

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA**

**PROPRIEDADES QUÍMICAS E MORFOLÓGICAS
DE FILMES HIDROGENADOS
DE CARBETO DE SILÍCIO AMORFO.**

Rogério Junqueira Prado

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de mestre em Ciências na área de Física do Estado Sólido.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Aldo Félix Craievich (IFUSP)

Prof. Dr. Leandro R. Tessler (IFGW – Unicamp)

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

São Paulo, 1997.

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Prado, Rogério Junqueira

Propriedades Químicas e Morfológicas de Filmes
Hidrogenados de Carbetto de Silício Amorfo.
São Paulo 2001.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física - Departamento de Física Aplicada

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

Unitermos: 1. Raios X; 2. SAXS; 3. Carbetto de Silício;
4. PECVD;

USP/IF/SBI - 21/97

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA**

**PROPRIEDADES QUÍMICAS E MORFOLÓGICAS
DE FILMES HIDROGENADOS
DE CARBETO DE SILÍCIO AMORFO.**

Rogério Junqueira Prado

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de mestre em Ciências na área de Física do Estado Sólido.

São Paulo, 1997.

À minha família.

Este trabalho recebeu apoio financeiro do Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq).

AGRADEÇO:

- Ao Guinther, Hector, Elvira, Fábio, Ricardo, Cilaine, Valéria, Sandro, Ourides e Sérgio pelos momentos agradáveis em nosso laboratório.
- Ao Marco, Beto, Raimundo, Geraldo e Yu, por toda a colaboração e amizade.
- À Dona Cida e Seu Eugênio, Zé Luiz e todos os demais com os quais convivi nos primeiros meses de minha estadia em São Paulo, que muito me ouviram e apoiaram, sem obrigação nenhuma.
- Aos meus tios Jotta e Yelva, meus primos Márcio, Lúcia e Paulo por toda a força que me deram.
- À Mazzá, Lucho, Rita, Edílson, Gadelha, Bolinha, Márcio, Petrônio, Marquito, Gilsão, Cacá, Luizão, Oscar, Nonato, Adriano, Orlando, Marcão, Trevisan, Zé Margarida, Dino, Wang, Sandra, Jamaci, Max e todos do CRUSP, pela grande família que na realidade somos, apesar de todas as diferenças.
- Aos amigos de todas as minhas constantes terapias, já citados ou não: Sandro, Sérgio, Ourides, Marcos, Zé Luiz, Lucho, Gílson, Ademir, Marco e Beto.
- Ao professor Manfredo H. Tabacniks, pelas medidas e análise dos experimentos de RBS e FRS.
- Ao professor Diomar R. S. Bittencourt pelo aprendizado nas medidas e análise dos dados de SAXS, paciência, sugestões e discussões imprescindíveis.
- Aos professores Inés Pereyra e Marcelo N. P. Carreño, pela orientação no crescimento das amostras, análise das propriedades ópticas e químicas, pelas discussões dos resultados globais, apoio e principalmente pela amizade.
- À M. C. A. Fantini, pela oportunidade, orientação e principalmente por tudo o que aprendi nos dois últimos anos.
- Aos meus pais, Antônia e Francisco.
- À Deus.

ÍNDICE

Resumo.....	1
Abstract.....	2
I - Introdução.....	3
I.1 - Semicondutores Amorfos.....	7
I.1.1 - Teoria de Bandas e Defeitos em Semicondutores.....	7
I.1.2 - O <i>Gap</i> Óptico.....	9
II - Crescimento das Amostras.....	10
II.1 - Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma.....	10
II.1.1 - O Reator PECVD.....	12
II.2 - Amostras Depositadas.....	14
III - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	19
III.1 - Absorção e Mudança no Momento de Dipolo Elétrico.....	20
III.2 - Modos Normais de Vibração.....	21
III.3 - Classificação dos Modos Normais de Vibração.....	22
III.4 - O Espectrômetro.....	23
III.5 - Parte Experimental.....	25
IV - Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo.....	27
IV.1 - Espalhamento Devido a um Único Elétron.....	27
IV.2 - Espalhamento por Centros Múltiplos.....	31
IV.3 - Espalhamento por um Átomo.....	33
IV.4 - Espalhamento Devido a um Objeto Qualquer.....	36
IV.5 - Espalhamento Devido a Partículas Dispersas num Meio Uniforme.....	38
IV.5.1 - Sistemas Monodispersos e Polidispersos.....	38
IV.6 - Espalhamento Devido a um Meio Qualquer.....	40
IV.7 - O Invariante.....	44
IV.8 - O Limite de Porod.....	45
IV.9 - Partículas Isoladas: Região de Guinier.....	46
IV.10 - Parte Experimental.....	48
V - Resultados e Discussão.....	52
V.1 - Análise das Propriedades Químicas.....	52
V.2 - Análise das Propriedades Morfológicas.....	64
VI - Conclusões.....	71
Bibliografia.....	75
Trabalhos Decorrentes da Presente Dissertação.....	78
Apêndice I.....	110

Resumo

Nesta dissertação discorremos acerca do crescimento e caracterização de filmes finos de carbeto de silício amorfo hidrogenado ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$), crescidos pelo método de deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD) no regime de baixa densidade de potência a partir de misturas de silano e metano. Foram analisadas e correlacionadas as propriedades ópticas, morfológicas e composicionais de filmes depositados em diferentes condições de fluxo de silano e concentração de metano. Os resultados não apenas confirmaram dados anteriores obtidos em filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ similares, mas possibilitaram uma melhor compreensão das características deste material. Para a obtenção de um composto de alto *gap*, alto conteúdo de carbono, química e morfológicamente homogêneo é necessário utilizar baixos fluxos de silano e alta concentração de metano, condições de deposição conhecidas como regime de “plasma faminto por silano”. Neste regime são crescidos filmes com $E_g > 3$ eV, $x > 0,5$, maior concentração de ligações Si-C, concentração de hidrogênio de 50 at.%, menor proporção de radicais CH_3 e menor densidade de poros.

Abstract

In this work we describe the growth and characterization of hydrogenated amorphous silicon carbide ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) thin films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) in the low power density regime from mixtures of silane and methane. The optical, morphological and compositional properties of films deposited under different silane flow and methane concentration were analyzed and correlated. The results not only confirmed previous data obtained on similar $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ films, but improved the comprehension of their characteristics. In order to obtain a compound with high optical gap, high carbon content, chemically and morphologically homogeneous, it is necessary to work with low silane flow and high methane concentration; deposition conditions known as “silane starving plasma” regime. In this regime, films with $E_g > 3$ eV, $x > 0.5$, higher concentration of Si-C bonds, hydrogen concentration of 50 at.%, smaller proportion of CH_3 radicals and smaller density of pores are produced.

Capítulo I - Introdução

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

Para que uma liga semicondutora amorfa possa ser utilizada na fabricação de dispositivos é fundamental que a densidade de defeitos no material seja menor que um limite mínimo aceitável (aproximadamente 10^{17} cm^{-3}). A presença ou não do hidrogênio nas ligas amorfas é o principal fator de distinção entre materiais que podem ou não ser utilizados para a fabricação de dispositivos, devido ao fato do hidrogênio passivar as ligações pendentes (“*dangling bonds*”) existentes, diminuindo enormemente a densidade de estados localizados e de *spins*.

Várias técnicas podem ser empregadas na deposição de ligas amorfas a base de silício. Há vários anos, o método de deposição conhecido como Deposição Química de Vapor Assistida por Plasma (“*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*” ou PECVD) é visto como uma técnica adequada para produção industrial de dispositivos de silício amorfo em grandes áreas. Desde o trabalho pioneiro de Anderson & Spear (1977)³, esta técnica tem sido utilizada, por exemplo, na preparação de filmes finos de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, através da decomposição de silano (SiH_4) e um hidrocarboneto (CH_4 , C_2H_6 , etc). Este composto, crescido por PECVD, foi o material de interesse desta dissertação.

Além da técnica de PECVD utilizada neste trabalho, outras técnicas também podem ser utilizadas na preparação de ligas amorfas de carbono-silício, como a Deposição Química de Vapor (“*Chemical Vapor Deposition*” ou CVD), *sputtering* e CVD fotoinduzida⁴. Atualmente, o

método de CVD tem uma importância secundária na deposição de ligas amorfas hidrogenadas, devido à ausência de hidrogênio nos compostos formados. No que diz respeito à técnica de CVD fotoinduzida, muito pouco se conhece sobre o material obtido. Por outro lado, a técnica de *sputtering* permite a deposição de filmes em atmosfera de argônio ou na presença de gás reativo, sendo uma técnica muito versátil, uma vez que filmes hidrogenados e não-hidrogenados podem ser obtidos, além de possibilitar o crescimento de filmes policristalinos e monocristalinos de SiC em altas temperaturas⁴.

Existem atualmente inúmeras aplicações de dispositivos eletrônicos semicondutores a base de semicondutores amorfos^{2,5-7}; em particular, ligas de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ têm sido utilizadas na confecção de componentes de alto *gap* para utilização como janela (“*window layer*”) em células solares de silício amorfo, e como camada isolante em transistores de filmes finos (“*Thin Film Transistors*” ou TFTs) a base de silício amorfo hidrogenado, $a\text{-Si:H}$. Para estas aplicações é necessário uma condutividade muito baixa e um *gap* óptico alto.

Este trabalho, no qual crescemos e caracterizamos filmes finos hidrogenados de ligas amorfas de carbono-silício, $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, conhecidas como carbeto de silício amorfo hidrogenado^{4,8}, foi possível graças a uma cooperação entre vários grupos de pesquisa, formando uma equipe. Esta colaboração envolveu o Grupo de PECVD do LME/Poli/USP (Prof^ª I. Pereyra e Prof. M. N. P. Carreño), o Laboratório de Cristalografia do IFUSP (Prof^ª M. C. A. Fantini e Prof. D. R. S. Bittencourt) e o Prof. M. H. Tabacniks do IFUSP. O trabalho abrange o estudo das propriedades ópticas, químicas e morfológicas dos filmes, dando-se ênfase à técnica de Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (“*Small Angle X-Ray*

Scattering” ou SAXS), onde medidas com radiação síncrotron e gerador convencional foram comparadas.

A análise da literatura existente mostrou que é muito difícil a obtenção de ligas de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ com *gap* óptico próximo a 3 eV, o que corresponderia a uma concentração de carbono (x) na fase sólida de cerca de 50 at. %. Em geral, com o aumento da concentração de carbono na fase sólida^{4,9,10}, ocorre a formação de aglomerados de carbono do tipo grafite, o que acarreta redução do *gap* óptico do material.

Em trabalhos anteriores da equipe^{8,11,12}, mostrou-se que a condição de deposição é um fator fundamental para a obtenção de filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ com propriedades específicas desejáveis: em condições especiais, conhecidas como regime de plasma faminto por silano (“*silane starving plasma regime*”¹³) é possível obter ligas com baixa condutividade elétrica ($<10^{-14} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), concentração de carbono de cerca de 70 at. %⁸, alto *gap* óptico (~ 4 eV)^{8,11}, poros com tamanhos da ordem de nanômetros¹⁵⁻¹⁸ e tendência à ordem química¹². Estas condições de deposição aparentemente favorecem a formação de ligações C-C tipo diamante, o que explicaria o aumento do *gap* óptico. A investigação da ordem química do $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ é assunto de constante interesse pois possibilita a compreensão das diferentes propriedades deste material. Este estudo pode ser conduzido experimentalmente, por exemplo, utilizando espectroscopias disponíveis em fontes de radiação síncrotron¹², espectroscopia de absorção na região do infravermelho^{8,12}, bem como através de cálculos teóricos da estrutura de bandas deste composto¹⁸. A apresentação detalhada dos resultados anteriores obtidos em filmes finos de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ crescidos em regime de plasma faminto, bem como a determinação das condições de deposição neste regime podem ser encontradas nas referências [8] e [19].

Neste trabalho visou-se principalmente prosseguir com uma das linhas de pesquisa da equipe, com o objetivo de confirmar as propriedades acima citadas obtidas em filmes crescidos em reator similar ao utilizado neste trabalho. Neste trabalho utilizamos um número maior de amostras, o que possibilitou um estudo mais conclusivo das propriedades químicas e morfológicas, conduzido através da análise de resultados obtidos com as técnicas de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (“*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*” ou FTIR), Retroespalhamento de Rutherford (“*Rutherford Backscattering*” ou RBS), Espectroscopia de Recuo Frontal (“*Forward Recoil Spectrometry*” ou FRS) e SAXS.

Esta dissertação está dividida em seis capítulos: no Capítulo I, apresentamos as propriedades gerais de semicondutores amorfos; no Capítulo II, discorremos acerca do processo de deposição por PECVD; no Capítulo III, apresentamos uma breve descrição da técnica de FTIR; no Capítulo IV, descrevemos a técnica de SAXS; no Capítulo V, apresentamos e discutimos os resultados; e no Capítulo VI, citamos as principais conclusões e propostas para trabalhos futuros.

I.1 - Semicondutores Amorfos

As estruturas eletrônicas de cristais, sejam eles perfeitos ou não, apresentam fatores universais^{20,21}, como a natureza estendida dos estados, sua perfeita coerência de fase e as bordas das bandas bem definidas, entre outros. Embora ainda não exista uma teoria definitiva para sistemas desordenados, é sabido que as estruturas eletrônicas desses materiais também apresentam fatores universais.

Existem dois tipos diferentes de desordem nos quais estamos particularmente interessados: (1) translacional, como ocorre em materiais amorfos, e (2) composicional, como acontece em ligas. Estes dois tipos de desordem estão presentes conjuntamente em ligas amorfas.

Exceto pelos modelos do gás perfeito e da liga de átomos em posições aleatórias, nenhum material é perfeitamente desordenado. Em todos os casos existe uma ordem de curto alcance a ser considerada, e em semicondutores amorfos esta pode se manter por algumas distâncias de separações interatômicas.

I.1.1 - Teoria de Bandas e Defeitos em Semicondutores

As bandas de um semicondutor cristalino sem defeitos apresentam bordas muito bem definidas e são formadas exclusivamente por estados estendidos (com total coerência de fase e caminho livre médio, distância na qual a coerência de fase das funções de onda se mantém, infinito). A inclusão de uma densidade baixa de defeitos pontuais nessa rede perfeita faz com que sejam criados estados localizados de energia muito bem definida no *gap*, devido à perfeita simetria cristalina.

Para um semicondutor amorfo, acredita-se que as “bandas” de energia não possuem uma borda bem definida, apresentando as chamadas caudas de estados localizados. As bandas são, então, formadas por estados “estendidos”, agora, com um caminho livre médio finito, devido à simetria de curto alcance, e estados localizados, situados principalmente nas caudas das bandas. Apesar de também existirem nos materiais amorfos defeitos pontuais, como vacâncias, ligações pendentes, etc, estes não mais resultam em estados localizados de energia bem

definida, pois ao contrário do que acontece nos cristais, um único tipo de defeito pode ter infinitas configurações de sua vizinhança, acarretando um contínuo de estados localizados com uma certa largura em torno de uma dada energia.

Este tipo de estados localizados não pode ser o responsável direto pelas caudas das bandas^{20,21}. Na realidade, estas caudas decorrem de flutuações do potencial existentes da rede, como, por exemplo, a presença de um aglomerado de um dos elementos constituintes da liga amorfa, uma região de maior ou menor densidade, etc. Todos estes fatores contribuem para a formação de regiões de maior ou menor potencial, resultando no aparecimento de estados localizados.

Ainda com relação aos semicondutores amorfos, alguns modelos sugerem que a cauda da banda de valência pode se cruzar com a cauda da banda de condução. Esta região entre as bandas de valência e condução é chamada de “pseudo-gap” de energia: um contínuo de estados localizados com densidade de pelo menos três ordens de grandeza inferior à das bandas de valência ou de condução, mas suficiente para propiciar um comportamento similar ao de um semicondutor cristalino.

I.1.2 - O *Gap* Óptico

Em semicondutores cristalinos, a diferença em energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, ou *gap* de energia, é um parâmetro físico fundamental que pode ser medido com precisão. Este parâmetro é útil, também, em se tratando de semicondutores amorfos, onde é mais comumente citado como *gap* óptico, que nada mais é do que uma medida aproximada da largura do pseudo-gap de energia,

permitindo comparações entre diferentes amostras, apesar de não ter exatamente o mesmo significado físico do *gap* de um semiconductor cristalino.

Devido ao fato de não se saber exatamente o “modelo de bandas” de um semiconductor amorfo, existe alguma divergência quanto à determinação experimental do *gap* óptico destes materiais. A aproximação mais frequentemente utilizada é a de Tauc¹, onde $(\alpha h\nu)^{1/2} \propto (h\nu - E_g)$. O *gap* óptico (E_g) é obtido de uma extrapolação linear do gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$, para $(\alpha h\nu)^{1/2} \rightarrow 0$.

Outro método muito utilizado define o *gap* óptico em termos da energia E_{04} para a qual o coeficiente de absorção (α) é de 10^4 cm^{-1} .

Nosso trabalho envolveu o cálculo de E_g e E_{04} para os diferentes filmes estudados.

Capítulo II - Crescimento das Amostras

Como neste trabalho foram crescidas e caracterizadas amostras crescidas pelo método de Deposição Química de Vapor Assistida por Plasma^{4,22} (“*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*” ou PECVD), descreveremos, então, este método de deposição.

II.1 - Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma

O primeiro artigo relatando o estudo de ligas de carbono-silício obtidas pelo processo PECVD data de 1968²³, quando Weinreich & Ribner fizeram um estudo das propriedades ópticas e elétricas de filmes de α -SiC. Estes filmes foram obtidos de uma mistura gasosa diluída em hélio, com igual quantidade de silano e metano, a uma temperatura de substrato inferior a 400 °C. Apesar dos autores não terem determinado a concentração de hidrogênio no material, é bastante provável a hidrogenação do composto.

Existem dois tipos de reatores de radio-freqüência (rf) utilizados freqüentemente neste tipo de estudo⁴: o dito capacitivamente acoplado, com eletrodos planos e paralelos, e o indutivamente acoplado. Nos reatores do primeiro tipo, com o qual trabalhamos aqui, podem ser obtidas deposições homogêneas sobre uma grande área, sendo que a área útil de deposição depende basicamente da área dos eletrodos.

No que diz respeito ao substrato, este pode estar preso tanto ao cátodo quanto ao ânodo. Além disso o substrato pode ser colocado após o cátodo, quando este é na forma de grade, reduzindo o fluxo de partículas carregadas sobre o filme em crescimento, diminuindo a

incorporação destas partículas e, conseqüentemente, o número de defeitos no filme.

A quebra das moléculas de silano e metano ocorre devido ao impacto dos elétrons acelerados pela rf aplicada entre os eletrodos. Até hoje não se tem um conhecimento completo sobre as reações químicas envolvidas no processo de deposição devido à grande diversidade de possibilidades. Este é portanto um assunto aberto à pesquisa.

Admite-se que a densidade de potência, potência total de rf fornecida aos eletrodos dividida pela área destes, e a pressão governam as reações químicas no plasma e a cinética de deposição. Atualmente separam-se em dois, os regimes distintos de densidade de potência de rf, válidos para uma mistura gasosa de metano (CH_4) e silano (SiH_4):

- **Regime de alta densidade de potência:** tanto o silano quanto o metano são ativados por colisões elétron-molécula, e se decompõem independentemente um do outro.
- **Regime de baixa densidade de potência:** quando a densidade de potência é tão baixa que não existe deposição de filme a partir do metano puro, mas esta densidade de potência é suficiente para promover a quebra do silano. Neste regime a taxa de deposição é independente da composição da fase gasosa num grande intervalo de concentrações de metano. Por outro lado, esta taxa diminui enormemente para baixas concentrações de silano (altas concentrações de metano); dizemos, então, que o plasma está faminto por silano (“*silane starving plasma*”)^{13,21}.

Em trabalhos anteriores¹¹ verificou-se que o regime de plasma faminto é o principal responsável pela obtenção de filmes de $a\text{-Si}_1$.

$x\text{C}_x\text{:H}$ com características específicas, entre as quais podemos citar o fato de se obter conteúdo de carbono na fase sólida superior a 0,5, e o aumento do *gap* óptico acima de 3 eV.

Devido ao fato da seção de choque para a ionização por impacto eletrônico do silano e metano serem menores que as de dissociação, os produtos da decomposição primária de metano e silano são os radicais neutros SiH_2 , SiH_3 , CH_3 , e CH_2 . Espécies como SiH , CH , Si , e C também são formadas, mas com diferença de pelo menos uma ordem de grandeza em proporção⁴.

Outro fato que devemos enfatizar é que no crescimento de filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ não é possível obter o regime de baixa densidade de potência com outro hidrocarboneto que não seja o metano, pois enquanto o silano é mais fácil de ser decomposto que o metano, o mesmo não acontece com os demais hidrocarbonetos que têm a mesma facilidade do silano em serem decompostos.

II.1.1 - O Reator PECVD

A Figura 2.1.1 mostra uma representação esquemática do reator PECVD existente no LME/Poli/USP. Este sistema permite o controle de vários parâmetros de deposição, como pressão de deposição, potência de rf, fluxo dos gases e temperatura do substrato, entre outros.

O sistema de geração de rf consiste numa fonte com frequência de 13,56 MHz, ligada por um casador de impedância às grades (eletrodos) posicionadas acima do porta substrato.

O reator emprega dois sistemas de bombas de vácuo, um de alto vácuo para o processo de limpeza e conservação da câmara em

condições apropriadas de deposição (bomba difusora) e outro para deposição (bomba mecânica de processo), sendo que a pressão de deposição pode ser controlada eletronicamente, através de uma válvula automática.

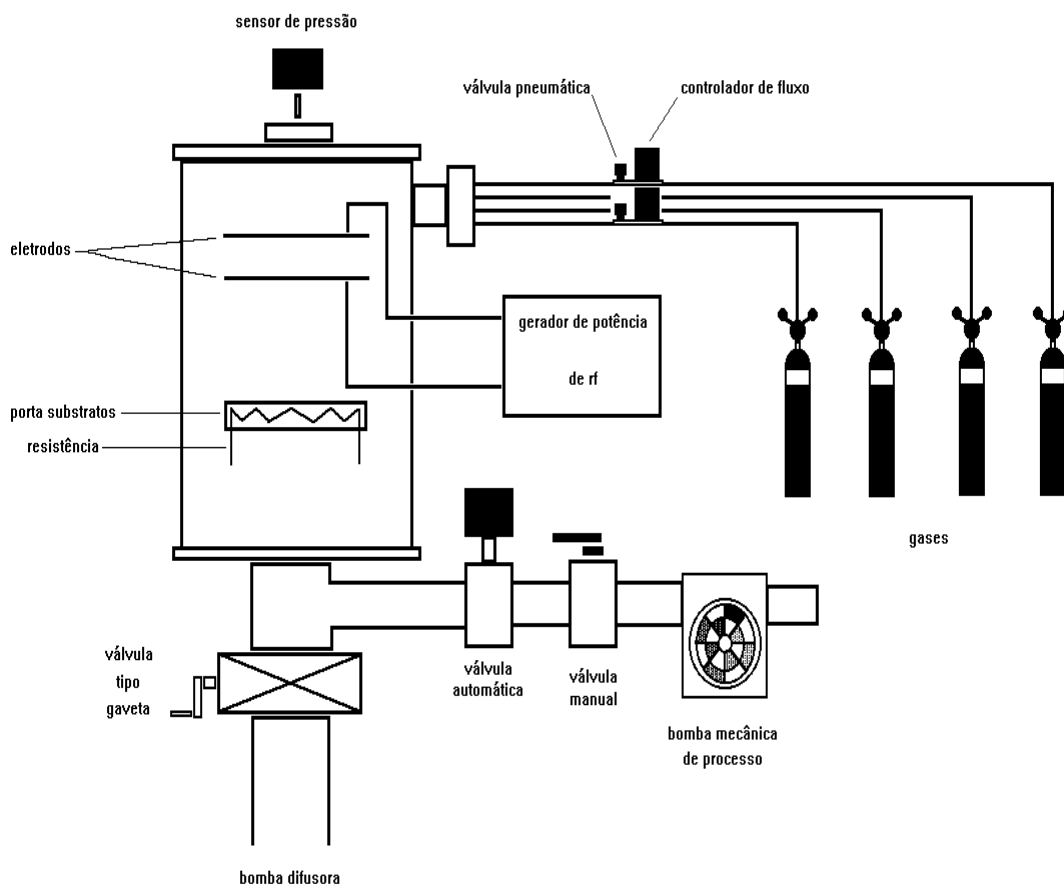


Figura 2.1.1 - Representação esquemática do reator PECVD utilizado para as deposições dos filmes de carbeto de silício amorfo hidrogenado.

O sistema de aquecimento do porta substrato é do tipo resistivo, com uma temperatura máxima de trabalho da ordem de 600 °C, sendo a temperatura monitorada através de um termopar tipo K (cromel-alumel), interno ao porta substrato.

Os fluxos dos gases utilizados na deposição são controlados eletronicamente por controladores de fluxo de massa, além de poderem ser instantaneamente cortados através de válvulas pneumáticas. Este procedimento é muito útil, por exemplo, para o crescimento de multicamadas, onde a necessidade de cortes instantâneos nos fluxos dos gases e o baixo tempo de permanência dos gases na câmara de deposição são importantes para a existência de uma interface abrupta entre as diferentes camadas.

II.2 - Amostras Depositadas

Foram depositadas duas séries de amostras de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ por PECVD, chamadas de séries de alto e baixo fluxo de silano, 20 e 3,6 *standard cubic centimeters per minute*, sccm, respectivamente, na câmara de deposição. As diferentes concentrações gasosas foram ajustadas pelos controladores de fluxo de massa, sendo que a temperatura do substrato (300 °C) e a densidade de potência de rf (50 mWcm⁻²) foram as mesmas em todas as deposições.

O nome de cada amostra carrega em si as condições de deposição das mesmas. Para uma melhor compreensão de seu significado, as amostras cujos nomes se iniciam com SI são silício amorfo hidrogenado, enquanto que aquelas, cujos nomes começam com a letra C, são carbeto de silício amorfo hidrogenado. Para a obtenção de um ou outro material basta que, além do silano (SiH₄) seja introduzido o metano (CH₄) na câmara de deposição. O número existente em algumas amostras, após o hífen, e do lado direito de seu nome, é utilizado quando temos mais de uma amostra com as mesmas condições de deposição. Os dois últimos

números da direita (antes do hífen se for o caso) indicam a concentração em porcentagem de metano existente na câmara de deposição, enquanto os números restantes à esquerda indicam o fluxo de silano utilizado, sendo que a concentração em porcentagem é dada por

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

onde $[x]$ é o fluxo do gás x (silano ou metano), e $[SiH_4]$ e $[CH_4]$ os fluxos de silano e metano, respectivamente, em sccm.

