a-Si ([Fe] = 0, 0.06, 0.20, 0.79 e 2.11 at.%) e de a-Si:H ([Fe] = 0, 0.01, 0.03, 0.08 e 0.28 at.%). As linhas são apenas guias para os olhos.

Pela Figura 4.5, fica evidente que as amostras de a-Si:H incorporaram uma quantidade muito menor de Fe (~ 10 vezes) em comparação às amostras de a-Si. Isto deve-se à utilização do gás hidrogênio durante as deposições. Por possuir uma massa muito menor que a dos íons de argônio, íons de hidrogênio são muito pouco eficientes em extrair partículas do alvo durante o processo de *sputtering*³¹. Enquanto a utilização de uma mistura gasosa de Ar+H₂ permite a deposição de filmes hidrogenados (de melhor qualidade eletrônica), verifica-se uma grande diminuição na taxa de deposição dos filmes (ver Tabela 3.1), bem como uma drástica redução na incorporação de Fe.

4.2.2 Medidas de transmissão óptica dos filmes de a-SiFe:H

Além da análise da influência da concentração de Fe e do tratamento térmico sobre as propriedades ópticas do material, a técnica de transmissão óptica permitiu investigar o efeito do hidrogênio na matriz dos filmes de a-Si. A partir dos espectros de transmissão das amostras de a-SiFe:H (AD e tratadas a 600 e 750 °C por 15min e a 800 °C por 2h – Figura 4.6) podemos observar o seguinte: (a) da mesma forma que no caso das amostras não-hidrogenadas (Figura 4.2), tanto a presença do Fe quanto a realização de tratamentos térmicos alteram as suas características, e (b) a presença de hidrogênio aumenta o *bandgap* óptico dos filmes. Contudo, há que se salientar que, enquanto nos filmes não-hidrogenados a realização

de tratamentos térmicos induz melhorias nas propriedades ópticas (aumento da transmissão e *bandgap* óptico), nos filmes de a-Si:H ocorre justamente o contrário. Tratamentos térmicos a temperaturas crescentes levam à expulsão dos átomos de hidrogênio presentes na matriz do a-Si:H, com a consequente diminuição do *bandgap* óptico^{15, 55}.

Figura 4.6 – Espectros de transmissão óptica em amostras de a-SiFe:H dopadas com 0; 0.08 e 0.28 at.% de Fe: conforme depositadas (AD), e tratadas a 600 e 750 °C por 15min e a 800 °C por 2h. Fica evidente, a partir dos espectros, a influência da presença de Fe e hidrogênio, bem como da realização de tratamentos térmicos, sobre as propriedades ópticas dos filmes.

Figura 4.7 – Micro-fotografias da superfície de um filme de a-Si:H ([Fe] = 0 at.%): (a) conforme depositado (AD), (b) tratado a 750 °C por 15min, e (c) tratado a 800 °C por 2h. Micro-fotografias da superfície de um filme de a-Si:H contendo 0.28 at.% de Fe: (d) conforme depositado (AD), (e) tratado a 750 °C por 15min, e (f) tratado a 800 °C por 2h. Todas as micro-fotografias foram obtidas com a mesma magnificação (x500 – scale bar = 200 μm).

Além de deteriorar as propriedades ópticas, a exo-difusão de átomos de hidrogênio vem acompanhada pela remoção de material, ou surgimento de crateras na superfície dos filmes de a-Si:H. A presença destas crateras é responsável pela transmissão espúria observada nos filmes tratados termicamente a partir de $\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 4.6), dificultando consideravelmente a análise dos espectros. As crateras devidas à expulsão de hidrogênio dos filmes de a-Si:H podem ser vistas mediante microscopia óptica e, alguns resultados, estão apresentados na Figura 4.7.

A partir das micro-fotografias da Figura 4.7, fica evidente a presença de bolhas nos filmes conforme depositados (AD), sem Fe [Fig. 4.7(a)] e com $[\text{Fe}] = 0.28\text{ at.}\%$ [Fig. 4.7(d)], cujas dimensões são da ordem de alguns micrômetros. O tratamento destas amostras a temperaturas crescentes leva ao aparecimento de crateras, com dimensões e distribuições que dependem do tempo e da temperatura do tratamento, bem como da concentração de Fe.

4.2.3 Características estruturais dos filmes de a-SiFe:H (Espectroscopia Raman)

Os filmes de Si hidrogenado também foram investigados por intermédio da técnica de espalhamento Raman (Figura 4.8).

Assim como no caso dos filmes não-hidrogenados, observamos que todas as amostras conforme depositadas (AD) e tratadas até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 15min possuem estrutura amorfa. Não obstante a presença do hidrogênio, a temperatura de formação do $\beta\text{-FeSi}_2$ bem como da cristalização do silício, deu-se a partir de $750\text{ }^{\circ}\text{C}$. Com base nestes resultados podemos afirmar que, muito embora o hidrogênio tenha alterado as propriedades ópticas dos filmes (Seção 4.2.2), ele não exerceu grande influência sobre a cristalização do siliceto e do silício.

Os resultados de espectroscopia Raman também são consistentes com aqueles obtidos a partir das medidas de EDS. Em função da baixa concentração de Fe nos filmes de a-Si:H, verificou-se a formação de uma quantidade muito menor de $\beta\text{-FeSi}_2$, conforme pode ser evidenciado pelas intensidades relativas dos picos devidos ao silício cristalino e ao $\beta\text{-FeSi}_2$ (Figura 4.8).

Figura 4.8 – Espectros Raman das amostras de SiFe:H dopadas com 0, 0.08 e 0.28 at.% de Fe (depositadas sobre quartzo): AD e tratadas a 600 e 750 °C por 15min e a 800 °C por 2h. De modo semelhante ao observado na série do SiFe, a fase β -FeSi₂ nas amostras hydrogenadas só é formada a partir de 750 °C. As letras A e B indicam os picos referentes a fase β -FeSi₂.

4.2.4 Medidas de fotoluminescência (PL)

De maneira análoga aos filmes de a-SiFe, as medidas de fotoluminescência da série a-SiFe:H também foram realizadas a 10 K sob excitação com comprimento de onda igual a 514.5 nm (~ 20 mW).