Podemos ainda utilizar uma pressão pré-determinada, superior à mínima pressão permitida no sistema. Se este for o caso aparecerá a letra p no nome, e logo à frente, a pressão em unidades de 10^{-2} Torr (ex.: c03690p70). Quando à frente do nome aparecer a letra h, significa que na deposição desta amostra utilizou-se além dos gases já citados, o gás hidrogênio (H_2) com fluxo pré-determinado (100 sccm).

Foram simultaneamente depositados filmes sobre diferentes substratos, de forma a garantir a maior equivalência possível entre as amostras caracterizadas pelas diferentes técnicas, garantindo assim uma melhor coerência e confiabilidade dos resultados obtidos. A tabela II.1 exhibe todas as amostras crescidas durante o período do trabalho e algumas de suas características. A tabela II.2 relaciona os diferentes substratos às correspondentes técnicas de caracterização em que foram utilizados.

TABELA II.1 - todas as amostras depositadas.

Amostra	Espessura (Å)	Tempo de Deposição (h)	Gap Óptico (eV)		Taxa de Deposição (Å/hora)
			Tauc	E ₀₄	
C03275	711				
C03290	8516	4,50			1892
C03290*	1433	0,63			2275
C03297	~6500	4,32		3,20	1505
C03650	4476	2,75	2,07	2,10	1628
C03650*	-	0,28		-	-
C03650-2	3426	2,83	2,05		1210
C03660	3440	3,50	2,20		980
C03680	5500	3,00	2,37	2,53	1833
C03680P20	5975	4,00			1494
C03685	5985	3,00			1995
C03690-2	6440	-	2,42	2,75	-
C03690h	2386	3,00			795
C03690p70	10296	3,00		>3,0	3432
C03690p70h	5706	3,00	~2,33	2,56	1902
C03695	10035	7,00			1434
C05440	4758	2,00	2,00	2,02	2379
C05440*	-	-	1,97	-	-
C100%	-	1,00	-	-	-
C14420	12200	3,00	1,72	1,89	4067
C2020	12766	2,75	1,67	1,90	4642
C2040	8056	2,00	1,86	1,98	4028
C2040-2	13930	1,83	1,73	1,96	7612
C2050	13075	2,75	1,77	2,00	4755
C2050-2	10283	2,50	1,80		4113
C2060	14633	3,00	1,88	2,07	4878
C2075-2	13100	3,00	1,93	2,23	4367
C2080	11943	3,00	2,03	2,27	3981
C2085	4445	2,00	2,24		2223
C2090	7914	3,00	2,27	2,47	2638
C2090-2	3500	1,50	2,27	2,43	2333
C2095	1980	3,00	-	-	660
C2095-2	1807	1,92			941
C2095-3	5011	7,00	~2,45		716
SI20	4956	1,00	1,72	1,88	4956
SI20-2	12526	3,00			4175

* processo de deposição interrompido em circunstâncias imprevisíveis.

Tabela II.2 - substratos utilizados nas diferentes técnicas de caracterização.

Técnica	Substrato
FTIR	silício policristalino
SAXS	Kapton
Perfilometria	vidro comum
Espectrofotometria	vidro comum ou Corning 7059
RBS/FRS	carbono liso

Todas as amostras foram crescidas sobre os substratos utilizados na caracterização por FTIR, perfilometria e absorção óptica na região do visível, sendo que apenas algumas amostras foram crescidas sobre substrato de carbono liso e Kapton, para caracterização por RBS/FRS e SAXS. Várias amostras foram crescidas nas mesmas condições a fim de se testar a reprodutibilidade do sistema de deposição. Os resultados das caracterizações realizadas foram satisfatórios.

Tabela II.3 - Parâmetros de deposição para todas as amostras estudadas por SAXS: g é a taxa de deposição e t a espessura do filme.

Sample	CH ₄ concentration (%)	SiH ₄ flow (sccm)	g (nm/s)	t (nm)
SI20	0	20	418	1253
C5440	40	5,4	238	476
C2040	40	20	760	1390
C3650	50	3,6	121	343
C3680	80	3,6	183	550
C2080	80	20	398	1194
C3690	90	3,6	184	644
C2090	90	20	233	350

Para a determinação das concentrações atômicas de Si, C, e O por Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS), foram depositados 7 filmes finos de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ sobre substratos de carbono liso cobertos com uma camada de Mo de 60 nm de espessura. A função da camada de Mo foi separar em energia o retroespalhamento devido aos átomos de carbono existentes na amostra e no substrato. Utilizamos para isso um feixe de He^+ de 2,3 MeV, com ângulo de espalhamento de 170° . As concentrações das demais amostras foram determinadas por extrapolação dos dados obtidos deste conjunto de amostras.

A técnica de Espectroscopia de Recuo Frontal (*“Forward Recoil Spectrometry”* ou FRS), foi utilizada para a análise do hidrogênio, com um ângulo de impacto do feixe de He^+ no alvo de 75° e ângulo de detecção de 30° . Um absorvedor de Al de $7\mu\text{m}$ de espessura foi adaptado para filtrar o H retirado do material, separando-o do feixe de He^+ . Ambas as análises foram realizadas pelo Prof. M. H. Tabacniks, no centro de pesquisas IBM-Almaden Research Center, San Jose, California, utilizando um acelerador tipo pelletron 3 MeV NEC.

Capítulo III - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier²³⁻²⁶ (“*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*” ou FTIR) é utilizada no estudo das ligações químicas presentes na amostra.

A energia de uma molécula consiste da soma de sua energia rotacional, vibracional e eletrônica. Para um sólido não há necessidade de considerarmos a energia puramente rotacional. Transições entre níveis de energia eletrônicos são responsáveis por absorção ou emissão na região do visível ou ultravioleta, enquanto que vibrações moleculares são responsáveis por bandas de absorção na região do infravermelho do espectro eletromagnético.

A região do infravermelho no espectro eletromagnético está entre $3,8 \times 10^{14}$ Hz a 3×10^{11} Hz, sendo que no caso da radiação infravermelha, é em geral usado o número de onda k (expresso em cm^{-1}), e não a frequência (ν) ou comprimento de onda (λ), para caracterizar a radiação, sendo que

$$k = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad [3.1]$$

é o número de períodos da onda contidos em 1 cm, e c é a velocidade da luz.

III.1 - Absorção e Mudança no Momento de Dipolo Elétrico

Quando a frequência da radiação incidente na amostra se aproxima de uma de suas frequências naturais de vibração ocorre absorção de energia (fótons), e o conseqüente aumento da energia vibracional, pois há um aumento na amplitude deste modo vibracional.

Enquanto a frequência de absorção depende das frequências naturais de vibração das moléculas, a intensidade da absorção depende da eficiência de transferência da energia do fóton para a molécula, ou seja, da mudança no momento de dipolo elétrico que ocorre em função das vibrações moleculares.

No caso de moléculas complexas podemos pensar num “centro de carga” de elétrons e em outro de prótons, onde as cargas negativas e positivas estariam concentradas. O conceito de centro de carga é similar ao conceito de centro de massa, onde consideramos para cálculos que toda a massa de um objeto está ali concentrada. O momento de dipolo é definido como sendo o módulo da carga contida num dos centros de carga multiplicado pelo vetor distância entre eles.

Como o comprimento de onda da radiação infravermelha é muito maior do que a maioria das moléculas existentes, podemos considerar o campo elétrico do fóton uniforme na vizinhança de uma molécula. O campo elétrico do fóton exerce força sobre as cargas moleculares, tentando induzir uma vibração do momento de dipolo com a mesma frequência. Quanto mais o momento de dipolo mudar durante uma vibração, mais facilmente esta vibração pode ser ativada, e maior será a intensidade deste modo vibracional.

No caso de uma molécula diatômica com dois átomos iguais, o sinal devido ao modo vibracional da molécula é fraco, pois o momento

de dipolo é pequeno para promover a interação eletromagnética entre os fótons e a molécula.

III.2 - Modos Normais de Vibração

Uma aproximação razoável para uma molécula, pelo menos para fins educativos, é imaginá-la como sendo formada por massas e molas. As massas representando os átomos e as molas as ligações químicas.

Para descrevermos inteiramente o movimento de todos os átomos de uma molécula, necessitamos de três coordenadas para cada núcleo, sendo que para uma molécula com n átomos precisaremos de $3n$ coordenadas. Dizemos então que a molécula tem $3n$ graus de liberdade.

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

Um modo normal de vibração é uma oscilação coletiva na qual os átomos de uma molécula (ou sólido) vibram com a mesma frequência e passam através de suas posições de equilíbrio simultaneamente. Cada modo normal de vibração é independente (exceto

os degenerados), no sentido de que qualquer um dos modos pode ocorrer sem afetar os demais, sendo então possível que todos os modos vibracionais ocorram simultaneamente, cada um com sua frequência característica de vibração.

III.3 - Classificação dos Modos Normais de Vibração

Com o propósito de identificar os vários tipos de modos normais de vibração, uma das classificações sugerida foi a de vibrações na direção da ligação química ou de valência (“*stretching*”) e de vibrações perpendiculares às ligações químicas ou de deformação (“*bending*” pura, “*wagging*”, “*scissoring*”, “*twisting*” ou “*rocking*”). Dos $3n-6$ modos vibracionais de uma molécula contendo n átomos, $n-1$ são de *stretching* e $2n-5$ de deformação.

Uma outra classificação é ainda conveniente quando a molécula possui centro de simetria. Se o modo vibracional não altera qualquer das características de simetria da molécula, ele é dito simétrico, quando o contrário ocorre, ele é dito assimétrico. Alguns destes modos vibracionais são exemplificados na Figura 3.1.

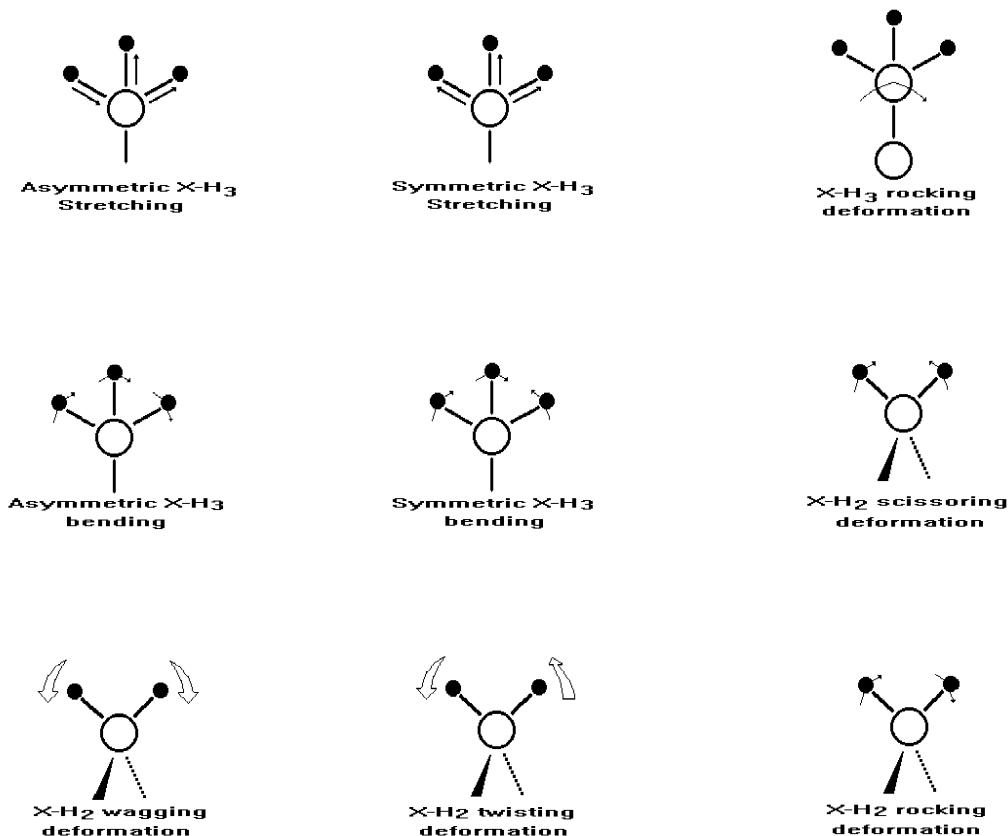


Figura 3.1 - Representação de modos normais de vibração X-H_n,
(X = Si, C)²⁵.

III.4 - O Espectrômetro

Existem dois tipos de espectrômetros de absorção de infravermelho, os que separam os comprimentos de onda da radiação por dispersão e os que se utilizam do fenômeno de interferência. A última técnica requer o uso de transformada de Fourier para a obtenção do espectro, e é conhecida por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.

Aparelhos de FTIR apresentam duas vantagens importantes com relação aos equipamentos por dispersão: maior intensidade e maior

relação sinal ruído. Este tipo de equipamento é hoje em dia largamente utilizado.

A técnica de FTIR é baseada no interferômetro de Michelson, como ilustrado na Figura 3.2. A radiação proveniente de uma fonte passa através de um espelho semitransparente aos raios infravermelhos, que transmite metade do feixe a um espelho móvel e reflete a outra metade a um espelho fixo. Estes dois feixes são então recombinados construtivamente ou destrutivamente dependendo da posição do espelho móvel. A amostra é colocada no caminho do feixe, por exemplo na posição E.

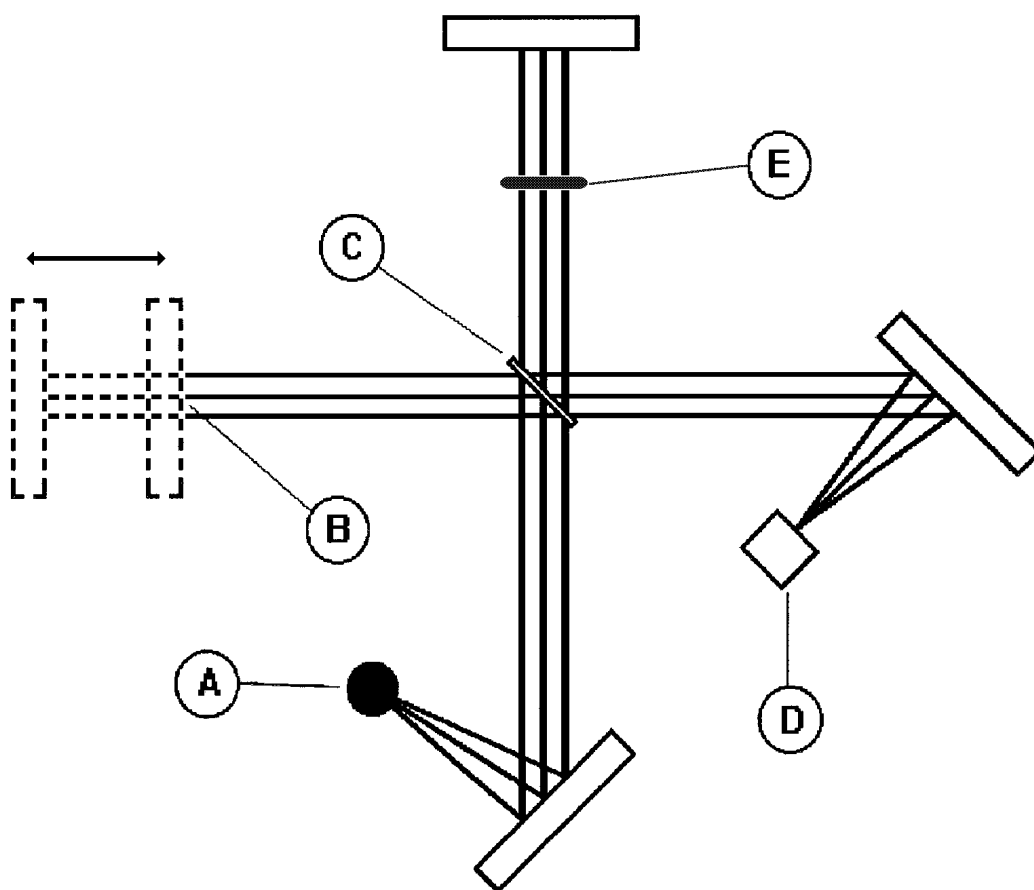


Fig. 3.2 - Diagrama esquemático de um Interferômetro, onde A é a fonte de radiação infravermelha, B um espelho móvel, C um separador de feixe, D o detetor, e E a amostra²⁶.

Para radiação monocromática a amplitude do sinal no detector é uma função cosseno da posição do espelho. Para um espectro contínuo de radiação a amplitude é uma integral de todas as interferências (construtivas ou destrutivas) de cada comprimento de onda interagindo com todo o espectro, resultando num interferograma da intensidade obtida pelo detector como função da posição do espelho, dada por:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu) \cos(2\pi x\nu) d\nu, \quad [3.2]$$

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

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi x\nu) dx, \quad [3.3]$$

ou seja, o espectro de infravermelho.

III.5 - Parte Experimental

O aparelho utilizado neste estudo é um BIO-RAD FTS-40, pertencente ao LME/Poli/USP. Todos os espectros de FTIR apresentados neste trabalho apresentam duas correções importantes:

1. remoção da linha de base: correção que retira a interferência existente no espectro de infravermelho devido à diferença entre os índices de refração da amostra e substrato e espessura das amostras.

2. normalização pela espessura: quanto maior a espessura, maior o sinal devido a cada modo vibracional existente no filme. Para que possamos comparar resultados é necessário que o espectro seja então normalizado pela espessura, de forma que todas as demais variações presentes nos espectros das amostras sejam de caráter composicional.

Neste trabalho, como ilustraremos mais adiante, foram realizadas análises completas dos espectros de FTIR de todas as amostras, inclusive o ajuste do espectro por curvas gaussianas. Estes dados foram relacionados com experimentos de RBS e FRS, possibilitando o estudo da evolução dos picos em função do conteúdo de carbono dos filmes. Calculamos ainda a constante de proporcionalidade entre área do pico e quantidade de ligações Si-C e realizamos estudos comparativos das proporções de ligações C-H₂ e C-H₃ existentes nos filmes.

Capítulo IV - Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo

A descrição do processo de Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (“*Small Angle X-Ray Scattering*” ou SAXS) que será feita a seguir baseou-se nas referências [27] a [30].

Com o intuito de possibilitar a qualquer pessoa, mesmo sem conhecimento prévio da teoria de SAXS, uma introdução aos princípios desta técnica, este capítulo se inicia com a teoria básica de espalhamento. Qualquer pessoa que já possua este conhecimento e da teoria de SAXS, pode, se desejar, começar a leitura deste capítulo a partir do item IV.5, sem perda de conteúdo.

Deve-se apenas enfatizar que algumas das passagens presentes nestas primeiras páginas, apesar de triviais, não são comumente encontradas em livros sobre a técnica de SAXS, assim como a transição para a equação 4.31 (primeira equação do item IV.5), com a qual os livros em geral iniciam a teoria de SAXS.

IV.1 - Espalhamento Devido a um Único Elétron

Quando um feixe de raios X incide sobre um átomo, ocorrem dois processos distintos:

1. parte do feixe é absorvido, ocorrendo liberação de elétrons por parte do átomo;
2. parte do feixe é espalhado.

Não consideraremos, no processo de espalhamento clássico, uma defasagem de 180° existente entre a onda incidente e a onda espalhada, de menor importância devido ao fato de todas as ondas terem a mesma defasagem. Esta diferença de fase implica na troca de sinal nas exponenciais presentes no cálculo da amplitude de espalhamento, o que não influencia o valor da intensidade.

Considerando que para um feixe de radiação eletromagnética não polarizado o vetor campo elétrico pode assumir todas as direções com igual probabilidade, podemos escolher uma direção particular E_0 para efetuar cálculos e, depois, tomar a média sobre todas as direções (Figura 4.1).

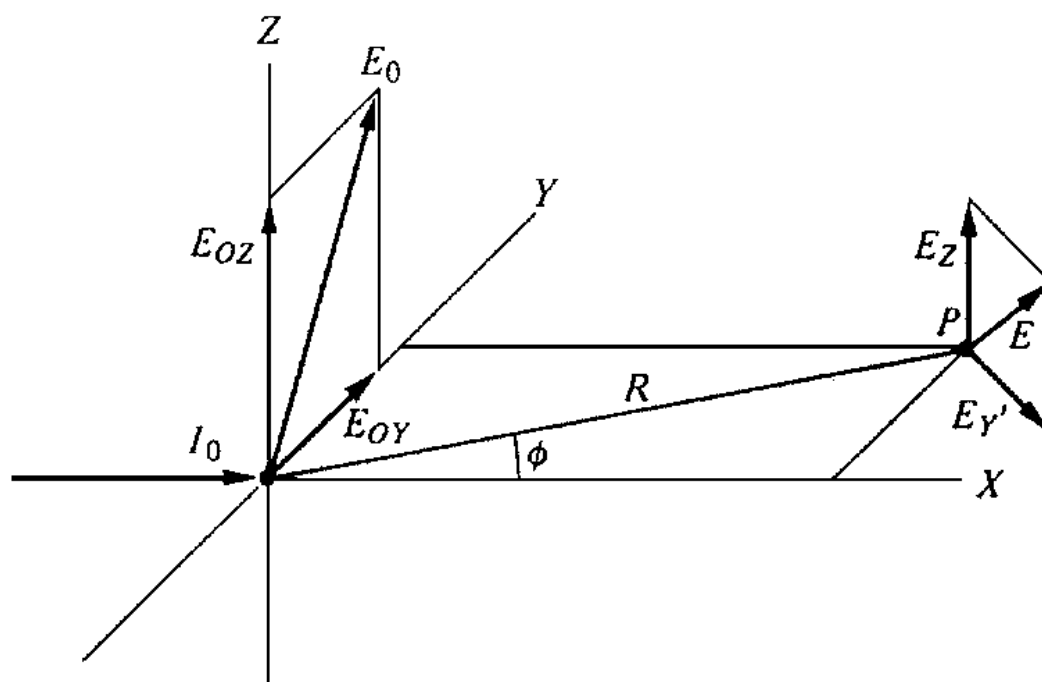


Fig. 4.1- Espalhamento clássico de um feixe primário não polarizado por um único elétron situado na origem²⁷.

Temos, então, que os valores instantâneos dos campos elétricos, para uma frequência ν do feixe primário, são dados por:

$$\varepsilon_{oy} = E_{oy} \text{ sen } 2\pi\nu t \quad [4.1 \text{ a}]$$

$$\varepsilon_{oz} = E_{oz} \text{ sen } 2\pi\nu t. \quad [4.1 \text{ b}]$$

Considerando a componente ε_{oy} :

$$a_y = f_y / m = (eE_{oy}/m) \text{ sen } 2\pi\nu t. \quad [4.2]$$

Segundo a teoria eletromagnética, uma carga acelerada, com aceleração \mathbf{a} , irradia segundo a equação do campo elétrico abaixo²⁷ (Figura 4.2):

$$\varepsilon = \frac{qas \text{ sen } \alpha}{c^2 R}. \quad [4.3]$$

O valor do campo elétrico em P, devido à componente y espalhada pelo elétron, é:

$$\varepsilon_y = \frac{e^2 E_{oy}}{mc^2 R} \text{ sen}(2\pi\nu t) \cos\phi = E_y \text{ sen}(2\pi\nu t). \quad [4.4]$$

Raciocínio similar, aplicado à E_{oz} , nos conduz à:

$$E_z = \frac{e^2 E_{oz}}{mc^2 R}. \quad [4.5]$$

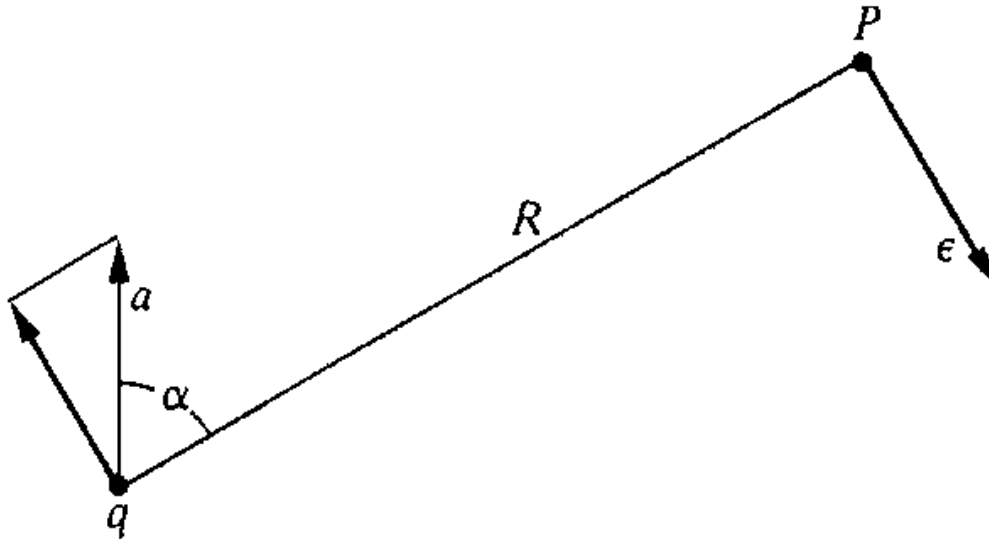


Figura 4.2 - Campo elétrico ϵ , produzido por uma carga q com aceleração a , segundo a teoria eletromagnética clássica²⁷.

Temos, então, que a amplitude resultante E no ponto de observação é:

$$E^2 = E_z^2 + E_y^2 = \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} (E_{oz}^2 + E_{oy}^2 \cos^2 \phi). \quad [4.6]$$

Sabemos que o quadrado do módulo do campo elétrico numa determinada direção é igual à soma do quadrado de suas componentes. Fazendo a média sobre todas as direções desta expressão, temos que:

$$\langle E_{oy}^2 \rangle + \langle E_{oz}^2 \rangle = \langle E_o^2 \rangle. \quad [4.7]$$

Como as direções y e z são equivalentes,

$$\langle E_{oy}^2 \rangle = \langle E_{oz}^2 \rangle = \frac{\langle E_o^2 \rangle}{2}, \text{ e} \quad [4.8]$$

$$I = \frac{I_o e^4}{m^2 c^4 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 \phi}{2} \right), \quad [4.9]$$

onde,

$$I_o = \frac{c}{8\pi} \langle E^2 \rangle. \quad [4.10]$$

A equação 4.9 é chamada de equação do espalhamento Thomson, e o fator $(1 + \cos \phi)/2$ é conhecido como fator de polarização do feixe primário não polarizado.