Todos os filmes de Si hydrogenados foram submetidos a medidas de fotoluminescência. Apesar de as amostras contendo 0.08 e 0.28 at.% de Fe tratadas a 750 °C por 15min [Figura 4.8(b) e (c)] apresentarem a fase β -FeSi₂, não foi observado qualquer sinal de PL em 800–1700 nm. Emissão na região do infravermelho (~ 1350–1650nm) foi observada apenas no filme dopado com 0.08 at.% de Fe e tratado a 800 °C por 2h (Figura 4.9). O sinal observado é característico das transições eletrônicas do β -FeSi₂⁵⁴. Ao comparar este espectro com o da amostra não-hydrogenada (também representado na Figura 4.9), observa-se que a intensidade da radiação emitida pelo material hydrogenado é muito menor que aquela emitida pelo material não-hydrogenado. Verifica-se, também, um pequeno deslocamento na posição do pico de emissão.

Figura 4.9 – Espectros de fotoluminescência (obtidos a 10 K) das amostras $\text{SiFe}_{0.79\%}$ e $\text{SiFe}_{0.08\%}:\text{H}$, ambas tratadas a 800 °C por 2h. O sinal em ~ 1130 nm (identificado por FE-TO, *free-exciton transverse optical*) deve-se à contribuição do c-Si.

Tendo por base este conjunto de resultados experimentais, passemos a discuti-los.

4.3 Discussão

4.3.1 Concentração de Fe nos filmes de a-Si(:H)

Na Figura 4.5 ficou claro que a concentração de Fe inserida nas amostras a-SiFe:H foi significativamente menor que aquela das amostras de a-SiFe. O motivo, conforme já mencionado (Seção 4.2.1), está relacionado à menor transferência de momento linear proporcionada pelos íons de hidrogênio quando comparados aos de argônio³¹. Além disto, vale notar a discrepância entre as concentrações de Fe estimadas (Eq. 3.1) e aquelas determinadas por medidas de EDS. Esta diferença pode estar associada a diferenças entre os valores de *sputtering yield* obtidos na literatura³³ e aqueles que ocorrem na prática (associados: à pressão de deposição, à energia dos íons incidentes, à geometria de deposição, etc.). Até o momento não conseguimos encontrar uma explicação satisfatória.

4.3.2 Propriedades ópticas – *Bandgap* óptico e Desordem

Conforme apresentado na Seção 3.2.1 (Transmissão Óptica), os valores do *bandgap* das amostras (E_{Tauc} e E_{04}) foram determinados a partir dos espectros de absorção óptica gerados pelo *software* PUMA³⁶⁻³⁷. Em particular, para se obter os *bandgaps* ópticos das amostras de SiFe:H tratadas a temperaturas a partir de 600 °C, foi preciso normalizar os espectros de transmissão óptica. Tal procedimento procurou "descontar" a transmissão espúria devida à presença das crateras e, como consequência, deu origem a valores de *bandgap* óptico com maior erro experimental associado. A Figura 4.10 apresenta os valores de E_{Tauc} e E_{04} em função da concentração de Fe das amostras de SiFe e de SiFe:H para diferentes tratamentos térmicos.

A partir dos gráficos da Figura 4.10, podemos analisar quantitativamente o que foi descrito durante a apresentação dos espectros de transmissão, com relação à dependência entre os valores de *bandgap* óptico e a concentração de Fe. Na Figura 4.10(c), por exemplo, o E_{04} do a-Si (sem tratamento térmico- AD) é de ~ 1.35 eV (para a amostra com $[\text{Fe}] = 0$ at.%) e ~ 1.1 eV quando a concentração de Fe passa a ser de 0.20 at.%. Comportamentos similares podem ser verificados para todas as amostras, hidrogenadas ou não. A explicação para esse comportamento está relacionada a variações nas caudas das bandas de valência e de condução: átomos de Fe são impurezas na matriz do a-Si(:H) e sua presença leva ao surgimento de novos estados eletrônicos e/ou a um aumento na desordem estrutural-eletrônica do material¹⁵. Ambos os casos podem levar à uma diminuição do *bandgap* óptico.

Na Seção 2.1 foi mencionado que a principal função do hidrogênio é a de passivar *dangling bonds*, fazendo com que o material passe a apresentar uma baixa densidade de defeitos. Ao analisar as Figuras 4.10(b) e 4.10(d), vemos que as amostras de a-SiFe:H AD possuem *bandgap* óptico maior que as correspondentes não-hidrogenadas [Figuras 4.10(a) e 4.10(c)]. Isso ocorre porque a energia da ligação Si–H é maior que a Si–Si, provocando a recessão dos estados do topo da banda de valência¹⁵. Enquanto o E_{04} do a-Si:H (AD) vale ~ 2.2 eV [Figura 4.10(d)] o E_{04} do a-Si (AD) é de ~ 1.35 eV [Figura 4.10(c)].

Para as amostras não-hidrogenadas, a realização de tratamentos térmicos possui efeito semelhante ao do hidrogênio. Observando as Figuras 4.10(a) e 4.10(c), vemos que à medida em que a temperatura de tratamento aumenta, para uma mesma concentração de Fe, tanto o E_{Tauc} quanto o E_{04} aumentam. A razão é que, o fornecimento de energia (térmica) à matriz

leva ao ordenamento da mesma. Logo, a desordem e os estados presentes dentro do pseudo-*bandgap* diminuem, resultando em um aumento do *bandgap* óptico do material.

Figura 4.10 – *Bandgaps* ópticos E_{Tauc} e E_{04} em função da concentração de Fe em amostras de SiFe e SiFe:H para diferentes tratamentos térmicos. Tanto a concentração de Fe quanto a realização de tratamentos térmicos a diferentes temperaturas induzem mudanças nos *bandgap* ópticos (E_{Tauc} e E_{04}) das amostras.

Para as amostras de SiFe:H, contudo, o fornecimento de energia térmica leva a outros mecanismos. Com o tratamento térmico, o hidrogênio presente nos filmes passa a difundir e, eventualmente, a se liberar da matriz dando origem a defeitos. Quanto maior a temperatura maiores são as chances de exo-difusão dos átomos de hidrogênio e, consequentemente, da criação de defeitos e fechamento do *bandgap* óptico.