IV.2 - Espalhamento por Centros Múltiplos

O valor instantâneo do campo elétrico em P devido a cada uma das ondas espalhadas, de acordo com o esquema apresentado na Figura 4.3, é:

$$\varepsilon_n = E_n \text{ sen } (2\pi\nu t - \phi_n), \quad \phi_n = 2\pi X_n / \lambda \quad [4.11]$$

$$\varepsilon = \Sigma E_n \text{ sen } (2\pi\nu t - \phi_n). \quad [4.12]$$

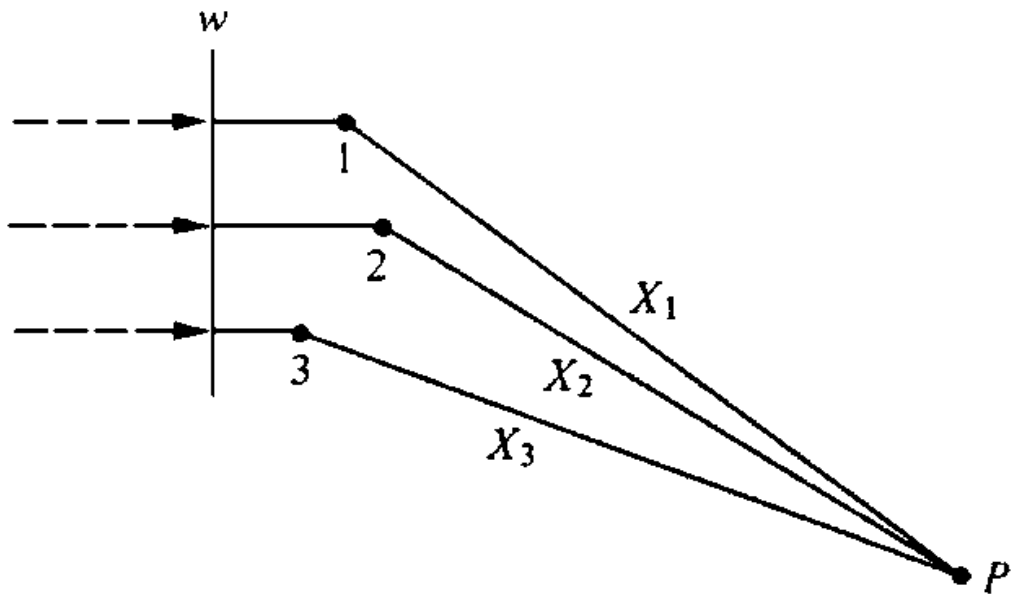


Fig. 4.3 - Espalhamento de um plano de feixes primários paralelos por vários centros. Os comprimentos X_n são as distâncias totais da frente de onda W até o ponto de observação P ²⁷.

Devido ao fato da equação 4.12 ser uma soma de ondas com uma mesma frequência, temos:

$$\varepsilon = E \operatorname{sen} (2\pi\nu t - \phi) \quad [4.13]$$

Substituindo a expressão para o campo elétrico em P por sua representação complexa, mais genérica, temos:

$$\varepsilon = E e^{i(2\pi\nu t - \phi)} \quad [4.14]$$

Como a quantidade observável é a intensidade (equação 4.10), é necessário calcular o quadrado da amplitude, E^2 , o que é feito multiplicando-se a equação 4.14 pelo seu complexo conjugado. O mesmo cálculo é feito, separadamente, para cada feixe espalhado.

IV.3 - Espalhamento por um Átomo

Consideremos o espalhamento clássico devido a um grupo de elétrons confinado num pequeno volume, sendo o feixe primário polarizado na direção normal ao plano da Figura 4.4, de amplitude E_o . Suponhamos, então, que os elétrons estejam aglomerados em torno da origem.

De acordo com a Figura 4.4, vemos que o valor instantâneo do campo elétrico associado ao feixe primário agindo sobre o elétron n é:

$$\varepsilon_{on} = E_{on} \text{sen} (2\pi\nu t - 2\pi X_{1n}/\lambda) \quad [4.15]$$

Temos, então, no ponto P:

$$\varepsilon_n = \frac{E_o e^2}{mc^2 X_{2n}} \text{sen} [2\pi\nu t - 2\pi (X_{1n} + X_{2n}) / \lambda] \quad [4.16]$$

Considerando a distância entre a origem (O) e o ponto de observação (P) muito grande comparada a $|\mathbf{r}_n|$, podemos fazer as seguintes aproximações:

$$X_{2n} \rightarrow R \quad [4.17]$$

$$X_{1n} + X_{2n} \rightarrow \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{s}_o + R - \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{s} = R - (\mathbf{s} - \mathbf{s}_o) \cdot \mathbf{r}_n. \quad [4.18]$$

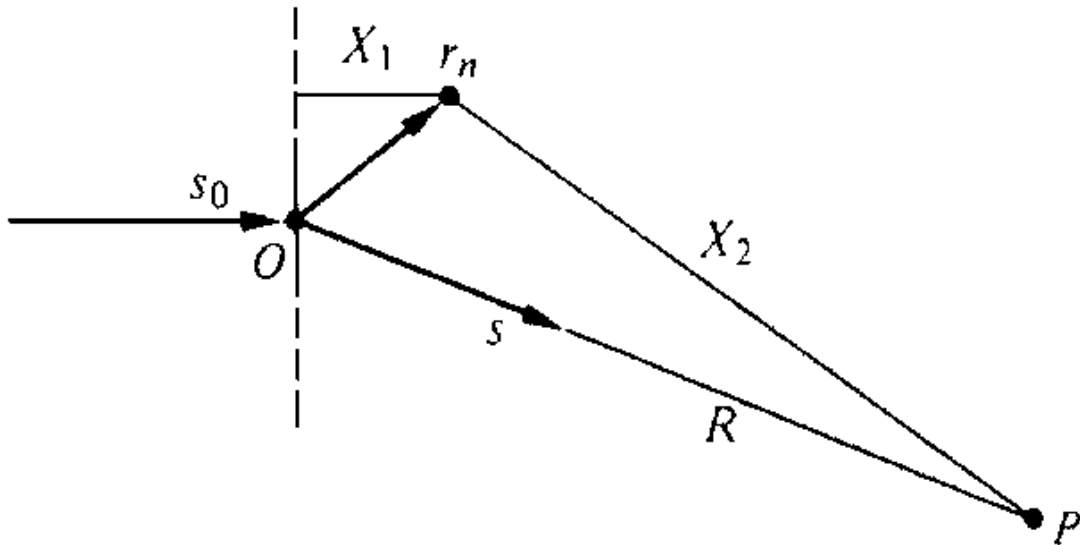


Fig. 4.4 - Espalhamento devido a um grupo de elétrons, cada um em sua respectiva posição \mathbf{r}_n . Os vetores unitários \mathbf{s}_o e \mathbf{s} correspondem às direções do feixe primário e do feixe espalhado no ponto P, respectivamente²⁷.

Em termos da representação complexa, obtemos:

$$\epsilon_n = \frac{E_o e^2}{mc^2 R} e^{2\pi i [vt - R/\lambda]} \sum_n e^{(2\pi i/\lambda)(\mathbf{s} - \mathbf{s}_o) \cdot \mathbf{r}_n} . \quad [4.19]$$

Para calcularmos o espalhamento não modificado (elástico) devido a um único átomo, consideramos cada elétron difuso numa nuvem de carga negativa, caracterizada por uma densidade ρ , sendo esta densidade normalizada tal que:

$$\int \rho \, dV = 1. \quad [4.20]$$

A amplitude do espalhamento elástico provocado por um elemento de carga dq é igual a ρdV vezes a amplitude clássica de espalhamento por um único elétron, de forma que:

$$\varepsilon_n = \frac{E_o e^2}{mc^2 R} e^{2\pi i [vt - R/\lambda]} \int e^{(2\pi i/\lambda)(\mathbf{s}-\mathbf{s}_o)\cdot\mathbf{r}} \rho dV \quad [4.21]$$

para cada elétron, onde

$$f_e = \int e^{(2\pi i/\lambda)(\mathbf{s}-\mathbf{s}_o)\cdot\mathbf{r}} \rho dV \quad [4.22]$$

é o fator de espalhamento por elétron.

Considerando simetria esférica para a distribuição de carga eletrônica, $\rho = \rho(r)$, e tomando a origem no centro do átomo, temos que:

$$(\mathbf{s} - \mathbf{s}_o)\cdot\mathbf{r} = 2 r \text{sen}\theta \text{cos}\phi \quad [4.23]$$

É comum encontrar o vetor $(\mathbf{s} - \mathbf{s}_o)$ associado ao vetor de espalhamento \mathbf{q} dado por:

$$\mathbf{q} = \frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_o), \quad \text{com} \quad q = \frac{4\pi\text{sen}\theta}{\lambda}, \quad [4.24]$$

Desta forma, a integral por todo o espaço, transforma-se em:

$$f_e = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\text{sen}qr}{qr} dr. \quad [4.25]$$

Para um átomo contendo mais de um elétron, temos:

$$f = \sum_n f_{en} = \sum_n \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_n(r) \frac{\text{sen}qr}{qr} dr, \quad [4.26]$$

onde f é o *fator de espalhamento atômico*.

Sendo Z o número de elétrons existentes no átomo,

$$Z = \sum_n \int \rho_n(\mathbf{r}) dV, \quad [4.27]$$

que, para o caso de densidade eletrônica com simetria esférica, torna-se

$$Z = \sum_n \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_n(r) dr, \quad [4.28]$$

Portanto, f se aproxima de Z para pequenos valores de $(\text{sen}\theta)/\lambda$.

IV.4 - Espalhamento Devido a um Objeto Qualquer

As equações acima deduzidas não são válidas apenas para átomos, mas para qualquer objeto com densidade eletrônica conhecida, desde que as aproximações feitas anteriormente sejam também válidas para este objeto.

Por exemplo, a equação 4.22 é também válida para o cálculo da amplitude de espalhamento de qualquer objeto espalhador, desde que saibamos qual sua distribuição eletrônica. Para exemplificarmos melhor, consideremos a equação 4.26 que é o caso particular da equação 4.22 para densidade eletrônica com simetria esférica, onde $\rho(r)$ é agora a densidade eletrônica do objeto.

Suponhamos um objeto espalhador esférico, de raio R e densidade eletrônica constante, tal que:

$$\rho(r)\varphi(r) = \begin{cases} \rho, & r \leq R \\ 0, & r > R \end{cases}, \quad [4.29]$$

onde $\varphi(r)$ é o fator de forma da partícula (1 internamente e 0 externamente à partícula). Fazendo uma integração por partes da equação 4.26, chegamos à solução para a amplitude de espalhamento normalizada devido a espalhadores esféricos, dada por:

$$\Phi(qR) = \frac{3}{(qR)^3} [\sin(qR) - (qR)\cos(qR)], \quad [4.30]$$

ou seja, $\Phi(0) = 1$.

Independente de considerarmos átomos isolados, como num gás, ou espalhadores esféricos também isolados, para que não hajam efeitos de interferência, a intensidade de espalhamento é proporcional ao quadrado da amplitude de espalhamento, ou, fator de estrutura atômico.

Considerando um meio contínuo infinito, ou seja, uma esfera com $R \rightarrow \infty$, neste limite $\Phi(qR) = \delta(0)$. Este resultado implica que não existe espalhamento para um meio infinito de densidade eletrônica

constante. Portanto, é necessário haver uma diferença de densidade eletrônica num meio heterogêneo para que ocorra espalhamento.

No caso de partículas num meio de densidade eletrônica não nula ρ_0 , o dado relevante é a diferença de densidade eletrônica entre partícula e meio $\Delta\rho = \rho - \rho_0$, ou contraste. Como a intensidade depende do quadrado da amplitude de espalhamento, não é possível, a priori, identificar o sinal do contraste, mas apenas seu módulo.

IV.5 - Espalhamento Devido a Partículas Dispersas num Meio Uniforme

A representação de uma amostra como sendo formada por “partículas” dispersas num meio uniforme (matriz) é muito útil na descrição de medidas de SAXS, uma vez que as “partículas” podem ser consideradas heterogeneidades de densidades eletrônicas diferentes da matriz.

IV.5.1 - Sistemas Monodispersos e Polidispersos

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

Para um sistema polidisperso de esferas de n tamanhos diferentes, temos que a intensidade espalhada é:

$$I(q) = \sum_n \Phi^2(qR_n)D(R_n), \quad [4.31]$$

onde $D(R_n) = (4/3)\pi R_n^3 N(R_n)$ é a chamada função distribuição de volume, e $N(R_n)$ é o número de partículas com raio R_n .

Para uma distribuição contínua de tamanho de partículas de raio r , temos, então:

$$I(q) = \int_0^{\infty} \Phi^2(qr)D(r)dr, \quad [4.32]$$

onde, agora, $D(r) = (4/3)\pi r^3 N(r)$ é uma função contínua.

Para um sistema polidisperso isotrópico (partículas aleatoriamente orientadas), com partículas de mesma forma, a simetria é esférica. Neste caso é possível calcular a intensidade espalhada a partir de uma média em todas as direções:

$$\langle \Phi^2(q,r) \rangle = i_0(q,r) \quad [4.33]$$

$$I(q) = \int_0^{\infty} i_0(q,r)D(r)dr \quad [4.34]$$

Desta forma vemos que para o caso de sistemas monodispersos é possível obter informações a respeito da partícula por meio da curva de espalhamento e para sistemas polidispersos podemos obter a função $D(r)$, a qual contém informações a respeito de todo o conjunto de espalhadores.

IV.6 - Espalhamento Devido a um Meio Qualquer

De acordo com a equação 4.22, a amplitude de espalhamento é dada por

$$A(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad [4.35]$$

A expressão 4.35 é uma transformada de Fourier tridimensional de $\rho(\mathbf{r})$. A intensidade espalhada é dada pelo módulo ao quadrado da amplitude, ou seja:

$$I(\mathbf{q}) = |A(\mathbf{q})|^2 = V \iiint p(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} , \quad [4.36]$$

onde

$$p(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \iiint \rho(\mathbf{r}_0) \rho(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}) d\mathbf{r}_0 = \langle \rho(\mathbf{r}_0) \rho(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}) \rangle \quad [4.37]$$

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

Consideraremos, daqui em diante, que nossa amostra satisfaz ao seguinte conjunto de hipóteses:

1. a amostra é estatisticamente isotrópica quando tomada uma média sobre seu volume. Isto implica em $p(\mathbf{r}) = p(r)$.
2. não existe ordem de longo alcance, tal que $p(r)_\infty = \langle \rho \rangle^2$.

3. a amostra é formada por dois meios separados por uma interface bem definida; cada uma delas caracterizada por uma densidade eletrônica constante ρ_i e uma fração de volume φ_i , tal que a densidade média da amostra é $\langle \rho \rangle = \rho_1 \varphi_1 + \rho_2 \varphi_2$, com $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$.

Consideraremos como importante a flutuação da densidade eletrônica η com respeito à densidade eletrônica média $\langle \rho \rangle$, sendo que η pode tomar qualquer dos dois valores possíveis, $\eta_i = \rho_i - \langle \rho \rangle$.

Definindo a *função de correlação*, $\gamma(r)$, como representativa das correlações entre flutuações de densidade eletrônica, tal que:

$$\gamma(\mathbf{r}) = \langle \eta(\mathbf{r}_0) \eta(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}) \rangle = \rho(\mathbf{r}) - \langle \rho \rangle^2 \quad [4.38]$$

Vemos que este tratamento não acarreta mudança no espalhamento, pois a soma de um meio cuja densidade eletrônica é constante não produz qualquer espalhamento. Com estas definições, chegamos à seguinte equação:

$$\frac{I(q)}{V} = \iiint \gamma(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad [4.39]$$

Assumindo simetria esférica na matriz, temos que:

$$\begin{aligned} \frac{I(q)}{V} &= 4\pi \int_0^\infty r^2 \gamma(r) \frac{\text{sen}qr}{qr} dr \\ \gamma(r) &= \frac{1}{2\pi^2 V} \int_0^\infty q^2 I(q) \frac{\text{sen}qr}{qr} dq \end{aligned} \quad [4.40]$$

Uma forma de entendermos fisicamente o significado de função de correlação é imaginar que deixemos cair, ao acaso, um bastão de comprimento r sobre uma imagem bidimensional da amostra (Figura 4.5) e que contemos quantas vezes ambas as extremidades do bastão estejam no meio 1 ou no meio 2, ou cada extremidade em um dos meios. Definimos as probabilidades associadas como sendo P_{11} , P_{22} e P_{12} , respectivamente. Se os dois meios estão distribuídos de uma forma totalmente aleatória, então:

$$P_{11} = \varphi_1^2, P_{22} = \varphi_2^2, P_{12} = P_{21} = \varphi_1\varphi_2 \quad [4.41]$$

Se existe uma correlação na distribuição dos dois meios, poderemos ter algum desvio destas probabilidades que pode ser descrito por uma função $\gamma_0(r)$, a função característica, tal que:

$$\begin{aligned} P_{11}(r) &= \varphi_1^2 + \gamma_0(r) \varphi_1\varphi_2 \\ P_{22}(r) &= \varphi_2^2 + \gamma_0(r) \varphi_1\varphi_2 \\ P_{12}(r) &= P_{21}(r) = \varphi_1\varphi_2(1 - \gamma_0(r)) \end{aligned} \quad [4.42]$$

Se $\gamma_0(r) = 0$, então, pontos separados por r não são correlacionados; se $\gamma_0(r) > 0$, eles tendem a estar mais a esta distância do que no caso de serem distribuídos aleatoriamente; se $\gamma_0(r) < 0$, eles tendem a estar menos a esta distância do que no caso da distribuição aleatória; se $\gamma_0(r) = 1$, ambos os pontos estão na mesma região; para $r = 0$, este é evidentemente o caso. Utilizando estas definições no cálculo de $p(r)$, encontramos que:

$$p(\mathbf{r}) = \Sigma P_{ij} \rho_i \rho_j V, \quad [4.43]$$

Conseqüentemente,

$$\gamma(r) = \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 \gamma_0(r) \quad [4.44]$$

independentemente da topologia ou geometria da amostra.

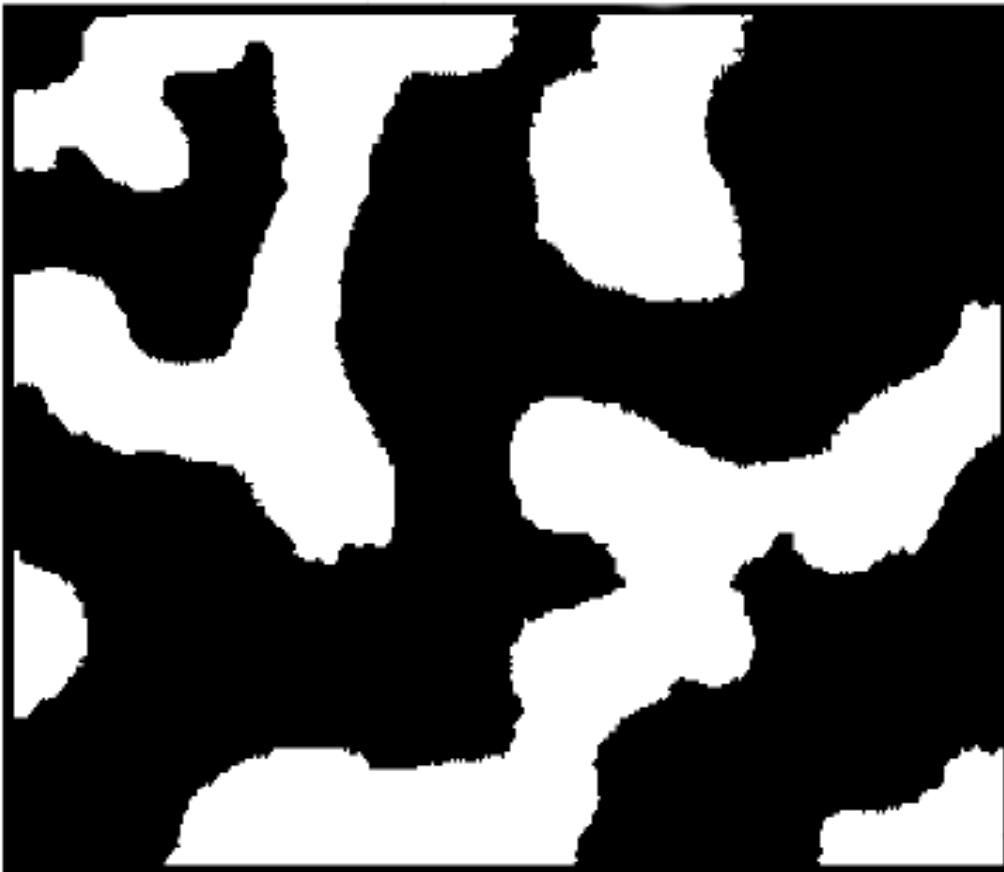


Fig. 4.5 - Representação de um arranjo bicontínuo aleatório.

IV.7 - O Invariante

Se fizermos $r \rightarrow 0$ em algumas das equações obtidas no ítem anterior, encontraremos uma relação entre os parâmetros que definem a amostra e a intensidade espalhada:

$$2\pi^2 \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 = \frac{1}{V} \int_0^\infty q^2 I(q) dq = \frac{Q}{V} \quad [4.45]$$

A quantidade Q é dita invariante, devido ao fato de ser independente dos detalhes da estrutura: uma amostra contendo esferas isoladas do meio 1 no meio 2 exibirá um padrão de espalhamento totalmente diferente daquele mostrado pelo *arranjo bicontínuo aleatório* dos meios 1 e 2, mas ambas terão o mesmo invariante se ρ_1 , ρ_2 , φ_1 e φ_2 forem os mesmos.

Se $\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2$ é conhecido, o invariante nos dá uma idéia do volume total dos espalhadores na amostra.

No caso especial de partículas isoladas, a equação 4.45 torna-se:

$$\frac{1}{V} \int q^2 I(q) dq = 2\pi^2 \varphi (\Delta\rho)^2, \quad [4.46]$$

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

Todavia, uma determinação precisa de Q requer dados numa faixa adequada de valores de q , onde sejam considerados todos os espalhamentos que caracterizam a estrutura da amostra. A precisão experimental pode algumas vezes ser um problema sério, particularmente

para grandes valores de q , onde a intensidade espalhada é normalmente baixa.

IV.8 - O Limite de Porod

Suponhamos agora que queremos observar correlações entre distâncias r que sejam muito menores que os comprimentos típicos na amostra (tamanho, distância), que chamaremos D , então $r \ll D$. Se deixamos cair um bastão como feito anteriormente, a maioria deles teria ambas as extremidades na mesma fase e apenas alguns corresponderiam aos que conseguem atravessar uma interface, tendo estes então um peso $\Delta\rho$. Além disso, estas distâncias contribuirão para a intensidade espalhada apenas em grandes valores de q ($q \gg D^{-1}$). Logo, dados nesta região apenas contêm informações sobre as características da interface.

Cálculos exatos mostram que a área de superfície por unidade de volume S/V está relacionada à intensidade espalhada por³⁰:

$$\frac{S}{V} = \frac{1}{2\pi(\Delta\rho)^2 V} \lim_{q \rightarrow \infty} q^4 I(q) \quad [4.47]$$

ou, usando o invariante para eliminar constantes de escala,

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi\phi_1\phi_2}{Q} \lim_{q \rightarrow \infty} q^4 I(q). \quad [4.48]$$

Esta lei é válida para todas as distâncias nas quais a interface é bem definida (passagem abrupta de um meio ao outro). Evidentemente

esta hipótese deixa de ser verdadeira para distâncias menores que um determinado valor da ordem da espessura interfacial.

IV.9 - Partículas Isoladas: Região de Guinier

Na região onde $qR \ll 1$, se R é o raio da partícula, A. Guinier³⁰ mostrou que a intensidade espalhada na vizinhança do feixe direto está relacionada com o raio de giro da partícula, R_g , segundo a aproximação conhecida por lei de Guinier:

$$I(q) \cong I_0 \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right) \quad [4.49]$$

onde R_g é o raio de giro, análogo ao raio de giração, para uma distribuição de massa, da mecânica.

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

$$R_g^2 = \frac{\int_V r^2 dq}{\int_V dq} = \frac{\int_V r^2 \rho(\mathbf{r}) dV}{\int_V \rho(\mathbf{r}) dV} \quad [4.50]$$

Para um sistema polidisperso de partículas, com relação ao parâmetro r , onde $n(r)$ é o número de elétrons por partícula e $R(r)$ é o raio de giro da partícula, presente em proporção $N(r)$ no meio em estudo, R_g é dado por:

$$R_g^2 = \frac{\int N(r)n(r)^2 R^2(r)dr}{\int N(r)n(r)^2 dr} \quad [4.51]$$

Temos então da equação 4.49, que um gráfico de $\ln I(q) \times q^2$ mostra-se linear se a lei de Guinier é válida, e R_g é obtido da inclinação da reta. No caso de um sistema monodisperso de partículas esféricas

$$R_g^2 = \frac{3}{5} R^2, \quad [4.52]$$

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

$$R_g^2 = \frac{3 \int N(r)r^8 dr}{5 \int N(r)r^6 dr}. \quad [4.53]$$

A aplicabilidade da lei de Guinier se sustenta sobre algumas aproximações. A principal é que ela é estritamente válida na faixa onde $qR_g < 1$, o que requer a coleta de dados em ângulos muito pequenos ($\theta \leq 0,1^\circ$), considerando comprimentos de onda da ordem de 0,1 nm e que não haja interação entre as partículas. Esta última necessidade é muitas vezes difícil de ser satisfeita se a amostra não pode ser diluída e a intensidade extrapolada para concentração zero.

IV.10 - Parte Experimental

Os experimentos de Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS) foram realizados em filmes depositados sobre folhas de Kapton de 25 μm de espessura, agrupados num pacote com dez folhas, para aumentar a quantidade de material espalhador. A intensidade espalhada pelo Kapton foi utilizada para a remoção do espalhamento parasítico. Medidas em geometria de transmissão foram realizados em duas diferentes fontes de luz: i) tubo de cobre convencional ($\lambda = 0,1542$ nm) e ii) radiação síncrotron ($\lambda = 0,1378$ nm) na linha D22 no LURE, Orsay, França.

Os experimentos com tubo de cobre convencional foram realizados com 1,2 kW de potência (40 kV e 30 mA) e filtro de Ni, em geometria de foco linha, utilizando uma câmara Kratky (Figura 4.6). A aquisição foi realizada com detetor sensível à posição e eletrônica apropriada³¹. O período de aquisição variou de 50 a 86 horas, de forma a obter um mínimo de 1000 contagens por canal. Neste caso os valores de q estão na faixa entre $0,01 \leq q \leq 0,3 \text{ \AA}^{-1}$.

Os experimentos com radiação síncrotron foram todos com geometria de foco ponto, radiação monocromática, detetor sensível à posição, período de aquisição de 15 minutos e $0,01 \leq q \leq 0,23 \text{ \AA}^{-1}$.

Os dados obtidos com radiação síncrotron foram normalizados pela transmitância da amostra, enquanto que os dados coletados com tubo convencional foram corrigidos supondo que a intensidade espalhada é nula para o máximo valor de q . É importante citar que ambas as correções forneceram resultados idênticos, e que foram realizados experimentos com $q > 0,8 \text{ \AA}^{-1}$, verificando a validade desta aproximação.

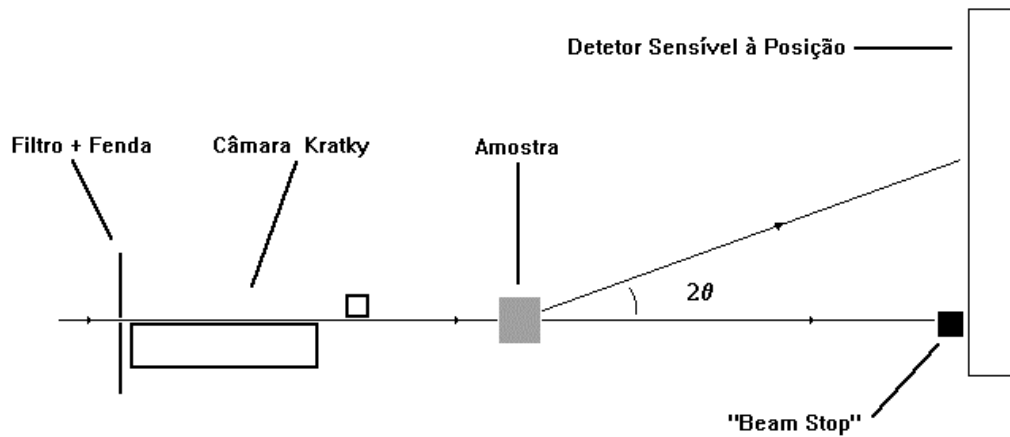


Fig. 4.6 - Arranjo experimental utilizado na técnica de SAXS com fonte de radiação convencional.

A partir dos gráficos de Guinier ($\ln I(q) \times q^2$) para cada uma das amostras, não foi obtida uma lei de Guinier, ou seja, uma única reta na região de $qR_g < 1$. Por outro lado, a curva obtida apresentou uma variação contínua de sua inclinação, um conjunto de retas nessa região, o que é característico de sistemas polidispersos diluídos.

A análise de sistemas polidispersos não é simples. Nesse caso, procura-se calcular a função distribuição de volume das partículas, $D(R)$. Para efetuar estes cálculos, a partir da intensidade experimental, é necessário calcular a transformada inversa da equação 4.32. Devido à complexidade computacional dessa inversão, pois a intensidade experimental é medida apenas em parte do espaço recíproco (espaço de q), além da estatística pobre de $I(q)$ para $q \rightarrow \infty$, foram desenvolvidos pacotes computacionais que efetuam esses cálculos. Entre eles, os mais conhecidos são os programas de Glatter (ITR³²) e Svergun (GNOM³³).

Foram estimadas as densidades relativas de espalhadores (para uma pequena densidade de poros, $\eta \propto Q$, onde Q é o invariante), e respectivas distribuições de tamanhos para espalhadores esféricos, $D(R)$, com o uso do software GNOM.

De forma a entender melhor os procedimentos matemáticos do programa GNOM, diferentes cálculos com distribuições de partículas pré-determinadas foram realizados. Para tanto desenvolveu-se um programa de computador em linguagem QBASIC (Apêndice 1), capaz de gerar curvas teóricas de espalhamento de uma função distribuição de tamanhos de partículas esféricas (também gerada pelo programa) conhecida. Os testes foram organizados em duas etapas:

1. Geração de uma distribuição de tamanho de partículas, $D(R)$, com diferentes números de pontos, e cálculo da intensidade espalhada por estas distribuições. O resultado é analisado pelo programa GNOM, de forma a determinar o número ideal de pontos para o cálculo da função $D(R)$. Este número é tal que a função $D(R)$ obtida pelo programa GNOM deve ser idêntica à função teórica gerada.
2. Cálculo da curva de intensidade espalhada por esta distribuição para diferentes limites máximos e mínimos de q (q_{max} e q_{min}). Este teste fornece a faixa de valores de q necessária para a obtenção da função $D(R)$ inicialmente gerada.

Foi ainda realizado outro teste, o qual simulou os dados experimentais a partir das funções distribuição de tamanho obtidas com o programa GNOM, considerando diferentes valores de corte da função, ou seja, diferentes valores para o raio máximo das partículas (R_{max}). Os resultados, neste caso, mostraram que toda a função $D(R)$ deve ser considerada para se obter uma completa coincidência entre os dados experimentais e as intensidades calculadas a partir das funções distribuição de tamanho obtidas pelo programa GNOM.

Outros testes com o software GNOM mostraram que este falha ao descrever as funções distribuição de tamanho de pequenas partículas ($R < 10 \text{ \AA}$), como indicado por outros autores³⁴. Os resultados são fortemente dependentes de q_{max} , como ilustrado na Figura 4.7. Quanto maior o valor de q_{max} , melhor a concordância entre a função distribuição de tamanho teórica e os resultados obtidos pelo programa GNOM.

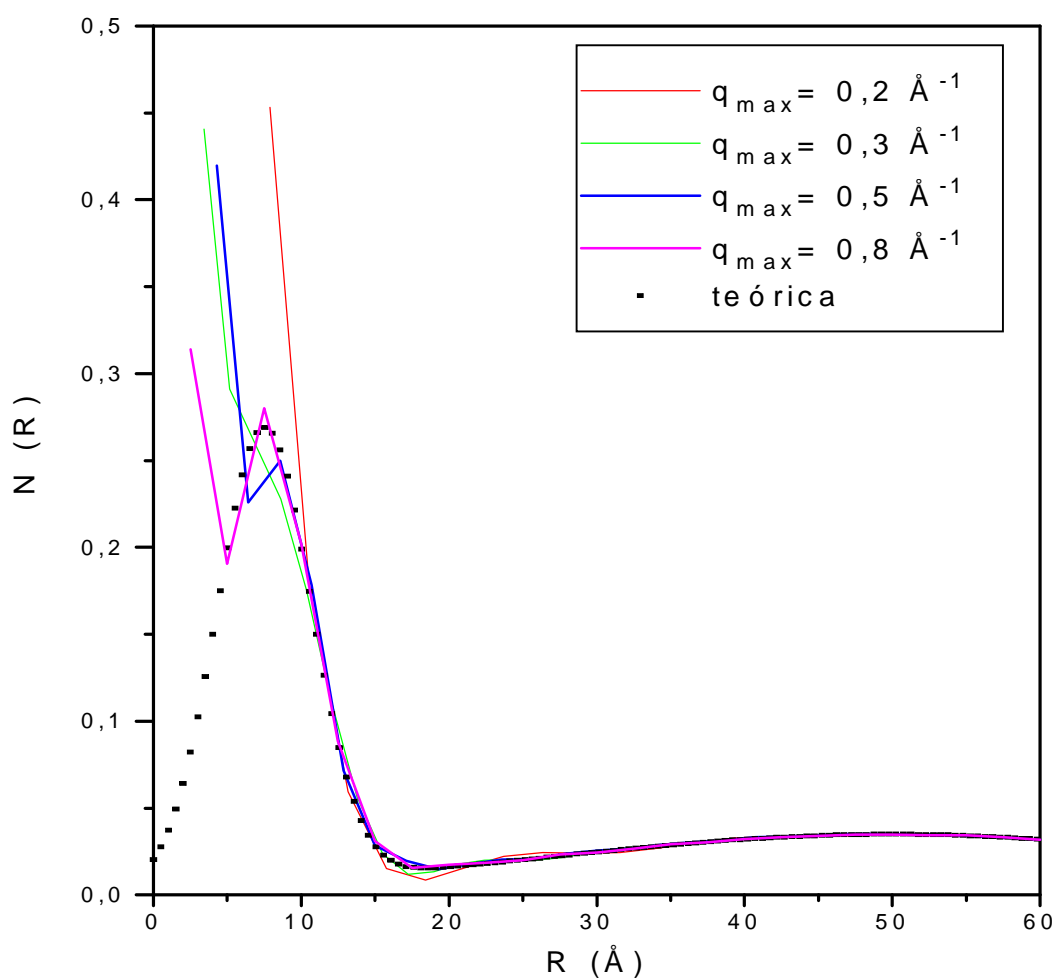


Fig. 4.7 - Testes realizados com o programa GNOM, variando-se o limite máximo da função $I(q)$ devida a uma determinada função $N(R)$.

Capítulo V - Resultados e Discussão

V.1 - Análise das Propriedades Químicas

A Figura 5.1 (a) e (b) mostra, para ambos os fluxos de SiH_4 , os resultados de RBS e FRS, os quais nos fornecem a estequiometria (Si, C, H e O) das amostras de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ em função da concentração de CH_4 durante o processo de deposição dos filmes. Considerando apenas as quantidades de Si e C, a Figura 5.2 apresenta a incorporação de carbono no filme (x) em função da concentração de CH_4 na fase gasosa.

A Figura 5.3 ilustra o *gap* óptico obtido para as amostras especificadas na Tabela II.1.

Nota-se que a concentração de hidrogênio é alta para todas as amostras, aumentando de 35 at.%, para filmes com baixo conteúdo de carbono, para cerca de 50 at.% nas amostras com $x > 0,3$. As amostras apresentaram ainda uma contaminação por oxigênio de cerca de 2 at.%.

O *gap* óptico aumenta com o conteúdo de carbono, mas como pode ser observado na Figura 5.3, apenas amostras crescidas em condição de “*starving plasma*” possuem *gap* óptico (E_{04}) maior que 2,5 eV, o que concorda com resultados anteriores^{8,12,17}.

A incorporação de carbono (x) em filmes depositados em condições de “*silane starving plasma*” (baixo fluxo de silano) é maior quando comparada com amostras crescidas com a mesma concentração de CH_4 , mas fora do regime de “*starving plasma*” (alto fluxo de silano), como ilustrado na Figura 5.2.

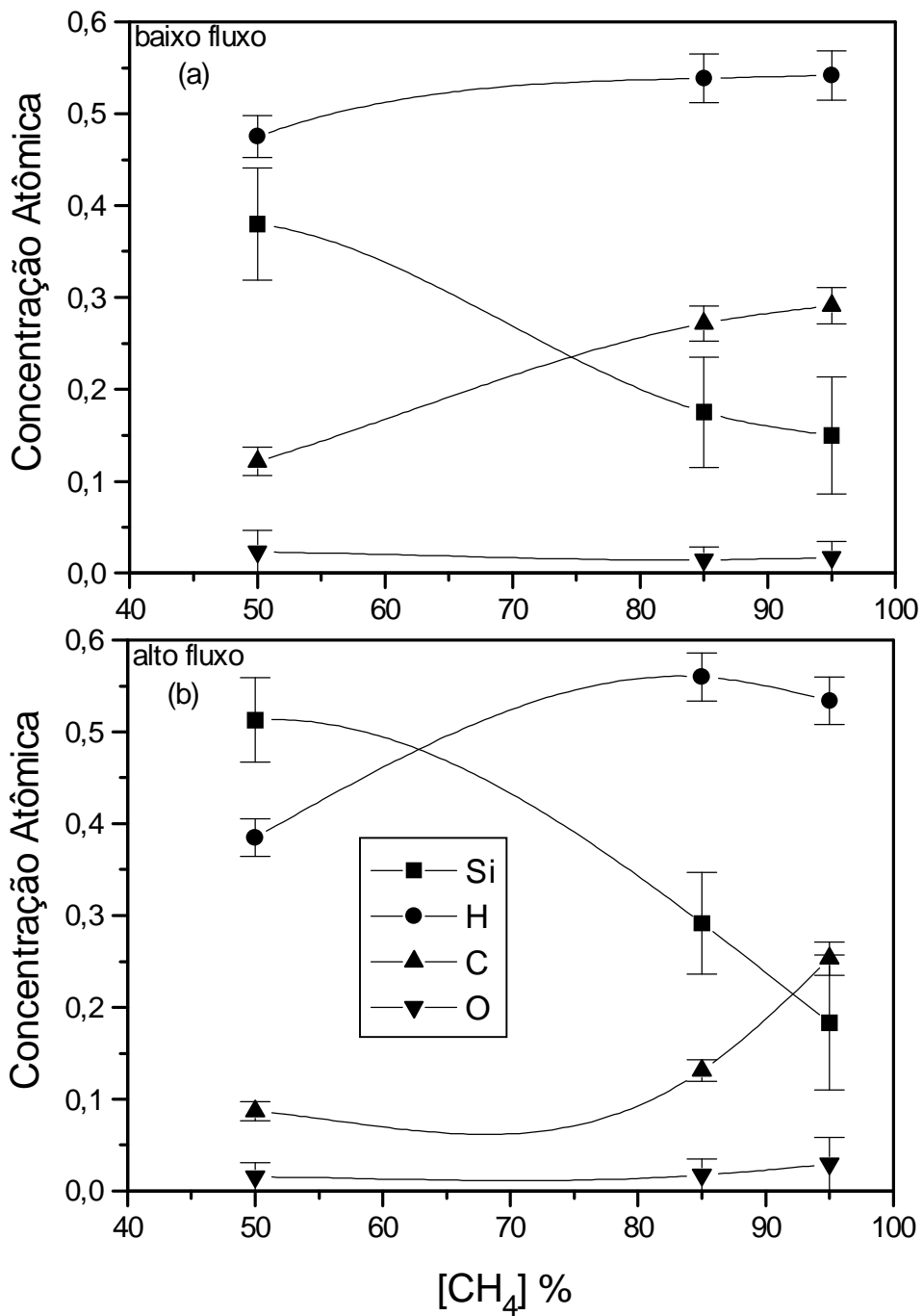


Figura 5.1 - Incorporação de carbono, silício, hidrogênio e oxigênio em função da concentração de CH₄ na fase gasosa para amostras depositadas: (a) em “starving plasma” e (b) fora de “starving plasma”.

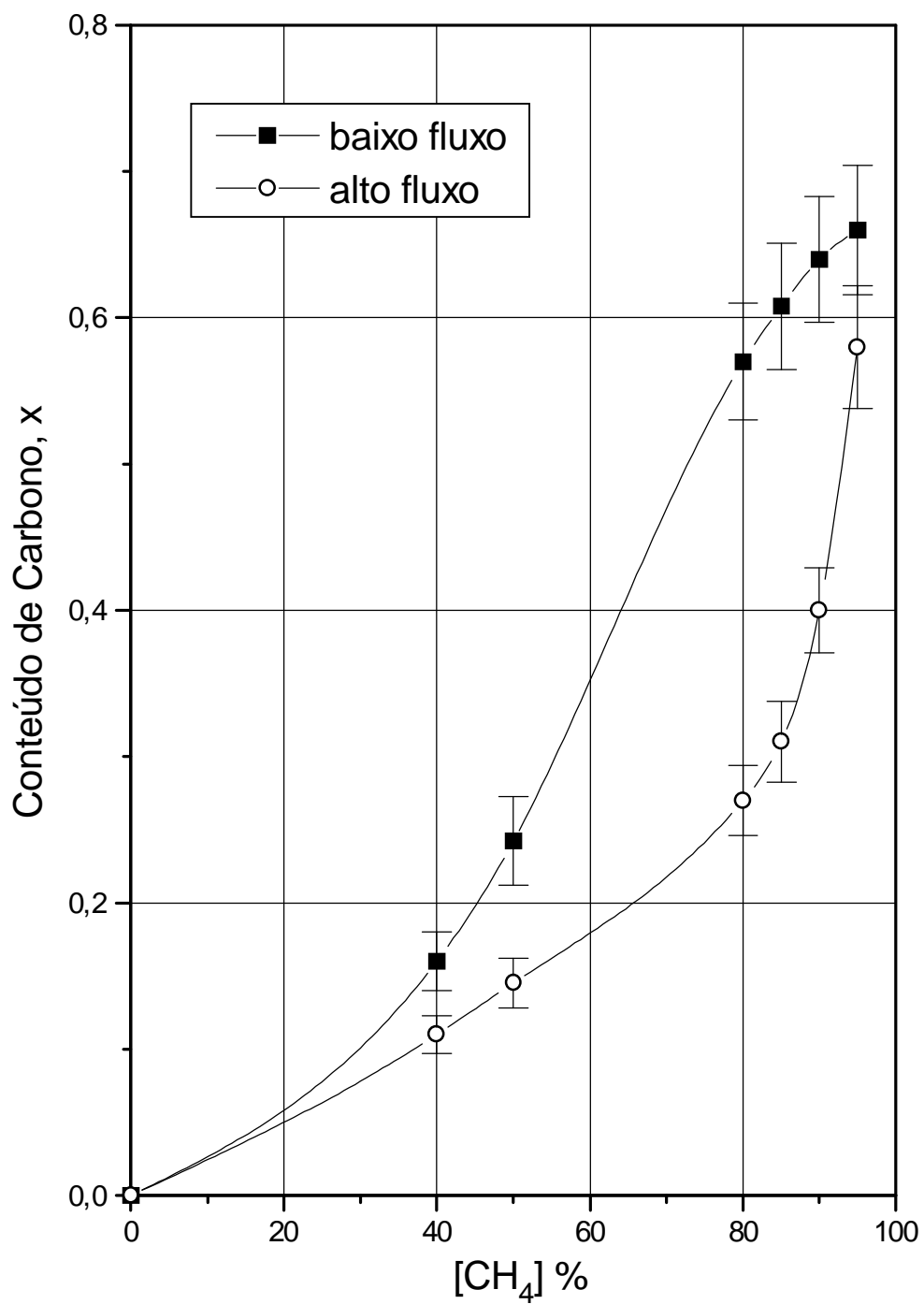


Figura 5.2 - Conteúdo de carbono (x) para amostras depositadas dentro e fora do regime de "starving plasma". As amostras com concentrações de 40, 80 e 90 % de metano são extrapolações dos dados originais.

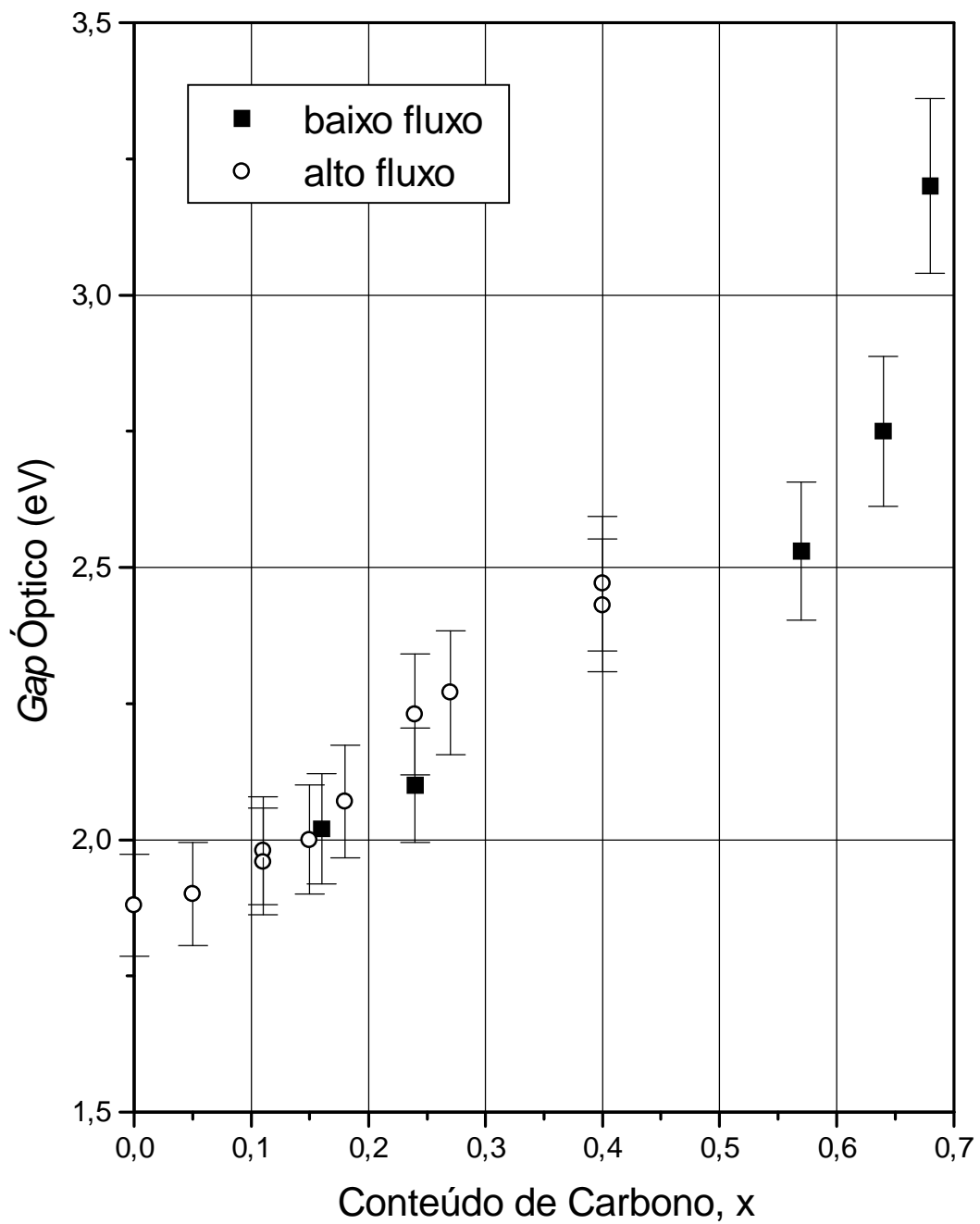


Figura 5.3 - Gap óptico (E_{04}) em função do conteúdo de carbono. As barras de erro foram estimadas a partir das variações em espessura das amostras.

No que se refere aos resultados de FTIR as Figuras 5.4 e 5.5 mostram os dados de absorbância vs. número de onda para as amostras crescidas em regime de baixo e alto fluxo de silano, respectivamente.

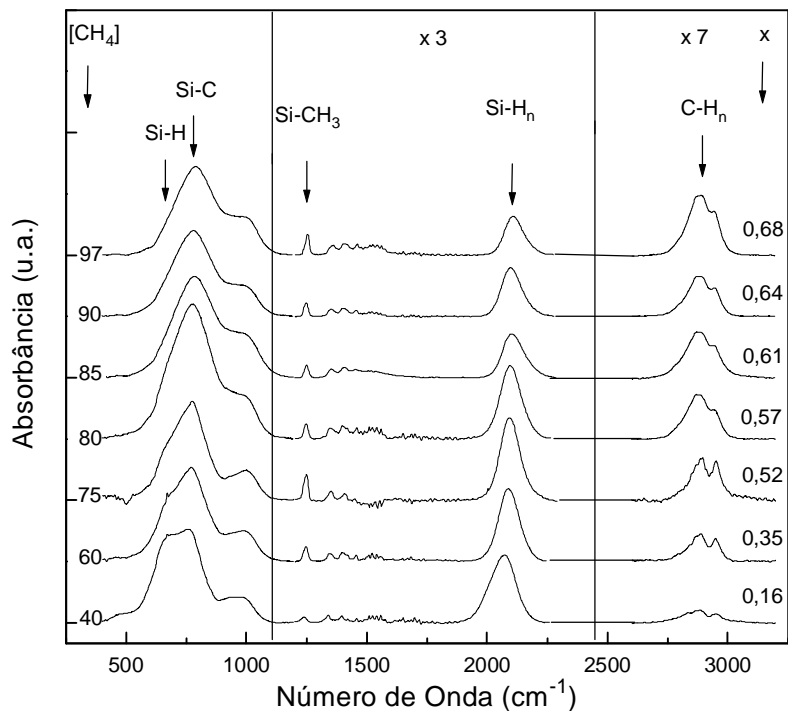


Figura 5.4 - Espectros de FTIR da série de baixo fluxo.

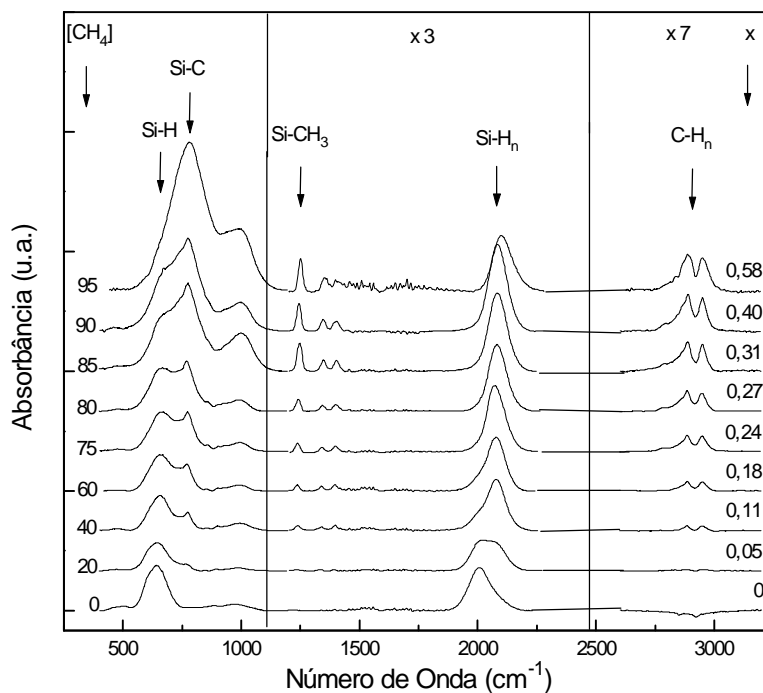


Figura 5.5 - Espectros de FTIR para a série de alto fluxo.