Em materiais de estrutura amorfa, a desordem estrutural pode ser determinada pelo parâmetro (ou cauda) de Urbach E_U (Eq. 3.3), geralmente obtido a partir de medidas de PDS (*photothermal deflection spectroscopy*^{15, 42}). Embora este parâmetro não tenha sido determinado neste trabalho, é possível inferir a respeito da desordem dos nossos filmes a partir do comportamento do parâmetro $B^{1/2}$ (Eq. 3.2). Conforme ilustrado na Figura 3.7 fica evidente que, em alguns casos (notadamente quando há variação do *bandgap* óptico do

material), $B^{1/2}$ e E_U são inversamente proporcionais. Logo, se um material apresenta uma cauda de Urbach grande, ele deve apresentar um parâmetro $B^{1/2}$ pequeno.

A Figura 4.11 apresenta os parâmetros $B^{1/2}$ das amostras não-hidrogenadas e hidrogenadas em função do *bandgap* óptico E_{04} .

Figura 4.11 – Parâmetro $B^{1/2}$ em função do *bandgap* óptico E_{04} de amostras SiFe (a) não-hidrogenadas e (b) hidrogenadas, para diversos tratamentos térmicos e diferentes concentrações de Fe.

A partir da Figura 4.11 vemos que nas amostras não-hidrogenadas com baixa concentração de Fe, e sem tratamento térmico (AD), a desordem do material é relativamente baixa e $B^{1/2} \sim 600 \text{ (eV cm)}^{-1/2}$. Já os filmes tratados, contendo as mesmas concentrações de Fe, apresentam uma variação significativa no valor de $B^{1/2}$ (desordem). Enquanto a $\sim 600^\circ\text{C}$ a energia não é suficiente para induzir a formação de novas fases [Figura 4.3(a)-(c)], todos os filmes tratados a 900°C por 15min e a 800°C por 2h possuem estruturas cristalinas [Figura 4.3(d)-(f)]. Neste caso, o que se observa é que um incremento na [Fe] aumenta a desordem do material (diminuição do parâmetro $B^{1/2}$). Isto ocorre porque a desordem origina-se justamente pela presença de diferentes fases ($\alpha\text{-Si} + \text{c-Si} + \beta\text{-FeSi}_2$) no material. Como cada fase possui características muito distintas, o seu efeito combinado é o aumento da desordem (óptica-eletrônica) do material – ou diminuição do parâmetro $B^{1/2}$.

Um raciocínio análogo pode ser aplicado no caso da série SiFe:H [Figura 4.11(b)], exceto pelo fato de os tratamentos térmicos levarem à exo-difusão dos átomos de hidrogênio. Como consequência, podemos verificar valores do parâmetro $B^{1/2}$ consideravelmente menores (ou maior desordem óptica-eletrônica).

4.3.3 Cristalização e Fração cristalina

Nas seções anteriores pudemos verificar como variações composicionais-estruturais podem influenciar as propriedades ópticas-eletrônicas dos filmes de SiFe. Dentro deste contexto, o parâmetro $B^{1/2}$ está relacionado a mudanças (desordem) nos estados de cauda próximos às bandas de valência e de condução¹⁵.

Estritamente relacionado à estrutura atômica devemos considerar a fração cristalina (X_F) característica de cada filme. A quantidade X_F pode ser estimada a partir da Equação 3.5, que correlaciona o sinal Raman devido às contribuições cristalina e amorfa⁴⁷. Outra quantidade de interesse no presente estudo diz respeito à razão entre a proporção de cristalitos de β -FeSi₂ frente àquela de silício cristalino. A Figura 4.12 ilustra estas quantidades para filmes de SiFe e SiFe:H com diferentes [Fe] e submetidos a diferentes tratamentos térmicos. A fração cristalina X_F foi determinada a partir da Equação 3.5, tomando-se as intensidades do sinal Raman em $\sim 525 \text{ cm}^{-1}$ (A_{cristal})⁵⁶ e em $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ (A_{amorfo}). Além da cristalização do silício, o tratamento térmico também induz a formação da fase β -FeSi₂. Neste caso, a sua proporção relativa R_β (razão β -FeSi₂ / c-Si) foi estimada a partir da razão:

$$R_\beta = \frac{I_{\beta\text{-FeSi}_2}}{I_{\text{c-Si}}} \quad (4.1)$$

sendo, $I_{\beta\text{-FeSi}_2}$ a intensidade do sinal Raman (devida ao β -FeSi₂) em $\sim 249 \text{ cm}^{-1}$ e $I_{\text{c-Si}}$ é a intensidade (devida ao c-Si) em $\sim 525 \text{ cm}^{-1}$.

Os espectros Raman apresentados nas Figuras 4.3 e 4.8 indicam que não há qualquer indício de cristalização para tratamentos até 600 °C por 15min. Quando as amostras são tratadas a 750 e 900 °C por 15min e a 800 °C por 2h, ocorre a cristalização do silício cuja fração chega a $\sim 90 \%$ nos filmes não-hidrogenados [Figura 4.12(a)], a qual diminui com o aumento da [Fe]. Já nas amostras de SiFe:H [Figura 4.12(b)] a fração X_F é comparativamente menor ($\sim 80 \%$) devido à desordem promovida pela exo-difusão dos átomos de hidrogênio.

Figura 4.12 – Fração cristalina X_F associada à presença de c-Si, e proporção entre as quantidades de cristallitos de $\beta\text{-FeSi}_2$ e de c-Si (razão $\beta\text{-FeSi}_2 / \text{c-Si}$) para as séries de amostras de SiFe e SiFe:H. Os resultados levam em consideração amostras com diferentes concentrações de Fe e submetidas a tratamentos térmicos distintos.

Com respeito à quantidade R_β , e conforme era de se esperar, os resultados indicam que o número de cristallitos de $\beta\text{-FeSi}_2$ cresce à medida que se aumenta a [Fe]. De acordo com as curvas da Figura 4.12(c), o filme de Si contendo 0.79 at.% de Fe apresenta $R_\beta \sim 0.5$. Tal quantidade passa a ser aproximadamente 1 quando a concentração de Fe é de 2.11 at.%, sugerindo que o material possui proporções iguais de $\beta\text{-FeSi}_2$ e de silício cristalino.