A análise dos picos do modo vibracional do Si-H_n na região entre 2000 cm⁻¹ e 2200 cm⁻¹ pode ser feita segundo duas hipóteses:

(1) o pico existente em 2000 cm⁻¹ está relacionado ao modo vibracional de “*stretching*” do Si-H e o pico em 2100 cm⁻¹ ao modo vibracional de “*stretching*” do Si-H₂, ambos no *a*-Si:H, sendo que estes dois modos vibracionais possuem constantes de proporcionalidade diferentes³⁵. A mudança de terminações Si-H para Si-H₂ deve acarretar mudanças na área total sob estas bandas de absorção. Esta hipótese pressupõe que as posições dos picos destes modos vibracionais são mantidas para o *a*-Si_{1-x}C_x:H e é plausível para amostras com baixo conteúdo de carbono, onde a ordem de curto alcance é similar ao *a*-Si:H¹².

(2) os dois modos vibracionais são na realidade de “*stretching*” do Si-H, sendo que o pico em 2000 cm⁻¹ corresponde ao modo vibracional na matriz de *a*-Si:H, ou seja, onde o átomo de silício do modo vibracional Si-H está ligado a outros átomos de silício, e o pico em aproximadamente 2100 cm⁻¹ corresponde ao modo vibracional na matriz de *a*-Si_{1-x}C_x:H, ou seja, onde o átomo de silício do modo vibracional Si-H está ligado a átomos de silício e carbono. Esta hipótese é plausível para amostras com alto conteúdo de carbono, onde a ordem de curto alcance é similar ao carvão de silício cristalino¹². Esta atribuição da posição das bandas de absorção está de acordo com cálculos dos modos vibracionais Si-H_n em ligas de *a*-Si_{1-x}C_x:H³⁶. Estes cálculos mostram um aumento na frequência das vibrações Si-H_n, não um deslocamento contínuo, mas sim um salto dos picos de absorção deste modo vibracional para maiores valores de número de onda com a inclusão de carbono na rede (Figura 5.6).

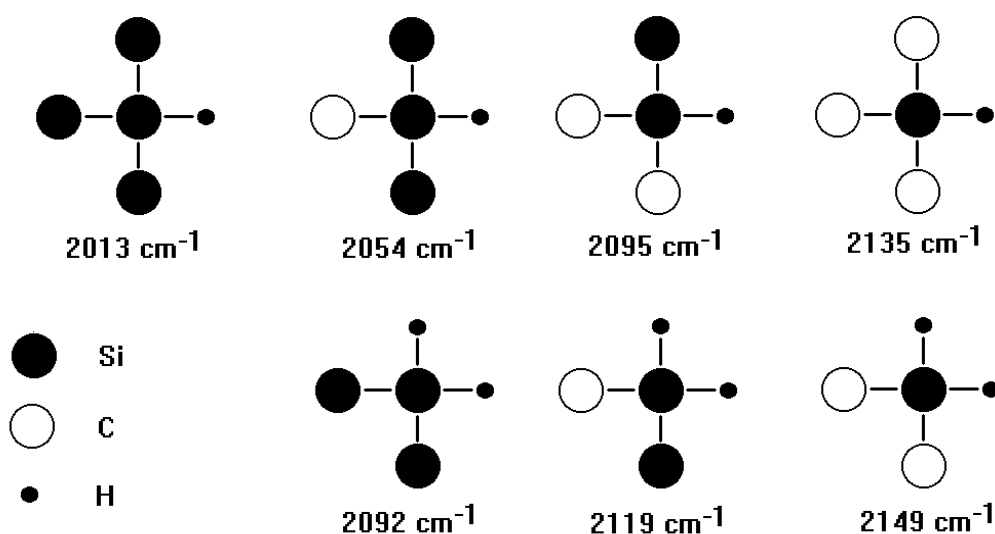


Fig. 5.6 - Frequências de vibração calculadas³⁶ para os modos normais de “*stretching*” do Si-H_n (n = 1,2) em a-Si_{1-x}C_x:H.

Na Figura 5.7 são exibidas, para ambas as séries de fluxo de silano, as áreas dos picos do modo vibracional de “*stretching*” do Si-H_n, entre 2000 e 2200 cm^{-1} , considerando as hipóteses (1) e (2), normalizadas pelo conteúdo de silício nas amostras, (1-x).

As barras de erro foram estimadas das diferenças encontradas em vários procedimentos de ajuste (*fittings*) das curvas experimentais considerados satisfatórios por critérios visuais.

Independentemente de se fazer uma análise quantitativa a respeito das ligações Si-H_n, ou considerar a matriz adequada a cada amostra, a Figura 5.7 mostra que há uma saturação na concentração de ligações Si-H_n, para ambos os fluxos de silano, e que existe um aumento nesta concentração para amostras crescidas fora do regime de “*starving plasma*”.

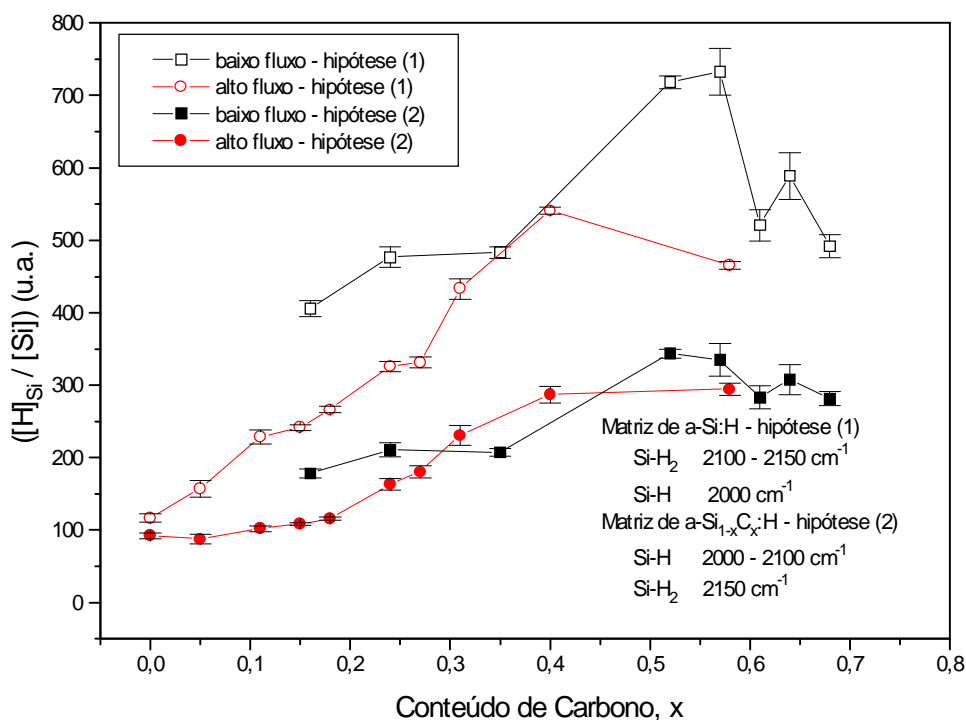


Fig. 5.7 - Quantidade de ligações Si-H_n para as séries de alto e baixo fluxo, dividida pelo conteúdo de silício, 1-x, para as hipóteses (1) e (2).

Um resultado importante deste trabalho é a confirmação, com um número maior de amostras analisadas, de dados anteriores¹⁷ sobre a eficiência de incorporação de carbono em filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$. Amostras depositadas no regime de "starving plasma" atingem valores de x da ordem de 0,7. Este resultado está em contradição com a hipótese de outros autores³⁷, de que os átomos de carbono devem se incorporar no filme principalmente sob a forma de grupos metil, e o conteúdo de carbono na fase sólida não deve ultrapassar 0,5. Os ajustes dos picos de absorção relacionados às ligações C-H_n mostraram um aumento na densidade de ligações C-H₂ e C-H₃ em função do conteúdo de carbono, sendo que para valores de x maiores que 0,5 é muito maior a densidade de ligações C-H₂ nas amostras crescidas em regime de "starving plasma". A Figura 5.8 mostra exemplos típicos de simulação, onde o pico em 2950 cm^{-1} está

relacionado às ligações C-H₃ e em 2850 cm⁻¹ às ligações C-H₂. Existem discordâncias na literatura quanto à interpretação do pico em 2890 cm⁻¹. Os trabalhos relacionam picos nesta região aos modos vibracionais de “*stretching*” do C-H ou C-H₂³⁸⁻⁴⁰. Esta atribuição é consistente com os nossos resultados, pois a taxa de crescimento da área abaixo deste pico aumenta para valores de x acima de 0,5. O mesmo não acontece com o pico em 2950 cm⁻¹, indicando que esta vibração não está correlacionada a nenhum modo “*stretching*” do C-H₃.

A Figura 5.9 mostra a área dos picos relacionados aos modos vibracionais de “*stretching*” da ligação C-H₂ (simétrico) e C-H₃ (assimétrico), em 2850 cm⁻¹ e 2950 cm⁻¹ respectivamente, para as séries de alto e baixo fluxo de silano.

Na Figura 5.10 estão representados ajustes típicos para a região de 700 cm⁻¹, onde o pico em 770 cm⁻¹ é o modo vibracional de “*stretching*” do Si-C, e o pico em 630 cm⁻¹ está relacionado ao modo vibracional de “*wagging*” do Si-H_n.

As áreas dos picos dos modos vibracionais de “*stretching*” das ligações Si-C e “*wagging*” das ligações Si-H_n para ambas as séries, divididas pelo conteúdo de silício, 1-x, são mostradas na Figura 5.11. Vemos claramente que o máximo de ligações Si-C é obtido para x aproximadamente igual a 0,55. O comportamento das ligações Si-C é análogo ao obtido para as ligações Si-H_n (Figura 5.7) em amostras depositadas no regime de “*starving plasma*”. A Figura 5.11 mostra também que neste regime as vibrações do modo “*wagging*” do Si-H_n não apresentam variações em função da concentração de carbono, mas aumentam proporcionalmente com o aumento de x em amostras fora do regime de “*starving plasma*”.

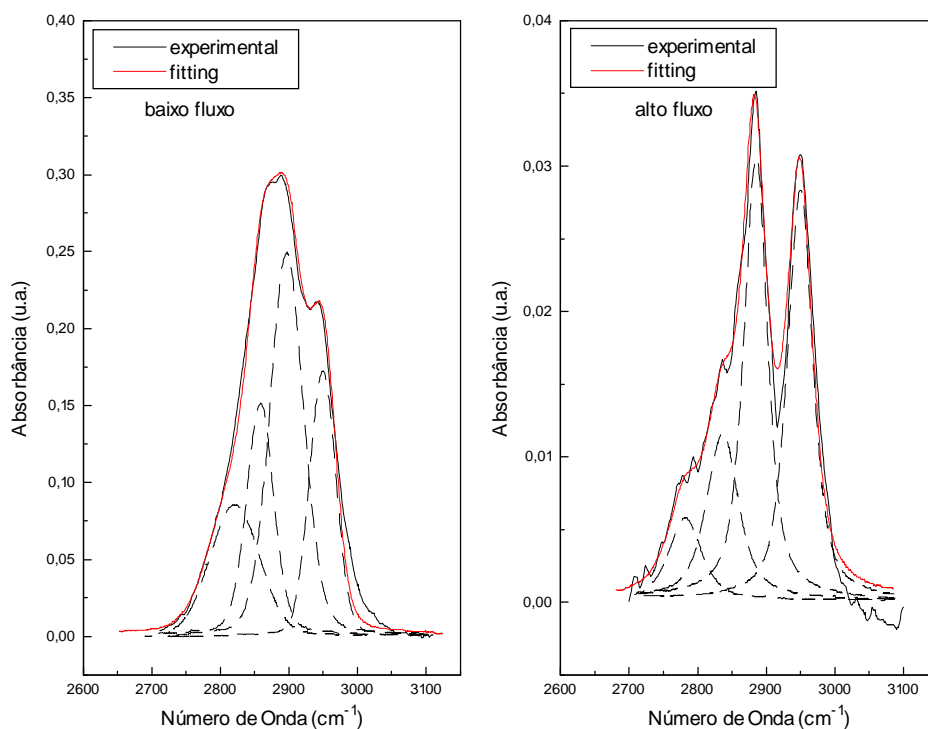


Figura 5.8 - Ajuste típico para a região de 3000 cm⁻¹ para as séries de baixo e alto fluxo.

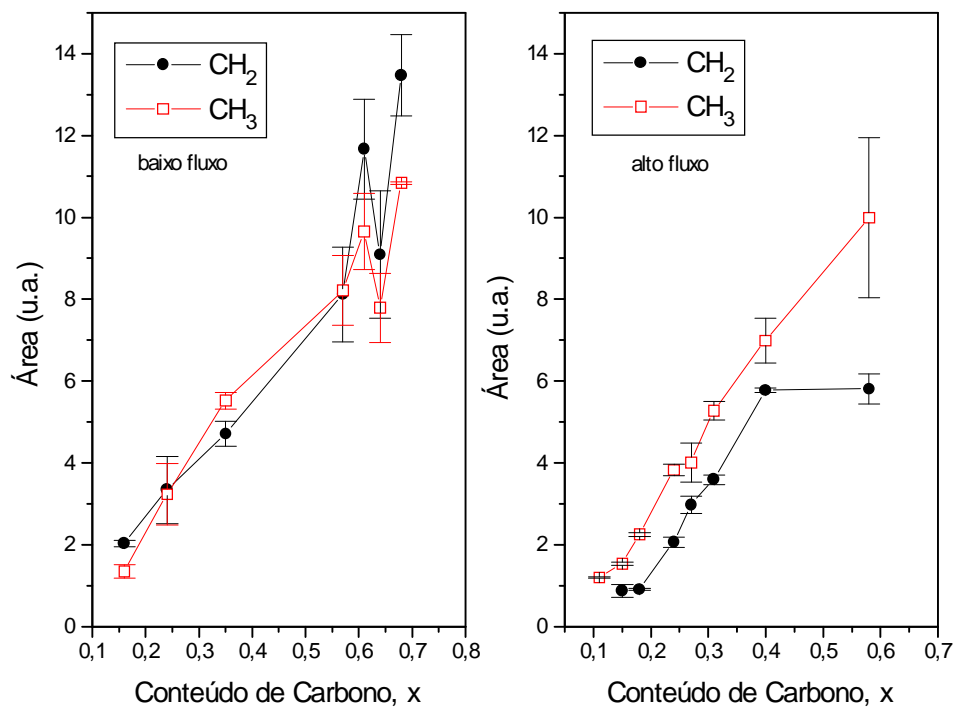


Fig. 5.9 - Área dos picos devida aos modos vibracionais de “stretching” das ligações C-H₂ e C-H₃, para as séries de alto e baixo fluxo.

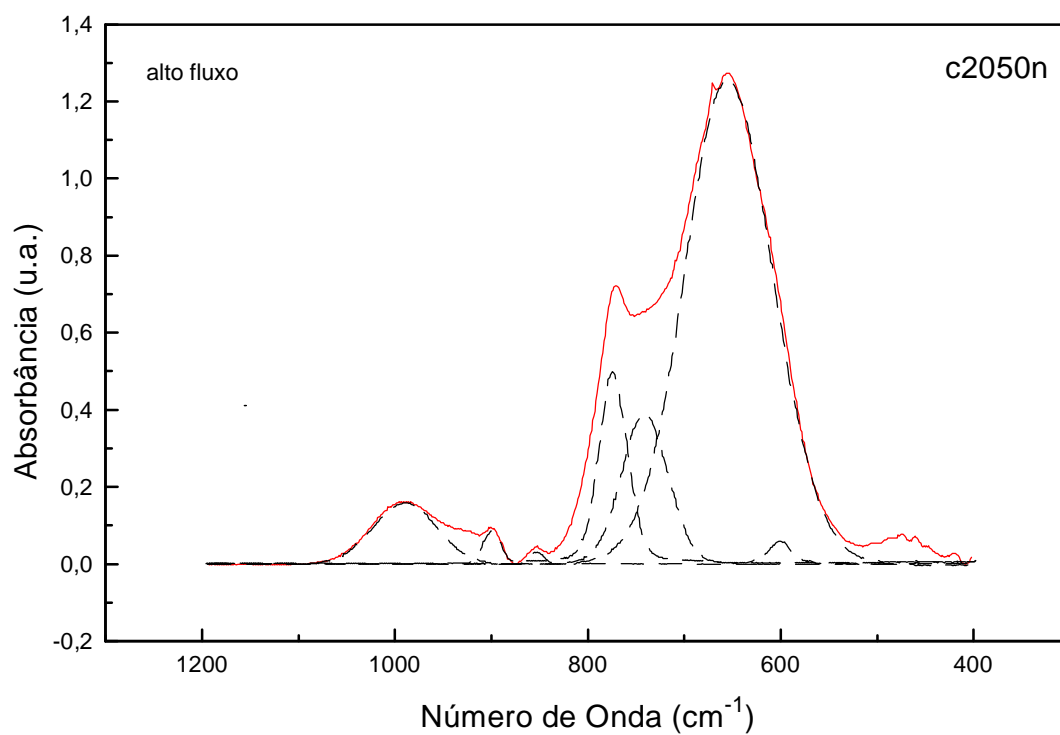
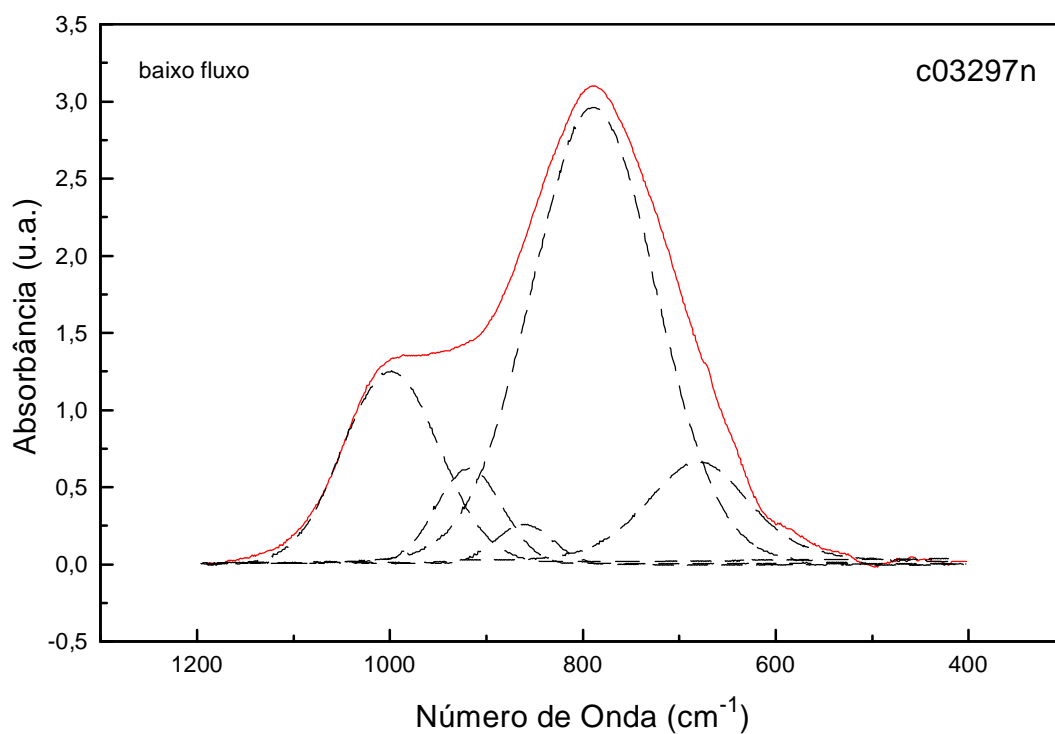


Fig. 5.10 - Ajuste típico para a região de 700 cm^{-1} para as séries de baixo e alto fluxo.

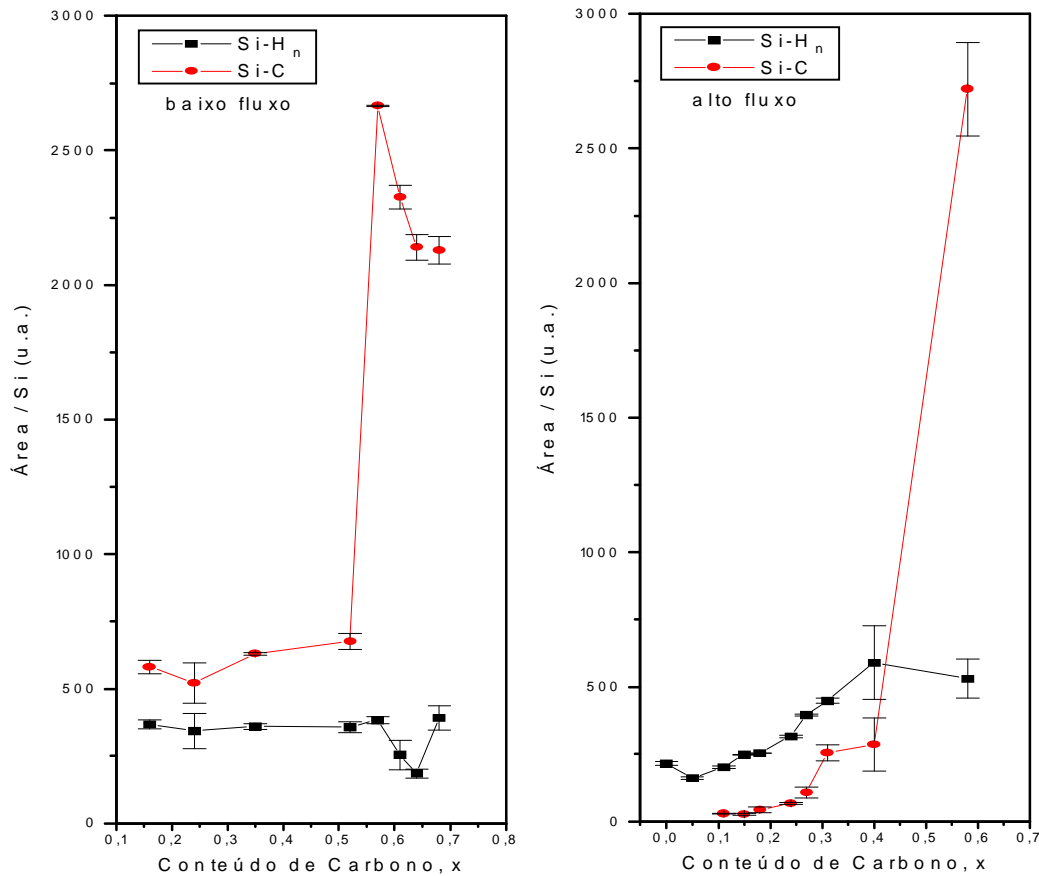


Fig. 5.11 - Área dos picos dos modos vibracionais de “*stretching*” das ligações Si-C e “*wagging*” das ligações Si-H_n, para as séries de alto e baixo fluxo, dividida pelo conteúdo de silício, 1-x.

Na Figura 5.12 é apresentada a razão número de átomos de hidrogênio por número de átomos de carbono, [H]/[C], obtida dos dados de RBS e FRS. Esta razão é próxima a 4 em amostras ricas em Si, e decresce para 2 em filmes ricos em carbono.

Estes resultados indicam que a hipótese da incorporação de carbono nos filmes através de grupos metil é plausível apenas para amostras com baixo conteúdo de carbono, onde a razão [H]/[C] é de aproximadamente 4, mas menos provável para amostras com $x > 0,5$, uma

vez que as medidas de FTIR mostraram uma maior proporção de radicais C-H₂, paralelamente a uma razão [H]/[C] da ordem de 2.

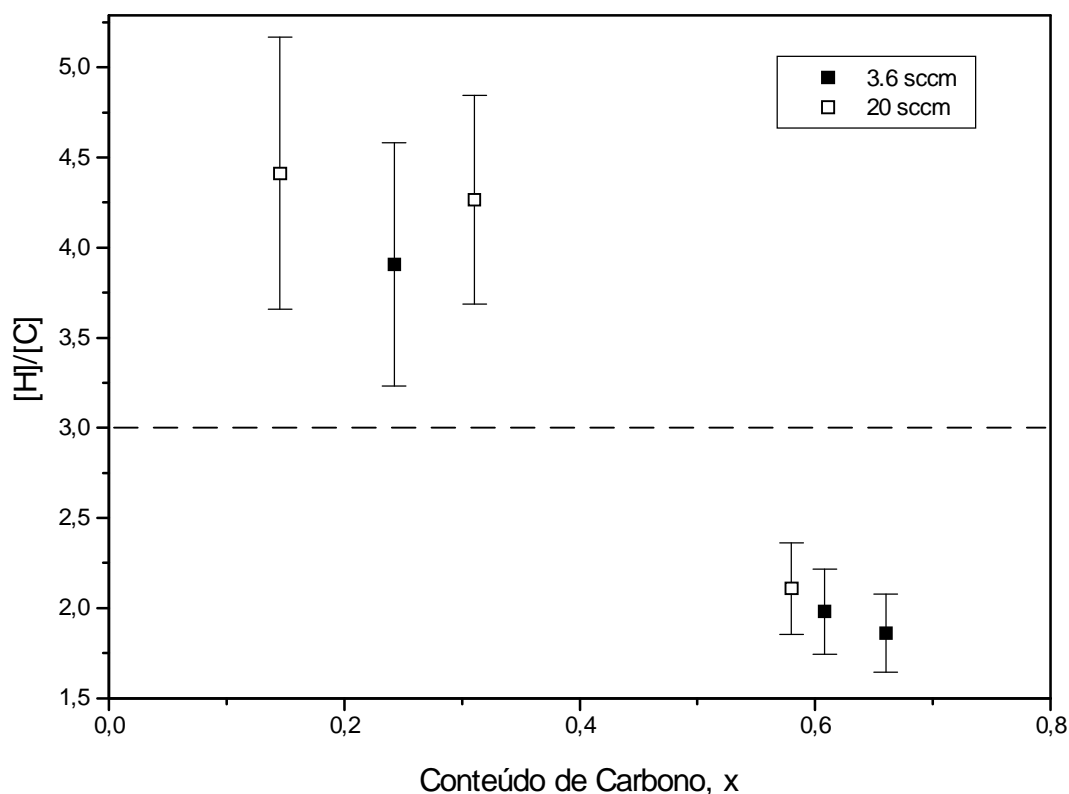


Figura 5.12 - Razão [H]/[C] em função do conteúdo de carbono, x.