Os filmes de SiFe:H [Figura 4.12(d)] apresentam um comportamento semelhante, exceto pela quantidade muito reduzida de $\beta\text{-FeSi}_2$. Nestes filmes, a máxima razão R_β alcançada foi de ~ 0.25 , justamente em função da baixíssima concentração de Fe presente.

4.3.4 Propriedades ópticas-eletrônicas – Fotoluminescência

Nesta seção discutiremos algumas possíveis razões para o fato de apenas os filmes SiFe_{0.79%} e SiFe_{0.08%:}H tratados a 800 °C por 2h apresentarem emissão no infravermelho (Figura 4.9).

Este é um resultado curioso já que, filmes possuindo a mesma concentração de Fe, mas submetidos a tratamentos térmicos diferentes, não apresentaram qualquer indício de emissão em ~ 1500 nm.

Pelos resultados obtidos, podemos dizer que os filmes aqui investigados são constituídos por uma mistura de cristalitos de Si e de β -FeSi₂ imersos em uma matriz de silício amorfo (Figura 4.12). Tal característica, aliada a outras propriedades dos materiais, certamente, estão por trás da atividade óptica dos β -FeSi₂. Considerando-se que a atividade óptica de um material depende: (1) da presença do centro emissor, (2) da efetiva excitação deste, e (3) de condições apropriadas para que possa haver recombinação radiativa, passemos à discussão dos nossos resultados.

Muitas das amostras consideradas satisfazem às duas primeiras condições: possuem a fase β -FeSi₂ e todas medidas de fotoluminescência empregaram fótons com energia suficiente para serem absorvidos (quer seja pelo β -FeSi₂ ou pela matriz). Com os cristalitos de β -FeSi₂ devidamente excitados resta, então, saber quais as reais chances de que estes recombinem sob a forma de emissão infravermelha. Para que isto ocorra é importante que a matriz possua uma baixa densidade de defeitos (ou centros de recombinação não-radiativos) e/ou que a energia envolvida no processo de recombinação não seja re-absorvida pela matriz. Em ambas as situações, toda a energia de recombinação pode ser “perdida”, por exemplo, sob a forma de fônons. Uma maneira de se inferir a respeito da qualidade do material e, conseqüentemente, dos processos ópticos envolvidos é a partir da análise do parâmetro $B^{1/2}$. Conforme discutido anteriormente, a materiais com $B^{1/2} \geq 800$ (eV cm)^{-1/2} podemos associar uma baixa densidade de defeitos, e vice-versa^{41, 43}.

A Figura 4.13 ilustra o parâmetro $B^{1/2}$ em função do *bandgap* óptico de Tauc (E_{Tauc}) para a série de amostras de SiFe. Tal tipo de representação leva em conta o fato de que a quantidade E_{Tauc} (ou E_{04}) é susceptível a variações na [Fe] e na estrutura (induzida pelos tratamentos térmicos) dos filmes de SiFe. Para a discussão destes resultados, consideremos três regiões na Figura 4.13:

Região A – Neste caso, as amostras contendo pouco (ou nenhum) Fe, possuem $E_{Tauc} \sim 1.2$ eV, e aquelas com 0.79 e 2.11 at.% de Fe apresentam $E_{Tauc} \sim 1$ eV [Figura 4.10(a)]. Como discutido na Seção 4.3.2, os tratamentos térmicos até 600 °C por 15min alteram ligeiramente o *bandgap* óptico dos filmes que, no entanto, ainda permanecem amorfos (Figura 4.3). Como estes filmes ainda não possuem cristalitos de β -FeSi₂ não era de se esperar que apresentassem fotoluminescência.

Região B – Nesta região encontram-se as amostras tratadas a 900 °C por 15min e a 800 °C por 2h, dopadas com 0, 0.06 e 0.20 at.% de Fe. Os espectros Raman (não mostrados para 0.06 e 0.20 at.% de Fe) indicam que além da cristalização do silício, também há a formação de cristais de β -FeSi₂. Contudo, em virtude da baixa concentração de Fe, as amostras contidas nessa região apresentam baixa R_β [Figura 4.12(c)]. Deste modo, a ausência de fotoluminescência (apesar da presença da fase β -FeSi₂) é justificada pela baixa quantidade de centros emissores.

Figura 4.13 – Representação do parâmetro $B^{1/2}$ em função do *bandgap* de Tauc (E_{Tauc}) para várias amostras de Si dopadas com Fe, submetidas a diferentes tratamentos térmicos. A e B indicam, respectivamente, regiões de ausência e baixa concentração de cristais de β -FeSi₂. A região C corresponde a amostras com alta desordem.

Região C – Ao aumentar a concentração de Fe para 0.79 e 2.11 at.% e submeter os filmes a tratamentos de 900 °C por 15min e de 800 °C por 2h, o E_{Tauc} diminui para 0.8–1.3 eV e a quantidade de cristais de β -FeSi₂ aumenta significativamente [Figura 4.12(b)]. Embora o filme dopado com 2.11 at.% de Fe e tratado a 800 °C por 2h tenha uma quantidade maior de β -FeSi₂ que o filme com 0.79 at.% (800°C/2h) [Figura 4.12(b)], esta amostra não apresentou emissão no infravermelho. Isso se deve ao fato de que, muito embora cristais de β -FeSi₂ sejam necessários, sua alta concentração prejudica as propriedades opto-eletrônicas do material. Na verdade, cristais de β -FeSi₂ são impurezas na matriz de Si que podem gerar defeitos como *dangling bonds*, por exemplo¹⁵. Estes defeitos favorecem a ocorrência de transições não-radiativas e, conseqüentemente, deterioram a qualidade opto-eletrônica das amostras. Isso pode ser visto pela diminuição do parâmetro $B^{1/2}$ na Figura 4.13.

A única amostra não-hidrogenada que apresentou fotoluminescência no infravermelho possuía 0.79 at.% de Fe e foi tratada a 800 °C por 2h (cujos valores de $B^{1/2}$ e E_{Tauc} não pertencem às regiões A, B ou C da Figura 4.13). Aparentemente, esta concentração específica de Fe e condição de tratamento resultaram em características opto-eletrônicas ideais ($E_{\text{Tauc}} = 1.3$ eV e $B^{1/2} = 400$ (eV cm) $^{-1/2}$) para tornar opticamente ativos os cristalitos de β -FeSi₂. Pela Figura 4.13 percebe-se que, enquanto tratamentos térmicos curtos ou baixas concentrações de Fe não formam uma quantidade suficiente de cristais de β -FeSi₂, altas concentrações de Fe e tratamentos mais longos resultam em amostras com alta densidade de defeitos. Entre estes dois extremos, os cristalitos de β -FeSi₂ encontram um meio estrutural-eletrônico favorável que permite sua ativação óptica.

Na Figura 4.14 temos uma representação análoga àquela da Figura 4.13, para os filmes de SiFe:H.

Figura 4.14 – Representação do parâmetro $B^{1/2}$ em função do *bandgap* de Tauc (E_{Tauc}) para amostras SiFe:H com diferentes concentrações de Fe e submetidas a tratamentos térmicos. Destaca-se a alta desordem do material indicada pelo baixo valor de $B^{1/2}$ (< 300 (eV cm) $^{-1/2}$).

Na série de amostras hidrogenadas percebe-se que, aquelas conforme depositadas (AD) possuem uma qualidade óptica-eletrônica bastante razoável ($B^{1/2} \sim 600$ (eV cm) $^{-1/2}$). Em especial, por apresentarem valores de *bandgap* óptico ~ 1.8 eV, devido à presença de hidrogênio. Contudo, tais características são drasticamente alteradas após a realização de tratamentos térmicos: $B^{1/2} \sim 200\text{--}300$ (eV cm) $^{-1/2}$ e $E_{\text{Tauc}} \sim 1\text{--}1.2$ eV. Os espectros Raman (Figura 4.8) mostram que o tratamento térmico é necessário para se formar a fase β -FeSi₂ nos filmes de SiFe:H. Entretanto, isto é obtido às custas da degradação das propriedades (Figura

4.14) e da superfície do material (Figura 4.7). Tendo-se em consideração tais aspectos, não foi possível encontrar uma explicação para o sinal de fotoluminescência verificado na amostra $\text{SiFe}_{0.08\%}\text{:H}$ após tratamento a 800 °C por 2h (Figura 4.9). Ao que parece, nem a quantidade R_β nem a desordem (parâmetro $B^{1/2}$) justificam a sua emissão no infravermelho. Não apenas os valores de R_β e $B^{1/2}$ justificam a atividade óptica da amostra $\text{SiFe}_{0.08\%}\text{:H}$ como, também: (a) os sinais de fotoluminescência apresentam-se deslocados na Figura 4.9 ($\text{SiFe}_{0.8\%}$ em ~ 1470 nm, e $\text{SiFe}_{0.08\%}\text{:H}$ em ~ 1520 nm), e (b) o comportamento de $B^{1/2}$ versus E_{Tauc} nas amostras de SiFe:H sugerem um comportamento do tipo monotônico único (Figura 4.14). Em função destes aspectos, maiores investigações devem ser feitas a fim de explorar em detalhe os mecanismos de excitação-recombinação nas amostras de SiFe:H .

Na Seção 2.2 foi mencionado que uma das grandes questões relacionadas ao estudo do sistema SiFe refere-se à real origem de sua luminescência em ~ 1500 nm: se devida a defeitos na rede do silício cristalino (mais precisamente, deslocações na rede¹³), ou devida a transições banda-banda no $\beta\text{-FeSi}_2$. No caso dos filmes preparados neste trabalho, a possibilidade dos sinais mostrados na Figura 4.9 serem provenientes de deslocações pode ser desconsiderada. Isto porque deslocações são defeitos típicos de estruturas essencialmente cristalinas¹⁴. Os materiais aqui preparados pela técnica de *sputtering* são amorfos, e tiveram sua estrutura alterada a partir da realização de tratamentos térmicos. Ainda que, após alguns tratamentos térmicos, estes passem a exibir componentes cristalinas, a cristalização (ao menos as aqui estudadas) nunca é completa. Isto pode ser confirmado a partir das medidas de espalhamento Raman (Figuras 4.3 e 4.8) as das suas respectivas frações cristalinas (Figura 4.12). Assim sendo, ainda que os filmes estudados possuam fases cristalinas a presença de defeitos é inibida pela existência da matriz amorfa. De qualquer forma, testamos a hipótese de outras espécies metálicas induzirem efeitos semelhantes na matriz do silício. Com este propósito, foram preparadas outras duas amostras de silício dopado: com ~ 4 at.% de Mn e com ~ 1 at.% de Ni. As amostras foram depositadas sobre condições similares às de SiFe , e foram tratadas termicamente a 800 °C por 2h. A existência de cristalitos de $\text{MnSi}_{1.7}$ e NiSi_2 foi confirmada mediante espectroscopia Raman (Figura 4.15).

Figura 4.15 – Espectros Raman das amostras de Si dopadas com (a) Mn e (b) Ni. Em ambos os casos, observa-se que as amostras sem tratamento térmico (AD) possuem uma estrutura amorfa e, após o tratamento a 800 °C por 2h ocorre a cristalização do silício, bem como dos silicetos de Mn (~ 270 e 315 cm^{-1})⁵⁷ e de Ni ($\sim 280 \text{ cm}^{-1}$)⁵⁸.

Pelos espectros da Figura 4.15 vemos que, analogamente aos filmes de SiFe e SiFe:H, as amostras de SiMn e de SiNi apresentam uma estrutura amorfa quando não tratadas termicamente (AD). Após o tratamento a 800 °C por 2h ocorreu a cristalização do silício, e a formação dos silicetos de Mn e de Ni. O motivo da escolha do Mn e do Ni deve-se ao fato de serem elementos próximos ao Fe na Tabela Periódica. Desta maneira, é de se esperar que, quando os silicetos são formados, a vizinhança química dos íons metálicos seja semelhante. Se o sinal de fotoluminescência em $\sim 1500 \text{ nm}$ deve-se a defeitos devidos à formação de $\beta\text{-FeSi}_2$, era de se esperar que este mesmo sinal fosse observado nas amostras de SiMn e de SiNi.