V.2 - Análise das Propriedades Morfológicas

Existe uma variação contínua da inclinação dos gráficos de Guinier^{28,30} das intensidades espalhadas pelos filmes na região onde $qR_g < 1$ (R_g é o raio de giro), sendo esta uma característica de sistema polidisperso. Tendo em vista este resultado, dados de SAXS foram analisados com o programa GNOM³³, modelando-se a função distribuição de tamanho de partícula, $D(R)$, para poros esféricos de raio R .

A fração relativa de poros (η) foi calculada a partir dos dados experimentais, utilizando as expressões $\eta \propto \frac{1}{\Delta\rho^2} \int I(q)q^2 dq$ e $\eta \propto \frac{1}{\Delta\rho^2} \int I(q)q dq$ para, respectivamente, medidas com fonte de radiação síncrotron e fonte de raios X convencional. Os valores de $\Delta\rho$ foram estimados a partir dos resultados de concentração atômica obtidos por RBS e FRS, assumindo como nula a densidade eletrônica dos poros ($\rho_{\text{poro}} = 0$).

Os dados obtidos com luz síncrotron, em geometria de foco ponto, são exibidos na Figura 5.13 para as amostras especificadas na Tabela II.3. Os dados obtidos com fonte de raios X convencional em geometria de foco linha foram tratados pelo programa GNOM utilizando duas correções diferentes:

1. correções geométricas calculadas com as dimensões do feixe;
2. correções calculadas utilizando a aproximação de fenda infinita, ou seja, dividindo a intensidade espalhada $I(q)$ por q e realizando o tratamento de dados considerando foco ponto.

As Figuras 5.14 e 5.15 mostram, respectivamente, os resultados obtidos com ambos os tratamentos de dados. A concordância entre os dois métodos é evidente, mostrando que, em nosso arranjo experimental com fonte de raios X convencional, considerar o feixe de altura infinita é uma boa aproximação. Os cálculos de $D(R)$ foram realizados com a condição de que $D(R) = 0$ nos extremos ($R = 0$ e $R = R_{\text{max}}$).

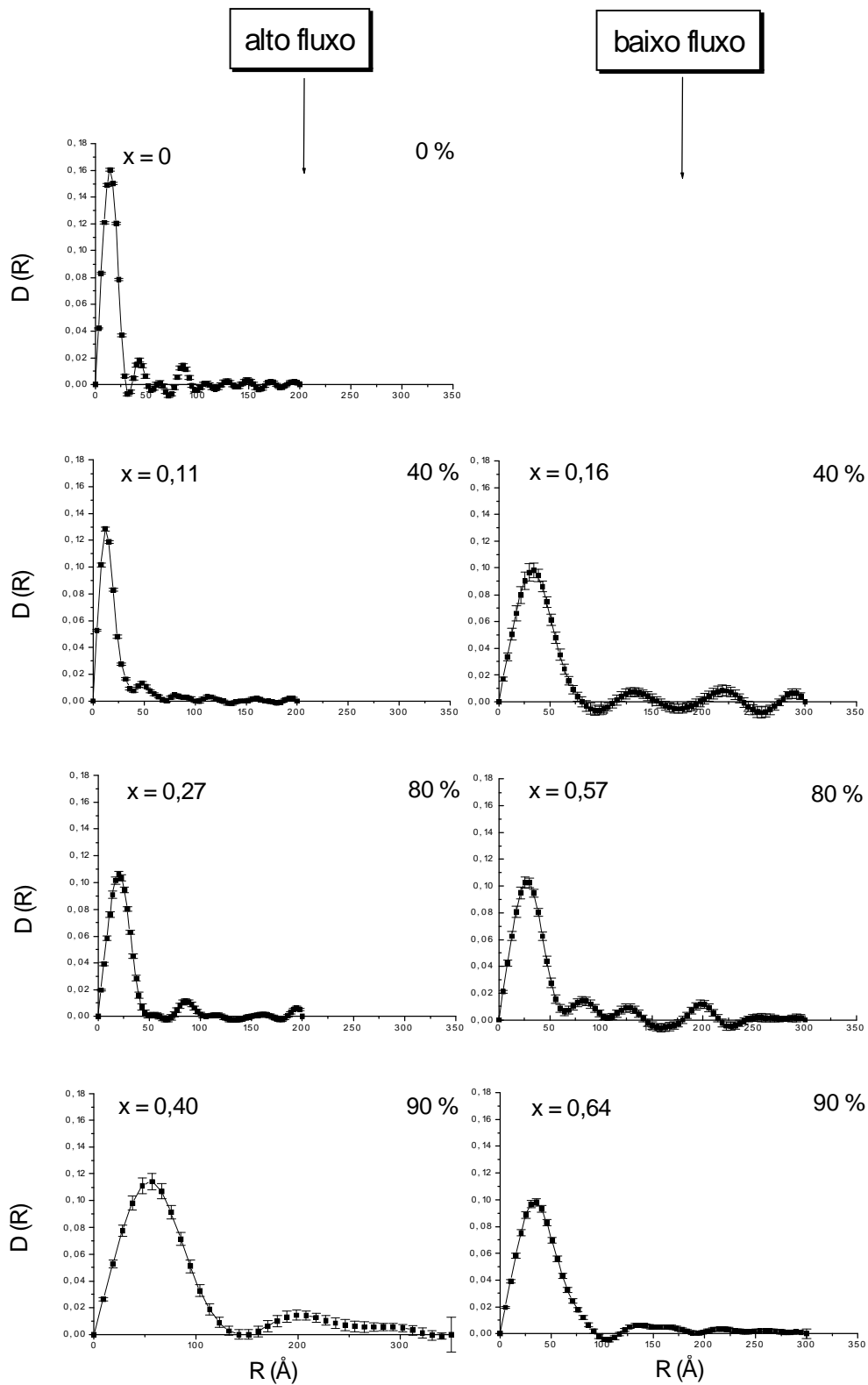


Figura 5.13 - Funções $D(R)$ obtidas dos dados de luz síncrotron.

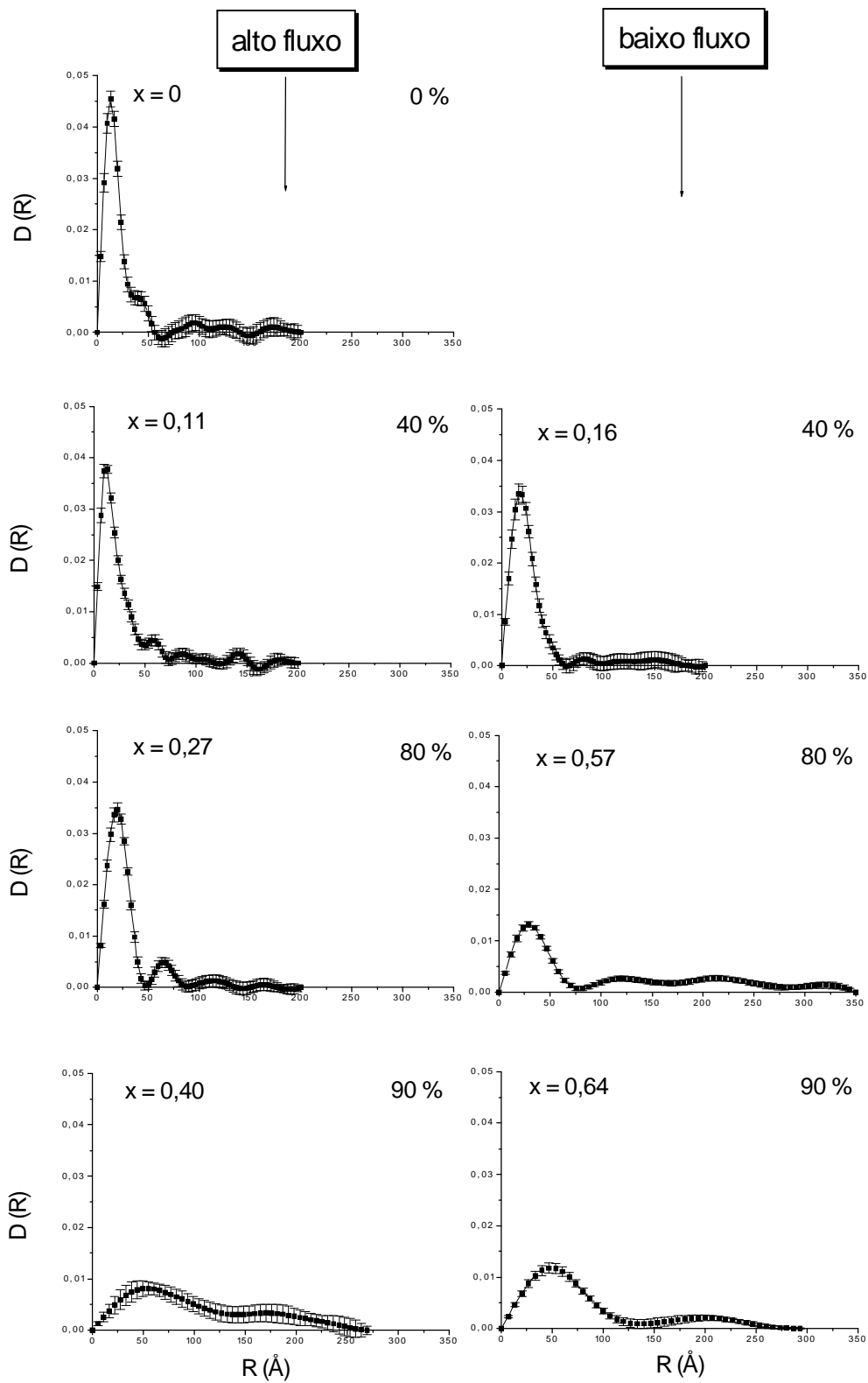


Figura 5.14 - Funções $D(R)$ obtidas dos dados de fonte convencional, com correções devidas à altura do feixe.

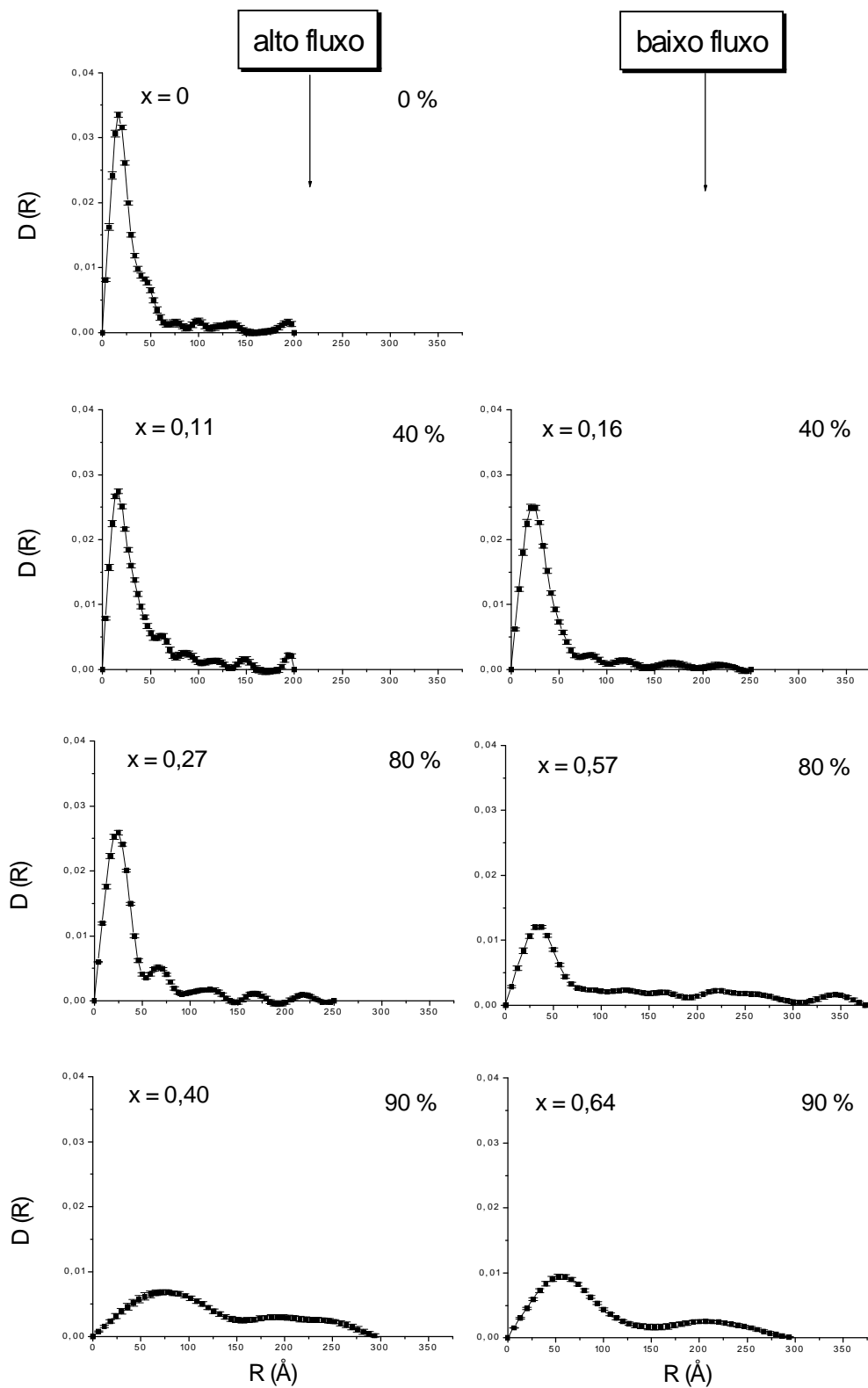


Figura 5.15 - Funções $D(R)$ obtidas dos dados de fonte convencional, utilizando a aproximação de feixe de altura infinita.

No caso de nossos dados experimentais, como $q_{max} \sim 0,3 \text{ \AA}^{-1}$, apenas valores de $R > 10 \text{ \AA}$ foram considerados. As funções $D(R)$ obtidas a partir dos dados de ambas as fontes de luz deram resultados muito semelhantes. O uso de fontes de raios X disponíveis em laboratórios convencionais para a análise de sistemas com pouca intensidade de espalhamento é possível, desde que se utilize longos períodos de tempo para a coleta dos dados. O uso de radiação síncrotron é recomendado, pois além de eliminar experimentos de longa duração, onde precauções com a estabilidade do *setup* experimental devem ser consideradas, simplifica-se o procedimento de tratamento de dados com o programa GNOM.

As funções distribuições de tamanho mostraram que o aumento no conteúdo de carbono acarreta alargamento da função $D(R)$ para tamanhos de poros maiores, além de um aumento no valor de R_{max} . Estes resultados indicam que a função distribuição de poros depende do conteúdo de carbono, independentemente do fluxo de silano. Nota-se ainda que o número de pequenas partículas, com boa precisão para raios maiores que 10 \AA , é maior particularmente para amostras com baixo conteúdo de carbono.

A Figura 5.16 ilustra a fração relativa de poros, η ($\eta \propto Q/(\Delta\rho)^2$, onde Q é o invariante dado pela equação 4.45), para amostras depositadas com diferentes fluxos de silano, como função do conteúdo de carbono no filme, x . A fração relativa de poros não é simplesmente uma função crescente de x . Este resultado concorda com dados anteriores¹⁷ a respeito da morfologia das ligas de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ depositadas nas condições de “*starving plasma*”. A fração em volume de poros apresenta um máximo, como mostrado na Figura 5.16.

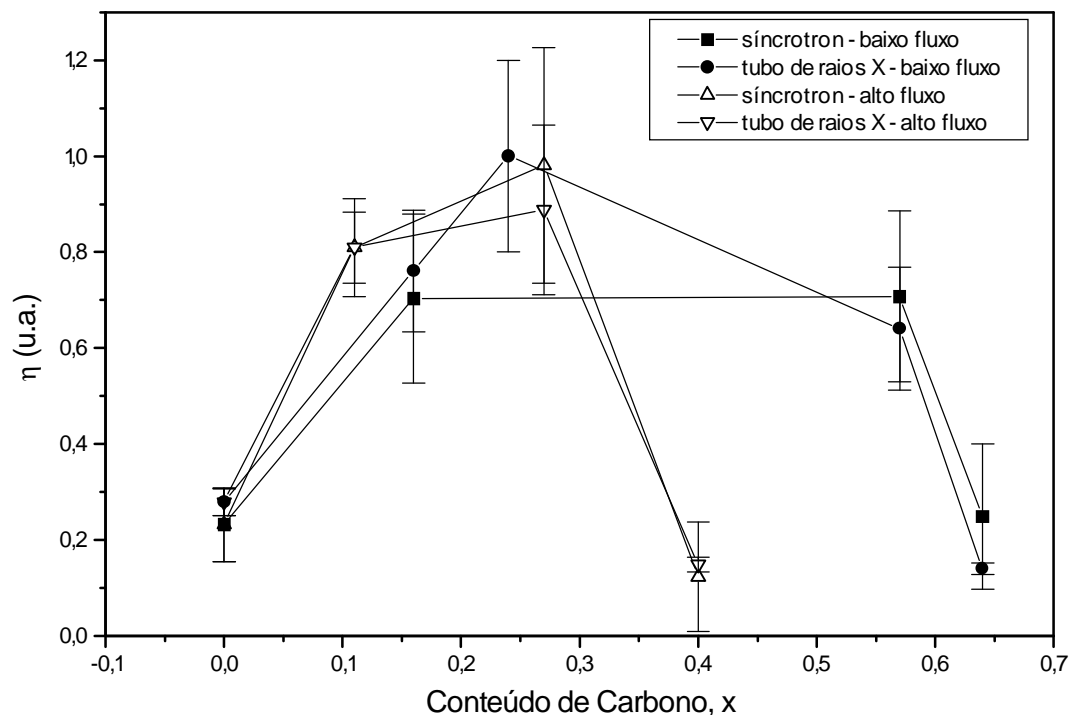


Fig. 5.16 - Densidade relativa de poros em função do conteúdo de carbono. A normalização foi feita tomando em conta o maior valor do invariante como sendo igual a 1.

Esta figura revela que a densidade de poros não é uma função crescente do conteúdo de carbono, como comumente se encontra mencionado em trabalhos de outros autores^{14,15}. Na situação de “*starving plasma*” é possível incorporar um conteúdo de carbono $x > 0,5$, sem aumentar a densidade relativa de poros.

Capítulo VI - Conclusões

As propriedades ópticas, morfológicas e composicionais de ligas de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ desejáveis em certos tipos de dispositivos (alto *gap* óptico, alta resistividade elétrica, homogeneidade física e química) podem ser optimizadas em filmes finos depositados por PECVD no regime de baixa densidade de potência em condições especiais conhecidas como regime de “plasma faminto por silano” (“*silane starving plasma*” ou simplesmente “*starving plasma*”).

No que diz respeito às propriedades ópticas dos filmes estudados neste trabalho, verificou-se que o *gap* óptico aumenta com o aumento do conteúdo de carbono na fase sólida. Filmes crescidos em regime de “*starving plasma*” atingem valores de $E_{04} > 2,5$ eV, resultado concordante com dados anteriormente obtidos^{8,17,19}.

As características morfológicas dos filmes analisados, obtidas dos experimentos de SAXS, mostraram que: o aumento na concentração de carbono na fase sólida implica numa maior dispersão na função distribuição de tamanho de poros, que aumenta para valores acima de 10 nm. A densidade relativa de poros é menor em filmes crescidos com maior concentração de metano no sistema. A densidade de pequenos poros (< 3 nm) domina a função distribuição de tamanhos para todas as amostras analisadas e é maior em filmes com baixo conteúdo de carbono. A densidade relativa de poros não é proporcional ao conteúdo de carbono, mas apresenta um máximo. Os resultados deste trabalho concordam com resultados anteriores^{17,19}, que mostravam a presença de poros maiores em filmes com maior conteúdo de carbono e um máximo na densidade relativa de poros. Entretanto, o tratamento dos dados de SAXS obtidos anteriormente não contemplava uma análise da distribuição de tamanho de

poros e nem os dados obtidos possuíam resolução suficiente para determinar a presença de poros maiores (pequenos valores do vetor de espalhamento). Portanto, os resultados desta dissertação constituem-se numa contribuição relevante para uma melhor caracterização morfológica destes filmes.

Este trabalho também confirma resultados anteriores, os quais mostravam que o regime de “*starving plasma*” modifica a forma de incorporação do carbono na fase sólida^{8,12}. Nos trabalhos anteriores a estequiometria dos filmes foi determinada por espectroscopia de elétrons Auger (AES), cujo erro no valor absoluto das concentrações atômicas pode atingir valores de até 20%. Além disso, esta técnica não permite a determinação da concentração de hidrogênio. Nestes trabalhos não foi observada uma variação significativa no conteúdo de carbono dos filmes como função do fluxo de silano^{12,17,19}. Por outro lado, no presente trabalho verificamos que o conteúdo de carbono na fase sólida também depende do fluxo de silano, sendo que este conteúdo é maior em filmes crescidos no regime de “*starving plasma*”. Estes resultados mais recentes foram obtidos de medidas mais precisas (erro < 5%) de concentração, utilizando as técnicas de RBS e FRS. Em particular, das medidas de FRS determinou-se a concentração de hidrogênio nos filmes. O conteúdo de hidrogênio aumenta com a incorporação de carbono até um limite de aproximadamente 50 at.%. A incorporação de hidrogênio nos filmes ocorre através de ligações com C e Si, sendo que a quantidade de ligações Si-H_n satura para altos conteúdos de carbono, independentemente do regime de alto ou baixo fluxo de silano. A razão [Si-H_n]/[Si] aumenta com o aumento do conteúdo de carbono em amostras crescidas fora do regime de “*starving plasma*”. Os filmes depositados em regime de “*starving plasma*” atingem concentrações de carbono da ordem de 0,7 e as

principais ligações do carbono não são do tipo C-H₃, mas C-H₂, C-H e Si-C. A razão [H]/[C] decresce quando o conteúdo de carbono aumenta, sendo menor para amostras crescidas na condição de “*starving plasma*”. Esta razão poder ser relacionada à concentração de CH₃ nos filmes. A quantidade relativa destes radicais, que são comumente ligados à formação de poros^{14,15}, é menor em filmes com $x > 0,5$, em concordância com os resultados de SAXS, que mostraram uma menor densidade relativa de poros nas amostras de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ com alto conteúdo de carbono, crescidas no regime de “*starving plasma*”. A compatibilidade entre os dados de RBS e FTIR indica que esta última técnica pode ser utilizada para avaliar a estequiometria do material através da análise do pico de absorção do modo vibracional de “*stretching*” da ligação Si-C.

Esta dissertação permitiu uma melhor compreensão das propriedades do material de interesse neste trabalho, mas ainda existem outras questões que poderão ser abordadas em trabalhos futuros. Neste sentido, seria muito importante realizar medidas de SAXS em escala absoluta³¹ e obter a densidade de massa dos filmes, visando a determinação quantitativa da densidade de poros. Outra possibilidade de trabalho envolve a modelagem da matriz de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, com o respectivo cálculo da estrutura de bandas e propriedades ópticas associadas¹⁸. Ainda no que se refere a trabalhos futuros, vale a pena mencionar que resultados mais recentes de FTIR, obtidos por Carlos Alberto Villacorta Cardoso no LME/Poli/USP, mostraram que é possível crescer filmes de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ nos quais a concentração de ligações C-H_n é muito baixa. Este fato já é interessante por si só, pois indica que estes filmes contêm uma baixa concentração de hidrogênio, que se mostrou estar preferencialmente ligado a átomos de Si. Além disso, estes resultados podem indicar a existência de uma provável ordem estrutural de médio alcance, decorrente do aumento

na concentração de ligações Si-C¹², ou seja, a possibilidade de obter nanocristais de carbeto de silício num processo de deposição a baixa temperatura.

Bibliografia

1. J. Tauc, R. Grigorovici e A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* **15**, 627 (1966).
2. A. Madan e M.P. Shaw, *Physics and Applications of Amorphous Semiconductors*, Academic Press, 1988, p. 149.
3. D.A. Anderson e W.E. Spear, *Philos. Mag. B* **35**, 1 (1977).
4. J. Bullo e M.P. Schmidt, *Phys. Stat. Sol. (b)* **143**, 345 (1987).
5. P.G. Le Comber, *J. Non-Cryst. Solids* **115**, 1 (1989).
6. *Philos. Mag. B* **60**, 3, 11, 23, 35 (1989).
7. D.E. Carlson, *IEEE Trans. Electron. Dev.* **36**, 2775 (1989).
8. I. Pereyra e M.N.P. Carreño, *J. Non-Cryst. Solids* **201**, 110 (1996).
9. K. Mui, D.K. Basa e F.W. Smith, *Phys. Rev. B* **35**, 8089 (1987).
10. R.S. Sussmann e R. Ogden, *Philos. Mag. B* **44**, 137 (1981).
11. R.K. Onmori, I. Pereyra, C. Sasaki e M.N.P. Carreño, em *Proceedings of the 9th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, editado por W. Palz, G. T. Wrixon and P. Helm, Kluwer, 1989, p. 33.
12. V. Mastelaro, A.M. Flank, M.C.A. Fantini, D.R.S. Bittencourt, M.N.P. Carreño e I. Pereyra, *J. Appl. Phys.* **79**, 1324 (1996).
13. I. Solomon, M.P. Schmidt e H. Tran-Quoc, *Phys. Rev. B* **38**, 9895 (1988).
14. A.H. Mahan, D.L. Williamson, B.P. Nelson e R.S. Crandall, *Solar Cells* **27**, 465 (1989).
15. D.L. Williamson, A.H. Mahan, B.P. Nelson e R.S. Crandall, *Appl. Phys. Lett.* **55** (8), 783 (1989).
16. R.J. Prado, M.H. Tabacniks, D.R.S. Bittencourt, M.C.A. Fantini, M.N.P. Carreño e I. Pereyra, *J. Appl. Cryst.* (1997). In press.