Uma vez identificada a formação de silicetos, as amostras de SiMn e SiNi foram submetidas a medidas de fotoluminescência – exatamente sob as mesmas condições utilizadas no estudo dos filmes de SiFe e SiFe:H. Contudo, não foi observada qualquer emissão na região do infravermelho. Com efeito, podemos afirmar que os sinais provenientes dos filmes de SiFe e SiFe:H (Figura 4.9) não são devidos a defeitos na matriz do silício, mas relacionados ao $\beta\text{-FeSi}_2$.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

No presente trabalho foram preparadas duas séries de filmes finos de a-Si (hidrogenado e não-hidrogenado), dopados com diferentes concentrações de Fe, mediante a técnica de *sputtering* de rádio frequência. Todas as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos a diferentes temperaturas (300, 450, 600, 750, 800 e 900 °C) e tempos (15min e 2h). Ao término de cada tratamento, as amostras foram investigadas sistematicamente por intermédio de medidas de EDS, transmissão óptica na região do VIS-NIR, espectroscopia Raman, e fotoluminescência no IR.

A técnica de EDS revelou que a concentração de Fe nas amostras não-hidrogenadas foi de 0 a 2.11 at.%, enquanto que nas hidrogenadas ficou entre 0 e 0.28 at.%. Os espectros de transmissão óptica mostraram que o aumento na concentração de Fe induz uma diminuição no *bandgap* óptico (E_{Tauc} e E_{04}) dos materiais, devido à introdução de níveis eletrônicos no pseudo-*bandgap*. O tratamento térmico das amostras não-hidrogenadas, por outro lado, elimina parte destes níveis favorecendo a abertura do *bandgap*. Por intermédio das medidas de transmissão óptica também foi possível verificar o efeito dos átomos de hidrogênio na abertura do *bandgap* das amostras de SiFe:H: enquanto o E_{04} das amostras de SiFe (conforme depositadas - AD) ficou em ~ 1.2 eV, para série de SiFe:H (AD) passou a ~ 2 eV.

Medidas de espalhamento Raman mostraram que todos os filmes conforme depositados e tratados até 600 °C por 15min apresentam estrutura amorfa. O surgimento de silício cristalino e de β -FeSi₂ é observado apenas para tratamentos a partir de 750 °C por 15min, ou de 800 °C por 2h. Embora a formação de cristalitos de β -FeSi₂ tenha sido verificada em várias amostras, apenas os filmes SiFe_{0.79%} e SiFe_{0.08%}:H tratados a 800 °C por 2h apresentaram emissão na região do infravermelho. A atividade óptica observada no filme não-hidrogenado foi atribuída ao efeito combinado da presença de cristalitos de β -FeSi₂ e condição estrutural-eletrônica da matriz de Si. Neste caso, uma concentração de 0.79 at.% de Fe e tratamento térmico a 800 °C por 2h parecem resultar em características opto-eletrônicas ideais ($E_{Tauc} = 1.3$ eV e $B^{1/2} = 400$ (eV cm)^{-1/2}) para os cristalitos de β -FeSi₂ tornarem-se ativos opticamente.

Átomos de hidrogênio são essenciais para passivar defeitos em filmes de a-Si. Porém, a realização de tratamentos térmicos (a temperaturas ≥ 500 °C) nestes materiais leva à

deterioração das suas propriedades ópticas e, até mesmo, à destruição da matriz. Ainda que a amostra $\text{SiFe}_{0.08\%}\text{:H}$, tratada a 800 °C por 2h, tenha apresentado emissão na região do infravermelho, o conjunto de dados experimentais não permite justificá-la.

Embora não mencionado nos Capítulos anteriores, é oportuno ressaltar a investigação de uma série de filmes nitrogenados (SiFe:N) e a realização de tratamentos térmicos rápidos (RTA- *rapid thermal annealing*) a 800 °C por 40 s em algumas amostras. Tais investigações tiveram por base a necessidade de passivação de defeitos nos filmes de silício e a possibilidade de formação da fase $\beta\text{-FeSi}_2$ sem causar danos à matriz. Nem os filmes de SiFe:N , tão pouco a realização de RTA's, renderam resultados satisfatórios.

Uma vez que, no presente trabalho, a fase $\beta\text{-FeSi}_2$ foi formada a partir de uma matriz de silício amorfo, pode-se descartar a possibilidade de luminescência devido a defeitos do tipo deslocamentos (“*dislocations*”). Esta hipótese foi testada por medidas de fotoluminescência em silicetos de Mn e Ni, as quais não mostraram qualquer sinal de emissão. Como consequência, os resultados apresentados na Figura 4.9 são provenientes do di-siliceto de Fe na fase beta.

Algumas características referentes ao processo de preparação das amostras merecem ser destacadas. Além de permitir o controle da concentração de Fe presente em cada amostra, a técnica de *co-sputtering* é consideravelmente mais simples e barata que técnicas como implantação iônica, IBS (*ion beam synthesis*), e MBE (*molecular beam epitaxy*), por exemplo – tipicamente empregadas em muitos dos estudos sobre o $\beta\text{-FeSi}_2$. Além disto, fomos muito bem sucedidos na produção de cristalitos de $\beta\text{-FeSi}_2$ a partir de tratamentos térmicos relativamente rápidos (15min e 2h), em contraste àqueles reportados na literatura (de até 20h).

Em função dos resultados obtidos, e como perspectivas para a continuação deste trabalho, podemos propor:

1. Introdução de uma maior quantidade de Fe nas amostras hidrogenadas (SiFe:H) objetivando explorar em detalhe as reais causas da atividade óptica nesta classe de material,
2. Deposição de amostras (tanto não-hidrogenadas quanto hidrogenadas) a temperaturas mais elevadas (~ 800 °C), com o propósito de induzir a formação do $\beta\text{-FeSi}_2$ durante o processo de preparação dos filmes,
3. A fim de minimizar os problemas causados pelo tratamento térmico das amostras hidrogenadas- partir de filmes não-hidrogenados e proceder à passivação dos seus defeitos mediante: (a) aplicação de um plasma de hidrogênio (imediatamente após cada tratamento), ou (b) realização de tratamentos térmicos sob atmosfera combinada com hidrogênio reativo.

REFERÊNCIAS

- 1 TSU, R. **Superlattice to nanoelectronics**. Amsterdam: Elsevier, 2005. ISBN-13: 978-0-08-044377-5
- 2 BRUS, L. Luminescence of silicon materials - chains, sheets, nanocrystals, nanowires, microcrystals, and porous silicon. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 14, p. 3575 – 3581, 1994.
- 3 KENYON, A. J. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. **Progress in Quantum Electronics**, v. 26, n. 4-5, p. 225-284, 2002.
- 4 HOSS, R. J.; LACY, E. A. **Fiber optics**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall International, Inc., 1993.
- 5 LEI de Moore. Disponível em: <<http://www.intel.com/technology/architecture-silicon/index.htm>>. Acesso em: maio de 2010.
- 6 SZE, S. M. **Semiconductor devices - physics and technology**. New York: John Wiley & Sons, 1985.
- 7 LANGE, H. Electronic properties of semiconducting silicides. **Physica Status Solidi (b)**, v. 201, n. 1, p. 3-65, 1997.
- 8 DIMITRIADIS, C. A.; WERNER, J. H.; LOGOTHETIDIS, S.; STUTZMANN, M.; WEBER, J.; NESPER, R. Electronic properties of semiconducting FeSi₂ films. **Journal of Applied Physics**, v. 68, n. 4, p. 1726-1734, 1990.
- 9 POWALLA, M.; HERZ, K. Co-evaporated thin films of semiconducting β -FeSi₂. **Applied Surface Science**, v. 65/66, p. 482-488, 1993.
- 10 LEFKI, K.; MURET, P. Photoelectric study of β -FeSi₂ on silicon: optical threshold as a function of temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 74, n. 2, p. 1138-1142, 1993.
- 11 GROOSE, E.; RIFFEL, M.; STOEHRER, U. Thermoelectric generators made of FeSi₂ and HMS: fabrication and measurement. **Journal of Materials Research**, v. 10, n. 1, p. 34-40, 1995.

12 KATSUMATA, H.; MAKITA, Y.; KOBAYASHI, N.; SHIBATA, H.; HASEGAWA, M.; AKSENOV, I.; KIMURA, S.; OBARA, A.; UEKUSA, S. Optical absorption and photoluminescence studies of β -FeSi₂ prepared by heavy implantation of Fe⁺ ions into Si. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 10, p. 5955-5962, 1996.

13 SAUER, R.; WEBER, J.; STOLZ, J.; WEBER, E. R.; KÜESTER, K. -H.; ALEXANDER, H. Dislocation-related photoluminescence in silicon. **Applied Physics A**, v. 36, n. 1, p. 1-13, 1985.

14 KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. New York: John Wiley & Sons, 1976.

15 STREET, R. A. **Hydrogenated amorphous silicon**. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.

16 OKAMOTO, H.; NITTA, Y.; ADACHI, T.; HAMAKAWA, Y. Glow discharge produced amorphous silicon solar cells. **Surface Science**, v. 86, p. 486-491, 1979.

17 KUWANO, Y.; NAKANO, S. **Amorphous semiconductor technologies and devices**. Amsterdam: North-Holland, 1984. (Japan Annual Reviews in Electronics, Computer)

18 CAMPBELL, S. A. **The science and engineering of microelectronic fabrication**. Oxford: Oxford University Press, 1996.

19 OTTAVIANI, G. Review of binary alloy formation by thin film interactions. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 16, n. 5, p. 1112-1119, 1979.

20 HOSSAIN, M.; MIMURA, T.; MIURA, N.; UEKUSA, S. I. Epitaxial growth and optical characterization of compound semiconductor β -FeSi₂ prepared by pulsed laser deposition. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 4, p. 1227-1231, 2009.

21 GONG, D.; LI, D.; YUAN, Z.; WANG, M.; YANG, D. Optical properties of single-phase β -FeSi₂ films fabricated by electron beam evaporation. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 15, p. 4875- 4878, 2008.

22 LEFKI, K.; MURET, P.; BUSTARRET, E.; BOUTAREK, N.; MADAR, R.; CHEVRIER, J.; DERRIEN, J.; BRUNEL, M. Infrared and Raman characterization of beta iron silicide. **Solid State Communications**, v. 80, n. 10, p. 791-795, 1991.

- 23 MAEDA, Y.; UDONO, H.; TERAII, Y. Raman spectra of β -FeSi₂ bulk crystals. **Thin Solid Films**, v. 461, n. 1, p. 165-170, 2004.
- 24 WAN, Q.; WANG, T. H.; LIN, C. L. Synthesis and optical properties of semiconducting beta-FeSi₂ nanocrystals. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 19, p. 3224-3226, 2003.
- 25 GIANNINI, C.; LAGOMARSINO, S.; SCARINCI, F.; CASTRUCCI, P. Nature of the bandgap of polycrystalline β -FeSi₂ films. **Physical Review B**, v. 45, n. 15, p. 8822-8824, 1992.
- 26 FILONOV, A. B.; MIGAS, D. B.; SHAPOSHNIKOV, V. L.; DOROZHNIKIN, N. N.; PETROV, G. V.; BORISENKO, V. E. Electronic and related properties of crystalline semiconducting iron disilicide. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 10, p. 7708-7712, 1996.
- 27 OYOSHI, K.; LENSSEN, D.; CARIUS, R.; MANTL, S. Study of structure and optical properties of β -FeSi₂ precipitates formed by ion-implantation of Fe⁺ in Si(100) and effects of co-implantation of Fe⁺ and Si⁺ in amorphous SiO₂. **Thin Solid Films**, v. 381, n. 2, p. 194-201, 2001.
- 28 SVEINBJORNSSON, E. O.; WEBER, J. Room temperature electroluminescence from dislocation-rich silicon. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 18, p. 2686-2688, 1996.
- 29 YU, X.; SEIFERT, W.; VYVENKO, O. F.; KITTLER, M.; WILHELM, T.; REICHE, M. A pure 1.5 μ m electroluminescence from metal-oxide-silicon tunnel diode using dislocation network. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 4, p. 041108-1 - 041108-3, 2008.
- 30 SHKLYAEV, A. A.; NAKAMURA, Y.; DULTSEV, F. N.; ICHIKAWA, M. Defect-related light emission in the 1.4-1.7 μ m range from Si layers at room temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 6, p. 063513-1 – 063513-4, 2009.
- 31 CHAPMAN, B. **Glow discharge processes, sputtering and plasma etching**. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- 32 KLABUNDE, K. J. (Eds). **Thin films from free atoms and particles**. San Diego: Academic Press, 1985.
- 33 *SPUTTERING yield* de diversos elementos. Disponível em: <http://www.iuvsta.org/IUVSTA_Educational_Material.html>. Acesso em: março de 2010.