17. M.N.P. Carreño, I. Pereyra, M.C.A. Fantini, H. Takahashi e R. Landers, *J. Appl. Phys.* **75**, 538 (1994).
18. J. Robertson, *Phil. Mag. B* **66**, 615 (1992).
19. M.N.P. Carreño, *Filmes de Carbetto de Silício de Alto Gap Óptico Obtidos Pela Técnica de PECVD*, Tese de Doutorado, Escola Politécnica da USP, 1994.
20. M.H. Cohen, H. Fritzsche and S.R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1065 (1969).
21. M.H. Cohen, *J. Non-Cryst. Solids* **4**, 391 (1970).
22. M. Hirose, Glow Discharge, em *Semiconductors and Semimetals*, vol. 21-A, Academic Press, 1984, editado por J.I. Pankove.
23. O.A. Weinreich e A. Ribner, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 1090 (1968).
24. N.B. Colthup, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2^a ed, Academic Press, 1975.
25. R.T. Conley, *Infrared Spectroscopy*, Allyn and Bacon, 1966.
26. P.J. Zanzucchi, The Vibrational Spectra of a-Si:H, em *Semiconductors and Semimetals*, vol. 21-B, Academic Press, 1984, editado por J.I. Pankove.
27. B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover, 1990.
28. A. Guinier, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Dover, 1994, Cap. 10.
29. L.A. Feigin e D.I. Svergun, *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray Scattering*, Plenum Press, 1987.
30. A. Guinier e G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley and Sons, 1955.
31. G. Kellerman, *Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Instrumentação para Determinação de Intensidade de SAXS em*

Escala Absoluta, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da USP, 1996.

32. O. Glatter, J. Appl. Cryst. **10**, 415 (1977).
33. D.I. Svergun, J. Appl. Cryst. **25**, 495 (1992).
34. M. Mulato e I. Chambouleyron, J. Appl. Cryst. **29**, 29 (1996).
35. A.A. Langford, M.L. Fleet, B.P. Nelson, W.A. Lanford e N. Maley, Phys. Rev. B **45** (23), 13367 (1992).
36. E. Gat, M.A. El Khakani, M. Chaker, A. Jean et al., J. Mater. Res. **9**, 2478 (1992).
37. I. Solomon e R. Tessler, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **336**, 505 (1994).
38. M. Tanaka, Y. Iwata et al., Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B **45**, 223 (1990).
39. B. Dischler, A. Bubenzer and P Koidl, Solid State Comm **48** (2), 105 (1983).
40. A. Grill and V. Patel, Appl. Phys. Lett. **60** (17), 2089 (1992).

Trabalhos Decorrentes da Presente Dissertação

- R.J. Prado, D.R.S. Bittencourt, M.H. Tabacniks, M.C.A. Fantini, M.N.P. Carreño and I. Pereyra, “Distribution of pores in $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ thin films”, na *X International Conference on Small-Angle Scattering*, de 21 a 25 julho de 1996, Campinas, SP, Brasil.
- R.J. Prado, D.R.S. Bittencourt, M.H. Tabacniks, M.C.A. Fantini, M.N.P. Carreño and I. Pereyra, “Distribuição de Poros em $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ obtido por PECVD”, no *XIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, de 2 a 6 de setembro de 1996, Águas de Lindóia, SP, Brasil.
- I. Pereyra, M.N.P. Carreño, M.H. Tabacniks, R.J.Prado and M.C.A. Fantini, “The Carbon Incorporation in PECVD $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ in the Low Power Density Regime”, no *8th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics*, de 2 a 7 de fevereiro de 1997, Águas de Lindóia, SP, Brasil.
- R.J. Prado, D.R.S. Bittencourt, M.H. Tabacniks, M.C.A. Fantini, M.N.P. Carreño and I. Pereyra, “Distribution of pores in $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ thin films”, *J. Appl. Cryst.*, 1997, no prelo. (*em anexo*)
- I. Pereyra, M.N.P. Carreño, M.H. Tabacniks, R.J.Prado and M.C.A. Fantini, “The Carbon Incorporation in PECVD $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ in the Low Power Density Regime”, submetido ao *Brazilian Journal of Physics*, 1997. (*em anexo*)

Distribution of pores in $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ thin films

By R. J. Prado, D. R. S. Bittencourt, M. H. Tabacniks, M. C. A. Fantini

Instituto de Física, DFA, USP, Caixa Postal 66318, 05389-970, São Paulo, S.P.,

Brazil

M. N. P. Carreño and I. Pereyra

Escola Politécnica, DEE, USP, Caixa Postal 8174, 05508-970, São Paulo, S.P., Brazil

Abstract

The aim of this paper is to compare the optical, compositional and morphological properties of $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ films deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) using different mixtures of silane (SiH_4) and methane (CH_4), under minimum attainable deposition pressure. Films deposited at lower silane flow present higher carbon content and larger optical gap. The morphology of the films was investigated by small angle x-ray scattering (SAXS), using two different light sources: i) conventional tube and ii) synchrotron radiation. The analysis of the data from both experiments was performed in order to determine a size distribution for spherical pores. The results obtained with both light sources are consistent: the increase in the CH_4 concentration implies in broader size distribution functions, with an increase of the pore's size up to 10 nm. Larger pores are found in films deposited at lower silane flow. For all samples the density of the smaller pores dominates the size distribution. The relative microvoid density is not proportional to the carbon concentration, but presents a maximum, which depends on the silane flow.

1. Introduction

Thin films based on hydrogenated amorphous silicon and its alloys are used in several opto-electronic devices (Madan & Shaw, 1988; LeComber, 1989). The growth of a-Si_{1-x}C_x:H thin films with very low conductivity ($< 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) and high optical gap (higher than ~ 3 eV) is particularly important for thin film transistor (TFT) technology based on amorphous materials (Madan & Shaw, 1988). It is well known that the increase in optical gap is limited by the formation of graphite-like carbon clusters, which provoke a decrease in the optical gap (Sussmann & Ogden, 1981; Bullot & Schmidt, 1987; Mui, Basa & Smith, 1987). Furthermore, hydrogenated amorphous silicon and its alloys, grown as thin films by different methods, present pores in the nanometer size range (Bullot & Schmidt, 1987; Mahan, Williamson, Nelson & Crandall, 1989). In earlier works (Onmori, Pereyra, Sasaki & Carreño, 1989; Carreño, Pereyra, Fantini, Takahashi & Landers, 1994; Mastelaro *et al.*, 1995) we reported the growth of a-Si_{1-x}C_x:H thin films having optical gap as high as ~ 4 eV, resistivity higher than $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$, carbon content up to 70 at. %, with relatively smaller microvoid's concentration, being chemically and structurally similar to crystalline SiC. This unusual material is obtained due to very special deposition conditions, known as “starving” plasma, that is a combination of low silane flow, high CH₄ partial pressure and low rf power density (Solomon, Schmidt & Tran-Quoc, 1988; Carreño & Pereyra, 1996).

2. Experimental

The a-Si_{1-x}C_xH samples were deposited with methane concentrations of 40, 80 and 90% using low silane flow and high silane flow, as shown in Table 1. The gaseous concentrations were adjusted with mass flow controllers. The substrate temperature was kept constant at 300 °C and the rf power density was maintained at 50 mW.cm⁻².

The films were simultaneously deposited on different substrates to perform the optical, compositional and morphological characterizations. The thickness of the samples was measured with an Alpha-step profile meter. Spectrophotometric measurements were performed with a Varian Cary-2315 spectrometer to determine the optical gap (Bullot & Schmidt, 1987) of the films deposited on glass substrates.

The atomic concentrations of Si, C, and O contamination were determined in films deposited on carbon slides covered with a 60 nm Mo film, by Rutherford back scattering (RBS), using a 2.3 MeV He⁺ beam, with scattering angle of 170°. Elastic Recoil Spectrometry, ERS, was used for H analysis with a target tilt angle of 75° and 30° detection angle. A 7 µm thick Al absorber was adapted to filter the recoiled H from the scattered He beam. Both analyses were done at the IBM-Almaden Research Center, San Jose, California, using a 3UH NEC Pelletron Accelerator.

The SAXS experiments were performed on films deposited on Kapton, stacked in a pack of ten foils in order to increase total thickness. The scattered intensity of the Kapton itself was used to remove the parasitic scattering. Transmission geometry measurements were performed in two different light sources: i) conventional copper tube ($\lambda=0.1542$ nm) and ii) synchrotron radiation ($\lambda=0.1378$ nm) at beam line D22 in LURE, Orsay, France.

The experiments with conventional copper tube were done with 1.2 kW power (40 kV and 30 mA), line focus geometry, using a Kratky camera and a linear position sensitive detector (PSD). The acquisition time varied from 50 to 86 hours, such that a

minimum of 1000 counts per channel was achieved. The maximum value for the modulus of the scattering vector, q , was 0.27 \AA^{-1} ; where $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, λ is the X-ray wavelength and 2θ is the scattering angle. Measurements at larger q values, up to 0.8 \AA^{-1} , were also performed in order to check for scattering of smaller voids. In this case, background and the sample's scattering intensity were equal for $q \geq 0.3 \text{ \AA}^{-1}$.

The experiments with synchrotron radiation were completed with point focus, PSD detection, acquisition time of 10 minutes and a maximum q value of 0.23 \AA^{-1} .

The data obtained with synchrotron radiation were normalized by the measured sample's transmittance, while the data collected with the conventional tube were corrected, supposing that the scattering intensities vanish for larger q 's. It is important to point out that both data reduction methods gave similar results. Figure 1 (a) and (b) shows the raw data of both light sources, obtained for the a-Si:H reference sample and, for the sake of comparison, the Kapton substrate.

3. Results

Figure 2 (a) and (b) shows, for both SiH_4 flows, the RBS and ERS results, which give the stoichiometry (Si, C, H and O) of the a- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ samples as a function of the CH_4 concentration during the film's deposition process. Considering only the Si and C amounts, Figure 3 presents the carbon incorporation (x) versus the CH_4 concentration.

Figure 4 shows the optical gap obtained for the samples specified in Table 1, including other samples deposited at the same silane flows.

The Guinier plots (Guinier & Fournet, 1955) of the scattering intensities of the film showed a set of straight lines in the $qR_g < 1$ region (R_g is the gyration radius), characteristic of a polydisperse system. Therefore, the SAXS data were analyzed with

the computer program GNOM (Svergun, 1992), modeling the particle size distribution function, $D(R)$, of spherical pores of radius R . In order to accomplish the correction of the measured data, a series of tests were performed with the computer program GNOM. In this case, a QBASIC computer routine was created, which generates theoretical scattering curves due to a given size distribution function of spherical particles, as shown in Figure 5. The tests were organized in two steps:

- Generation of a theoretical scattering-particle-size distribution, $D(R)$, with different number of points, followed by the calculation of the scattering intensity, which is analyzed by GNOM, in order to determine the ideal number of points in $D(R)$ and $N(R)=D(R)/V$.
- Chosen the ideal $D(R)$ or $N(R)$, scattering intensity plots are calculated for different maximum values of q (q_{max}).

Another check was performed, which simulates the experimental data from calculations obtained with GNOM, involving the particle-size distribution function up to different maximum values of R (R_{max}), convoluted with the experimental geometry. The results, in this case, showed that the whole $D(R)$ has to be considered in order to obtain a complete coincidence between experimental data and the GNOM scattering intensities.

The data collected with synchrotron light, in point focus geometry, are depicted in Figure 6 for the set of samples specified in Table 1. The data obtained with the conventional x-ray source were corrected using the computer program GNOM for the line focus geometry, using two different approaches: (i) calculating the correction for the measured height of the slit at the detector position and (ii) supposing the infinite slit approximation, dividing the scattering intensity $I(q)$ by q , followed by data treatment as point focus. Figure 7 and 8 show, respectively, the results obtained with

both data treatments. The agreement between the two data reduction methods is remarkable, showing that, in our experimental conventional x-ray source set-up, the infinite beam height is a good approximation.

The relative microvoid volume fraction (η) was calculated for the experimental data, considering $\eta \propto \int I(q)q^2 dq$ and $\eta \propto \int I(q)q dq$ for, respectively, the synchrotron radiation and conventional x-ray source measurements. Figure 9 depicts the relative microvoid volume fraction (η) for the samples deposited under different silane flows, as a function of carbon concentration in the film (x).

4. Discussion

It can be observed from the RBS and ERS results that the amount of H incorporated into the films is around 50 at. % and the O content is not larger than 3 at. %, which is probably trapped at the microvoids. The carbon incorporation is more effective for samples deposited at lower silane flow, as can be verified in Figure 3.

The optical gap increases with the carbon content, but as can be observed in Figure 4 only samples grown under “starving” conditions lead to optical gaps higher than 2.5 eV, in agreement with our earlier results (Carreño, Pereyra, Fantini, Takahashi & Landers, 1994; Mastelaro et al., 1995; Pereyra & Carreño, 1996).

The tests with the GNOM software showed that it fails in describing size distribution functions of small particles ($R < 10 \text{ \AA}$), as pointed out by other authors (Mulato & Chambouleyron, 1996). The results are strongly dependent on the q_{max} , as depicted in Figure 5. The larger q_{max} is, the better is the agreement between the theoretical particle-size distribution function and the GNOM results. In the case of our experimental data, since $q_{max} \sim 0.3 \text{ \AA}^{-1}$, only values of $R > 10 \text{ \AA}$ were considered. It is

important to point out that the results with both light sources gave identical $D(R)$ functions. Therefore, the use of conventional sources in the analysis of materials showing low scattering intensities is possible, provided enough data collection times. Of course, the use of synchrotron radiation is recommended, since point focus data normalization procedure with GNOM software is straightforward, as well as to avoid time consuming experiments, where stability precautions have to be taken into careful account.

The particle-size distribution showed that the increase in carbon content promotes broadening in $D(R)$ towards larger particle sizes, besides an increase in the value of R_{\max} . These results indicate that the microvoid size distribution depends on the carbon content, independently of the silane flow. Considering the number of particles with a given particle size, $N(R)$, the relative number of particles with smaller sizes, with good precision for $R > 10 \text{ \AA}$, is higher particularly for low carbon content samples.

The results concerning the relative microvoid volume fraction (η) showed that η is not an increasing function of x , which agrees with our previous data about the morphology of a-Si_{1-x}C_x:H deposited under “starving” plasma conditions (Carreño, Pereyra, Fantini, Takahashi & Landers, 1994). The microvoid volume fraction presents a maximum that shows a shift to higher carbon content for decreasing values of the silane flow.

5. Conclusion

The optical, compositional and morphological properties of a-Si_{1-x}C_x:H thin films, deposited by PECVD under “starving” plasma regime with two different silane flows, depend on the silane flow. The higher optical gaps ($> 3 \text{ eV}$) are achieved for larger carbon incorporation ($x > 0.5$) at the lowest SiH₄ flow (3.6 sccm). The

morphological characteristics of the films, obtained from SAXS experiments, showed that: the increase in the carbon concentration in the solid phase implies in broader spherical particle-size distribution functions, with an increase of the pore's size up to 10 nm. Larger pores are found in films deposited at lower silane flow, which always lead to higher carbon content. For all samples the density of the smaller pores dominates the particle-size distribution function. The relative microvoid density is not proportional to the carbon concentration, but presents a maximum, which depends on the silane flow.

References

- Bullot, J. & Schmidt, M.P. (1987). *Phys. Status Solidi B* 143, 345-418.
- Carreño, M.N.P., Pereyra, I., Fantini, M.C.A., Takahashi, H. & Landers, R. (1994). *J. Appl. Phys.* 75, 538-542.
- Carreño, M.N.P. & Pereyra, I. (1996). *J. Non-Cryst. Solids.* 201, 110-118.
- Guinier, A. & Fournet, S.G. (1955). *Small Angle Scattering of X-Rays*, Wiley, New York.
- LeComber, P.G. (1989) *J. Non-Cryst. Solids* 115, 1-13.
- Madan, A. & Shaw, M.P. (1988). In "Physics and Applications of Amorphous Semiconductors", ed. Academic Press Inc., pp. 149.
- Mahan, A.H., Williamson, D.L., Nelson, B.P. & Crandall, R.S. (1989). *Solar Cells* 27, 465-476.
- Mastelaro, V., Flank, A.M., Fantini, M.C.A., Bittencourt, D.R.S., Carreño, M.N.P. & Pereyra, I. (1996). *J. Appl. Phys.* 79, 1324-1329.
- Mui, K., Basa, D.K. & Smith, F.W. (1987). *Phys. Rev. B* 35, 8089-8102.
- Mulato, M. & Chambouleyron, I. (1996). *J. Appl. Cryst.* 29, 29-36.
- Onmori, R.K., Pereyra, I., Sasaki, C. & Carreño, M.N.P. (1989). *Proc. of the 9th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, edited by Palz, W., Wrixon, G.T. & Helm, P., Kluwer Academic, Dordrecht, pp. 33.
- Solomon, I., Schmidt, M.P. & Tran-Quoc, H. (1988). *Phys. Rev. B* 38, 9895-9901.
- Sussmann, R.S. & Ogden, R. (1981). *Philos. Mag.* B 44, 137-158.
- Svergun, D.I. (1992). *J. Appl. Cryst.* 25, 495-503.

Figure Captions

Figure 1. Scattering x-ray intensity of a reference a-Si:H film and Kapton foil for:

(a) conventional copper x-ray source and (b) synchrotron radiation source.

Figure 2. Stoichiometry of the a-Si_{1-x}C_x:H films for silane flow of:

(a) 3.6 sccm and (b) 20 sccm.

Figure 3. Carbon content (x) of the a-Si_{1-x}C_x:H films as a function of CH₄ concentration.

Figure 4. Optical gap of the a-Si_{1-x}C_x:H films as a function of carbon content (x).

Figure 5. Theoretical relative number of spherical particles of radius R , $N(R)$ versus R , and calculations with GNOM for different q_{max} . ($N(R)=D(R)/V$, where V is the volume of the spheres of radius R)

Figure 6. Normalized particle-size distribution function, calculated with the synchrotron radiation experimental data, using GNOM with point focus correction.

Figure 7. Normalized particle-size distribution function, calculated with the conventional x-ray source experimental data, using GNOM with a beam height line focus correction.

Figure 8. Normalized particle-size distribution function, calculated with the conventional x-ray source experimental data divided by the scattering vector, $I(q)/q$, using GNOM with point focus correction.

Figure 9. Relative microvoid volume fraction (η) as a function of carbon content (x) of the a-Si_{1-x}C_x:H samples, deposited with two different silane flows and measured in two different x-ray sources.

Table 1.

Deposition parameters: g is the deposition rate and t the film thickness.

Sample	CH ₄ concentration (%)	SiH ₄ flow (sccm)	g (nm/s)	t (nm)
SI20	0	20	418	1253
C5440	40	5.4	238	476
C2040	40	20	760	1390
C3650	50	3.6	121	343
C3680	80	3.6	183	550
C2080	80	20	398	1194
C3690	90	3.6	184	644
C2090	90	20	233	350

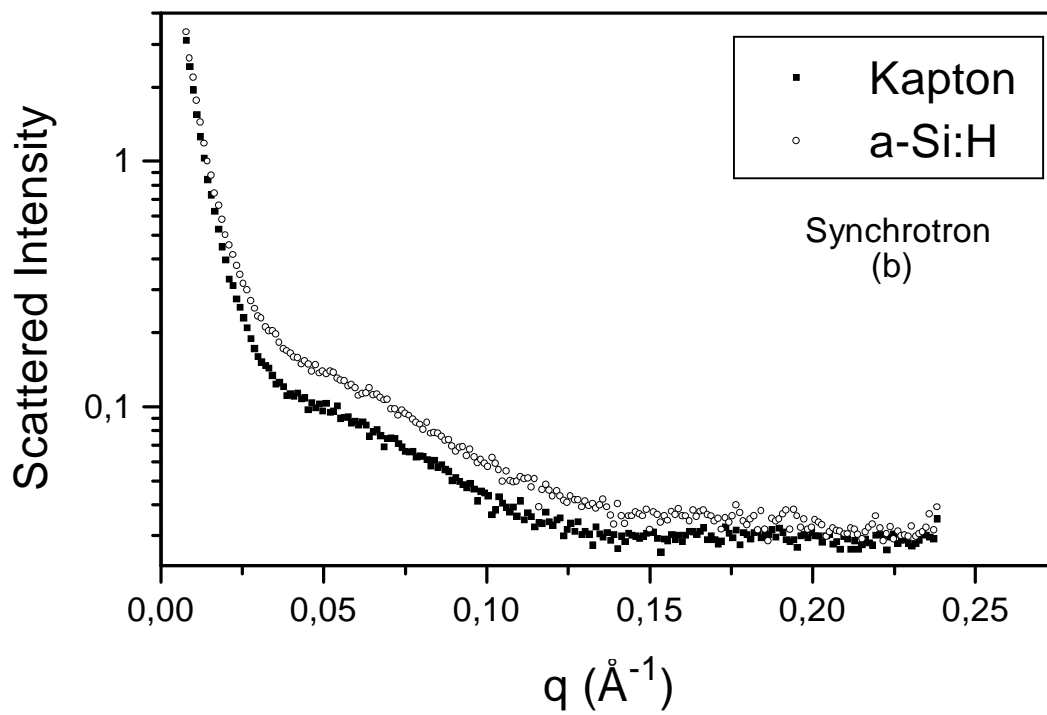
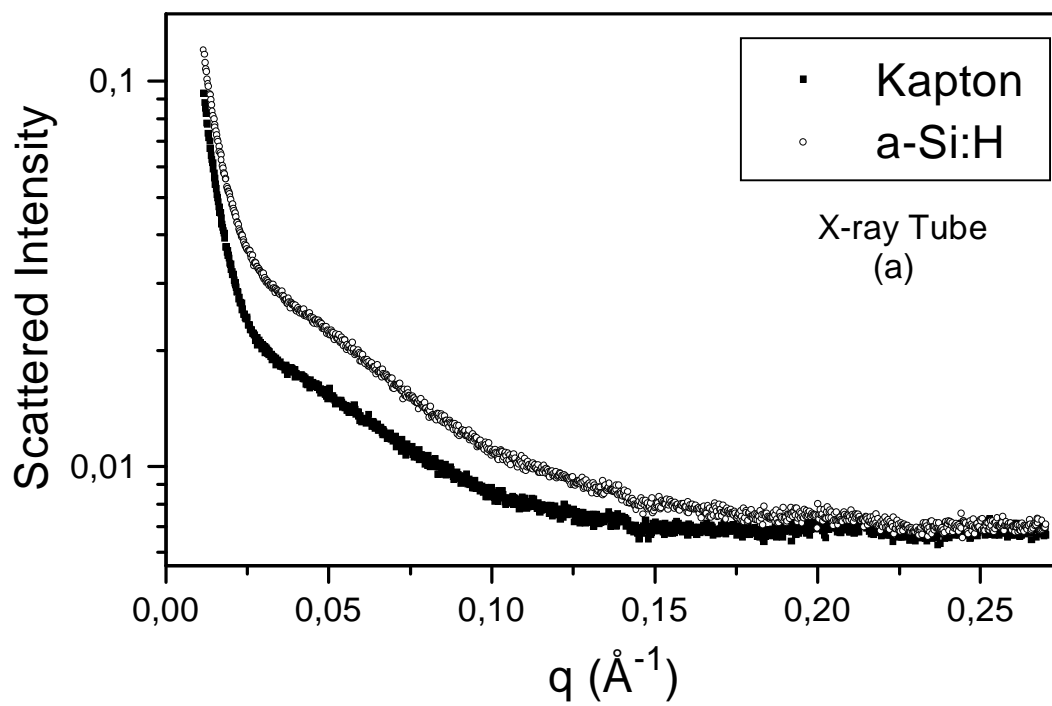