34 HEAVENS, O. S. **Optical properties of thin solid films**. New York: Dover Publications, 1991.

35 SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 16, n. 12, p. 1214-1222, 1983.

36 MULATO, M.; CHAMBOULEYRON, I.; BIRGIN, E.; MARTINEZ, J. M. Determination of thickness and optical constants of amorphous silicon films from transmittance data. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 14, p. 2133-2135, 2000.

37 PROGRAMA PUMA. Disponível em: <<http://www.ime.usp.br/~egbirgin/puma/>>. Acesso em: maio de 2010.

38 TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **Physica Status Solidi B: basic solid state physics**, v. 15, n. 2, p. 627-637, 1966.

39 URBACH, F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. **Physical Review**, v. 92, n. 5, p. 1324-1324, 1953.

40 MOTT, N. F.; DAVIS, E. A. **Electronic processes in non-crystalline materials**. Oxford: Clarendon Press, 1979.

41 ZANATTA, A. R.; CHAMBOULEYRON, I. Absorption edge, band tails and disorder of amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 53, n. 7, p. 3833-3836, 1996.

42 CURTINS, H.; FAVRE, M. **Amorphous silicon and related materials**. Singapore: World Scientific, 1988.

43 ZANATTA, A. R.; MULATO, M.; CHAMBOULEYRON, I. Exponential absorption edge and disorder in Column IV amorphous semiconductors. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 9, p. 5184-5190, 1998.

44 COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLY, S. E. **Introduction to infrared and Raman spectroscopy**. New York: Academic Press, 1975.

45 LASERNA, J. J.; **Modern techniques in Raman spectroscopy**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

46 TEMPLE, P. A.; HATHAWAY, C. E. Multiphonon Raman spectrum of silicon. **Physical Review B**, v. 7, n. 8, p. 3685-3697, 1973.

47 SMIT, C.; van SWAAIJ, R. A. C. M. M.; DONKER, H.; PETIT, A. M. H. N.; KESSELS, W. M. M.; van de SANDEN, M. C. M. Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 5, p. 3582-3588, 2003.

48 BRUNDLE, C. R.; EVANS JUNIOR, C. A.; WILSON, S. **Encyclopedia of materials characterization**. Greenwich: Butterworth-Heinemann, 1992.

49 RUNYAN, W. R.; SHAFFNER, T. J. **Semiconductor measurements and instrumentation**. New York: McGraw-Hill, 1998.

50 PANKOVE, J. I. **Optical processes in semiconductors**. New York: Dover Publications, 1971.

51 TANAKA, K.; MARUYAMA, E.; SHIMADA, T.; OKAMOTO, H. **Amorphous silicon**. New York: John Wiley & Sons, 1999.

52 WEINSTEIN, B. A.; PIERMARINI, G. J. Raman scattering and phonon dispersion in Si and GaP at very high pressure. **Physical Review B**, v. 12, n. 4, p. 1172-1186, 1975.

53 DAVIES, G. The optical properties of luminescence centers in silicon. **Physics Reports**, v. 176, n. 3 & 4, p. 83-188, 1989.

54 SPINELLA, C.; COFFA, S.; BONGIORNO, C.; PANNITTERI, S.; GRIMALDI, M. G. Origin and perspectives of the 1.54 μm luminescence from ion-beam-synthesized $\beta\text{-FeSi}_2$ precipitates in Si. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 2, p. 173-175, 2000.

55 DE OLIVEIRA, V. I.; FREIRE JUNIOR., F. L.; ZANATTA, A. R. Optical properties of Er and Er+Yb doped hydrogenated amorphous silicon films. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, n. 32, p. 7709-7716, 2006.

56 ZANATTA, A. R.; FERRI, F. A., Crystallization, stress, and stress-relieve due to nickel in amorphous silicon thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 4, p. 043509-1 – 043509-5, 2007.

57 FANCIULLI, M.; ZENKEVICH, A.; WEYER, G.; VANZINI, C.; TRESSO, E.; BARICCO, M. Structural and optical properties of $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2$ thin films ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}; 0 \leq x \leq 0.20$). **Microelectronic Engineering**, v. 55, n. 1, p. 233-241, 2001.

58 FERRI, F. A. **Cristalização induzida por níquel em filmes de silício amorfo**. 2007.85 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

APÊNDICE A

Comunicações científicas decorrentes da presente dissertação de mestrado.

- GALLO, I. B.; ZANATTA, A. R. Structural-electronic aspects related to the infrared light emission of Fe-doped silicon films. **Journal of Physics D: applied physics**, 2010 (*submitted*).
- GALLO, I. B.; ZANATTA, A. R. Origin of the photoluminescence in Si thin films containing β -FeSi₂. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 33, 2010, Águas de Lindóia. **Abstract...** Águas de Lindóia: SBF, 2010. (Pôster)
- GALLO, I. B.; ZANATTA, A. R. Estudo da fase β -FeSi₂ em filmes de silício amorfo dopado com ferro. In: WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO DO IFSC, 13, 2009, São Carlos. **Abstract...** São Carlos: IFSC, 2009. (Pôster)
- GALLO, I. B.; ZANATTA, A. R. Optical characterization of Fe-doped amorphous SiN_x films. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 32, 2009, Águas de Lindóia. **Abstract...** Águas de Lindóia: SBF, 2009
- GALLO, I. B.; ZANATTA, A. R. Optical and structural characteristics of Fe-doped amorphous silicon films prepared by sputtering. In: BRAZILIAN WORKSHOP ON SEMICONDUCTOR PHYSICS, 14, 2009, Curitiba. **Abstract...** Curitiba: UFPR, 2009. (Pôster)
- GALLO, I. B.; ZANATTA, A. R. Estudo de filmes de SiFe para aplicações optoeletrônicas. In: WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO DO IFSC, 12, 2008, São Carlos. **Abstract ...** São Carlos: IFSC, 2008. (Pôster)