Figura 1

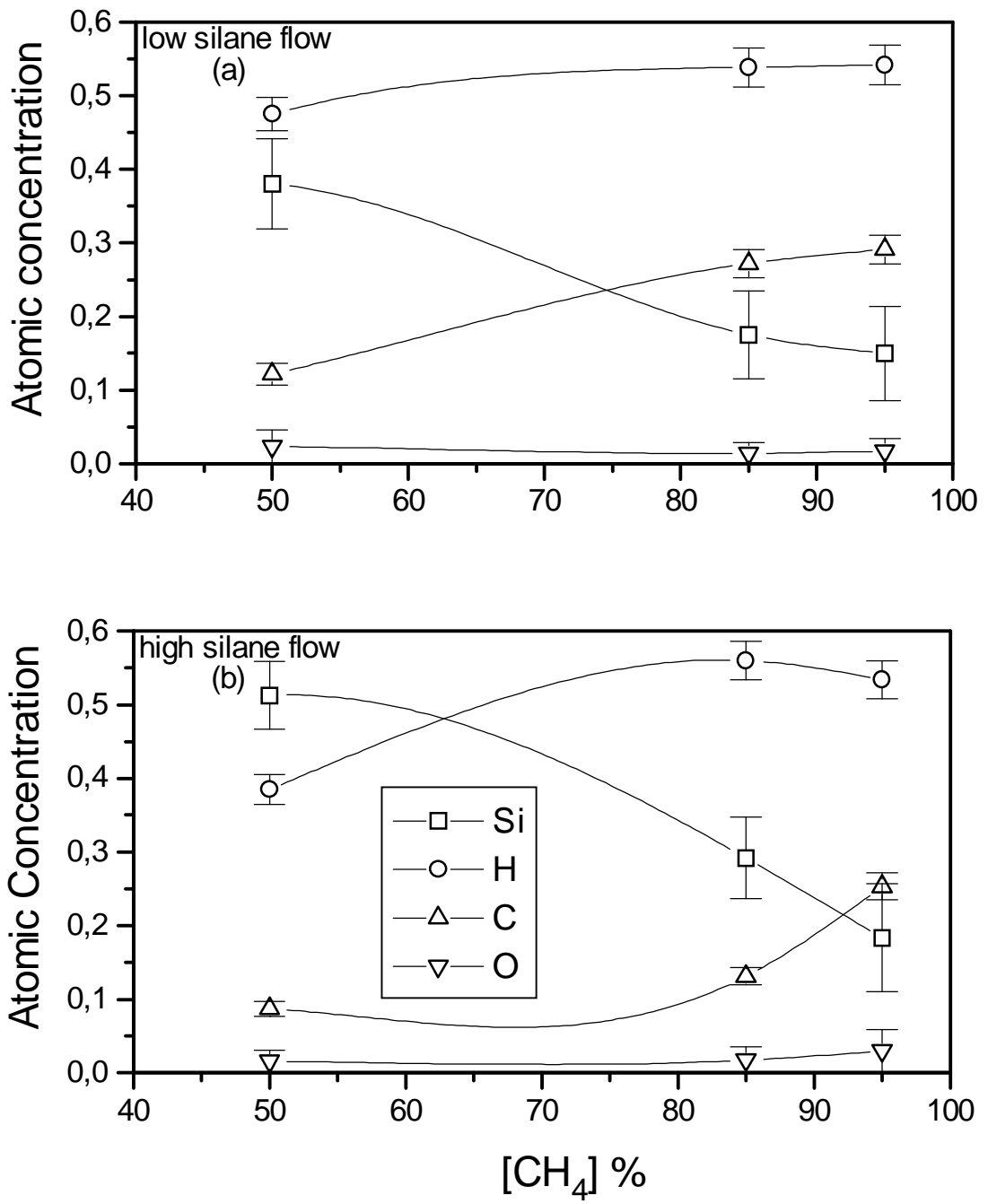


Figura 2

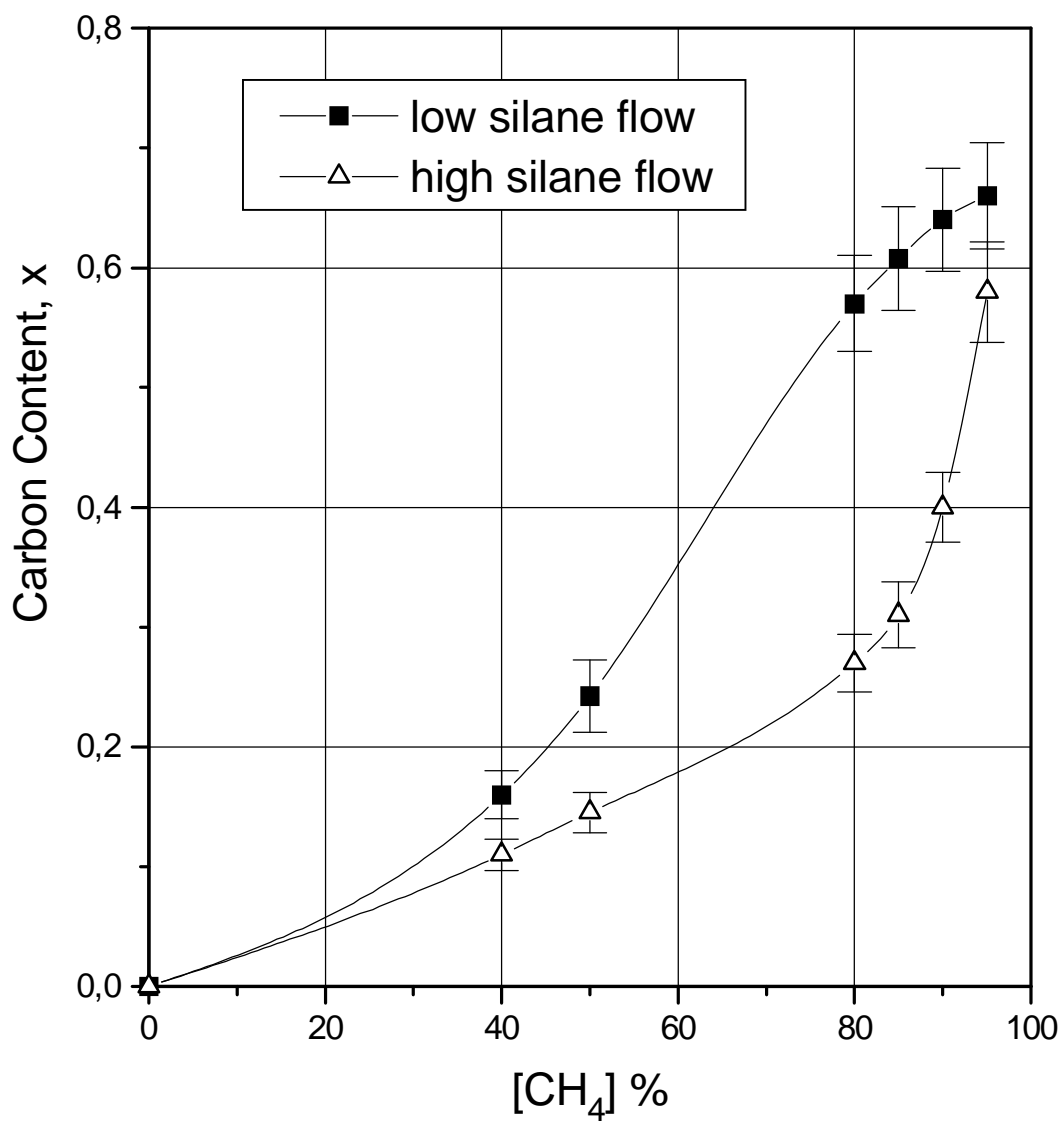


Figura 3

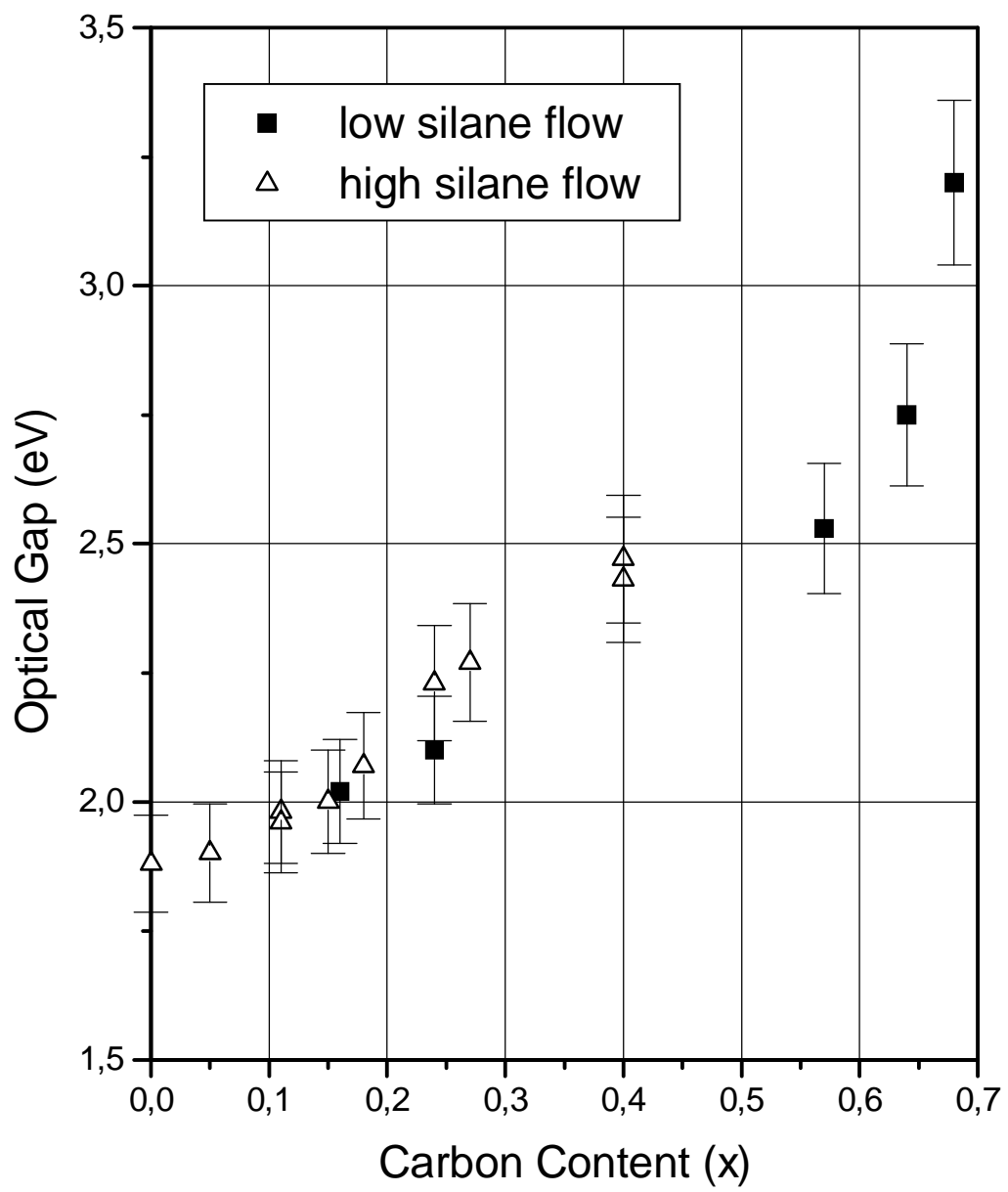


Figura 4

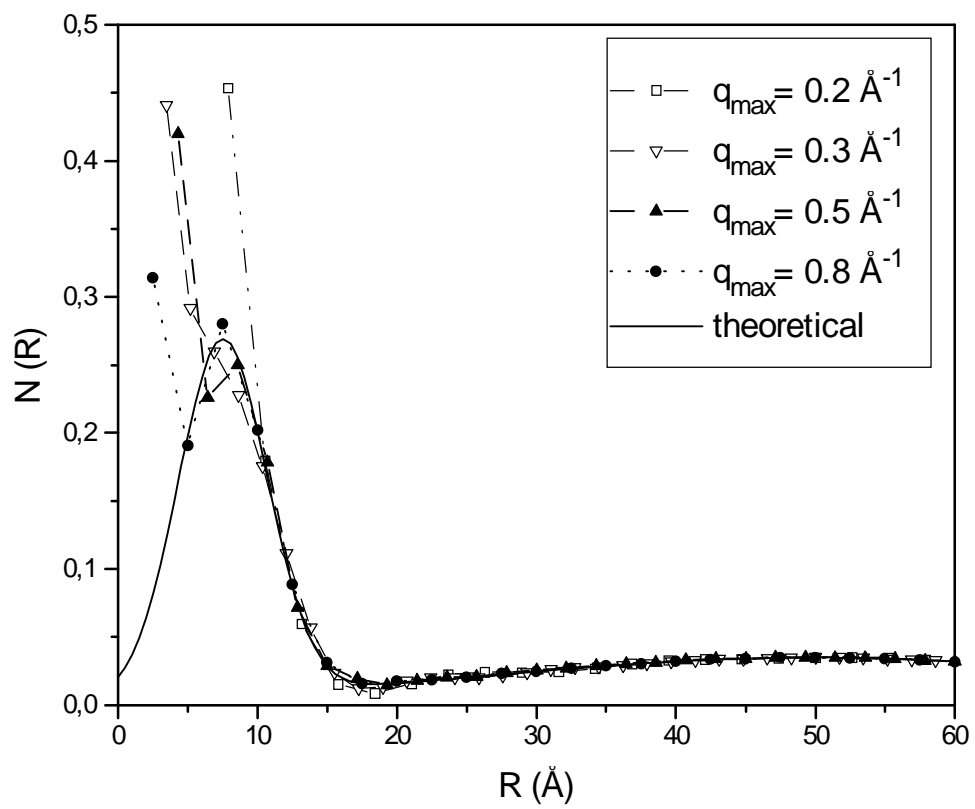


Figura 5

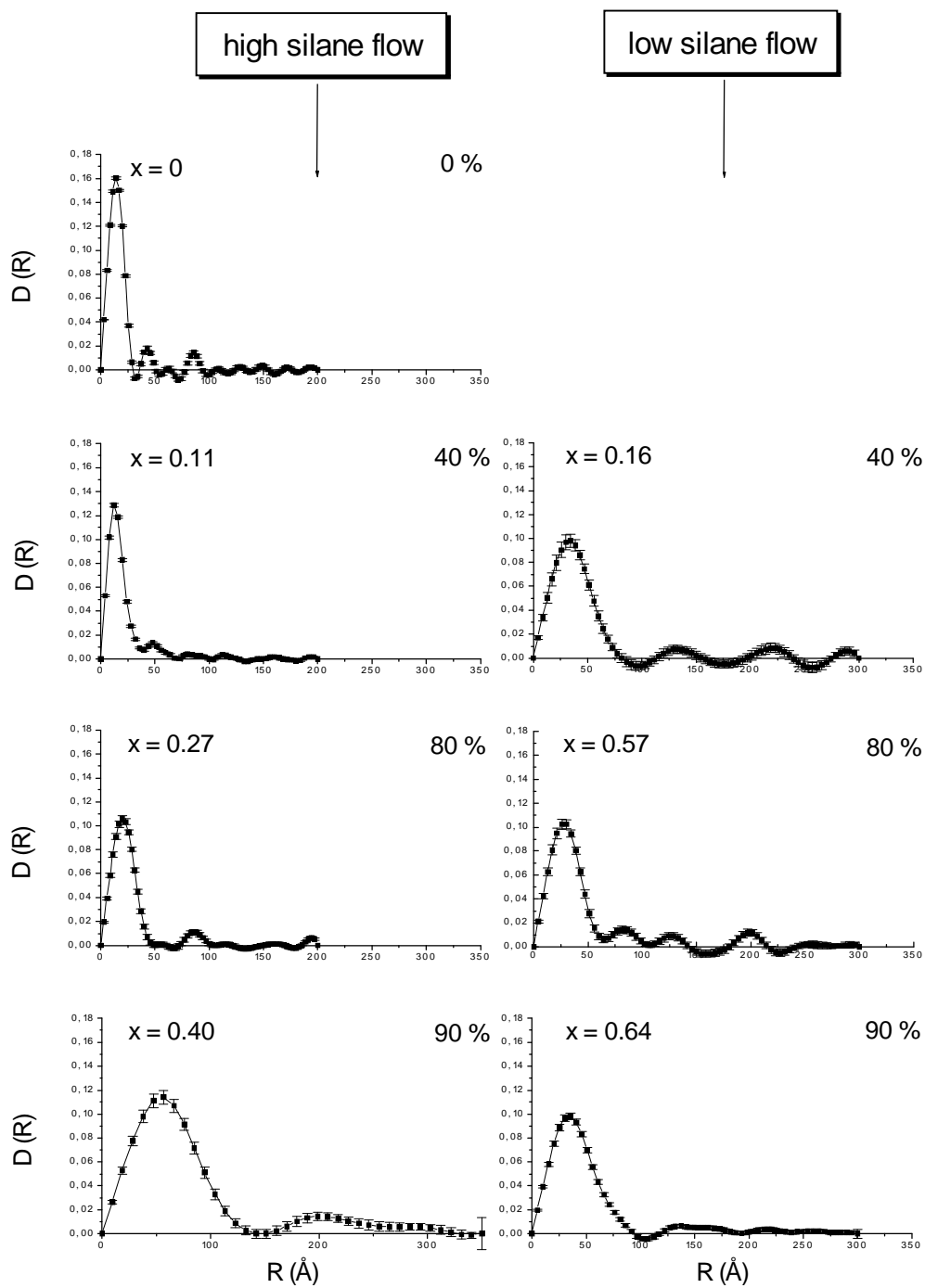


Figura 6

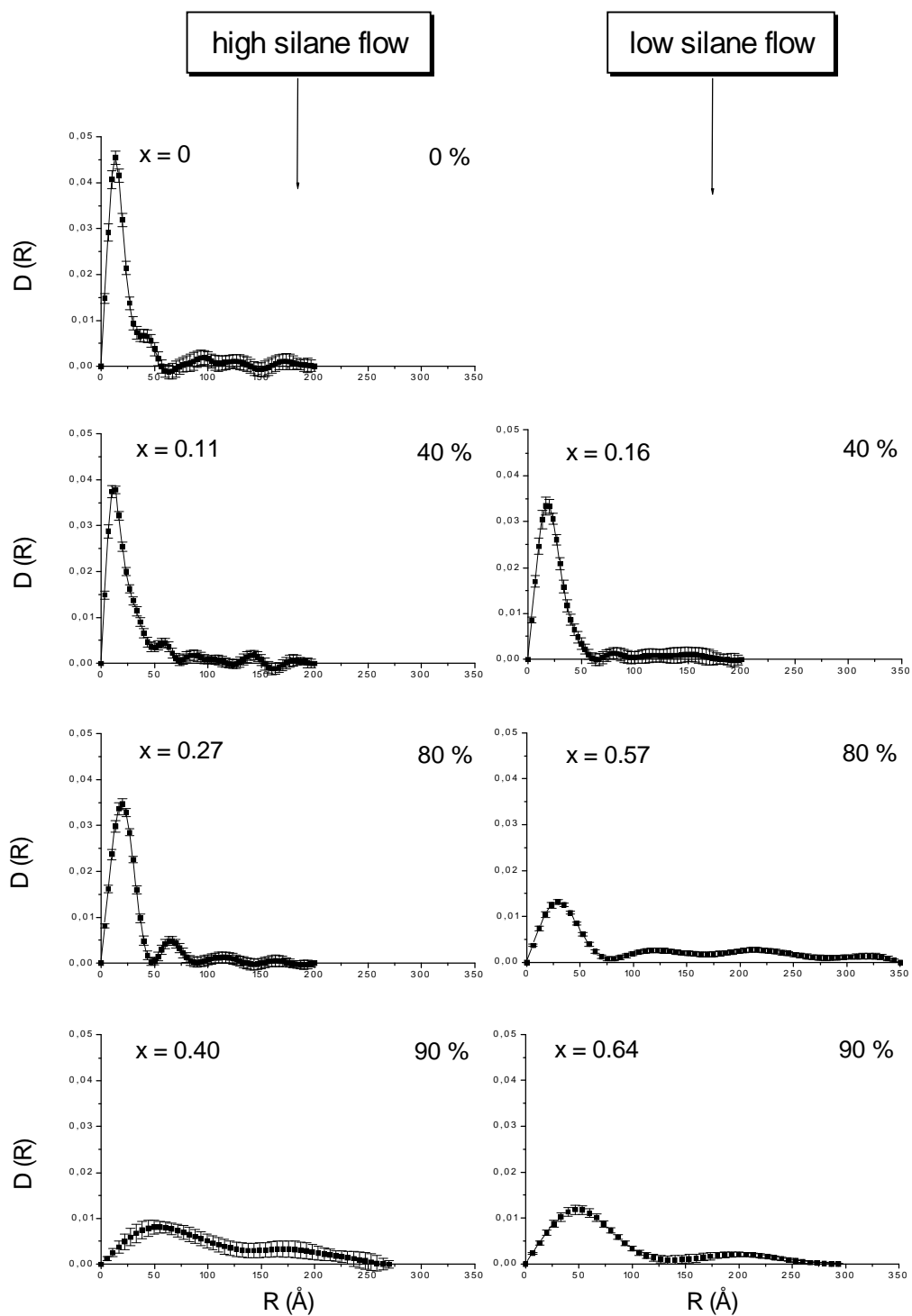


Figura 7

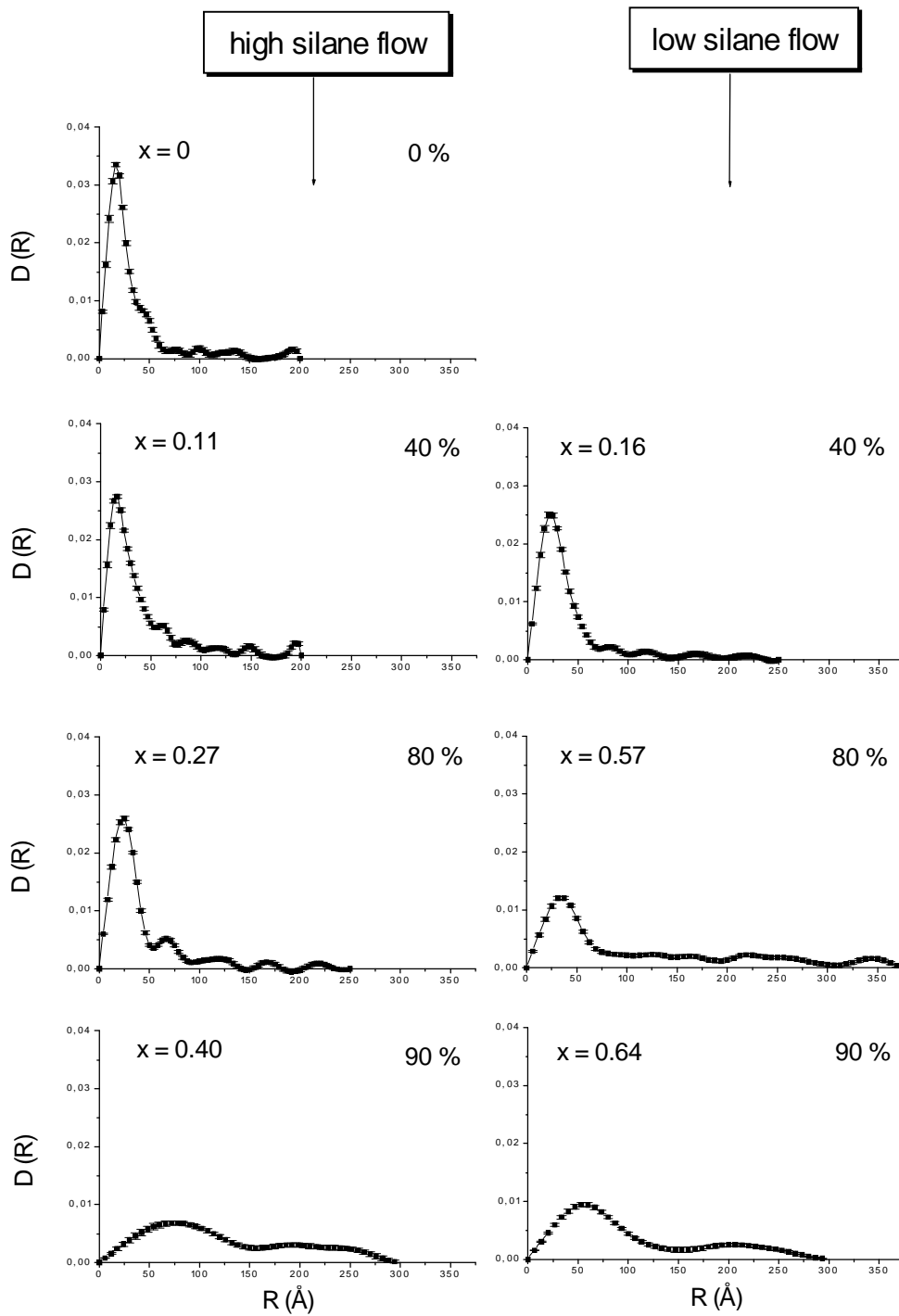


Figura 8

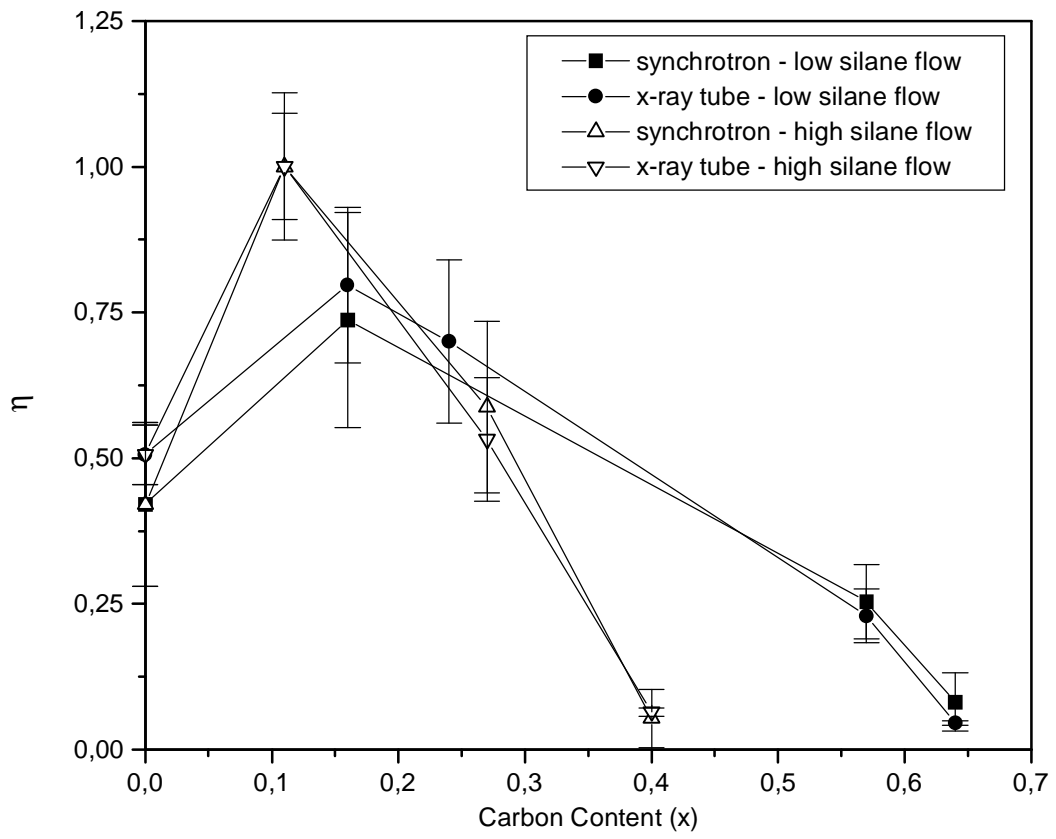


Figura 9

The Carbon Incorporation in PECVD a-Si_{1-x}C_x:H in the Low Power Density Regime

I. Pereyra¹, M.N.P. Carreño¹, R.J. Prado², M.H. Tabacniks²,
M.C.A. Fantini^{2*}

1: LME, PEE, EPUSP, CP 8174, 05508-970, São Paulo, SP, Brazil

2: DFA, IFUSP, CP 66318, 05315-970, São Paulo, SP, Brazil

Abstract

In this work we study the carbon, silicon and hydrogen incorporation in a-Si_{1-x}C_x:H thin films obtained by radio frequency (rf) Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) in the rf low power density regime from silane and methane mixtures. The Si, C and H content was obtained by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) and Forward Recoil Spectrometry (FRS), and the chemical bonding of those elements was studied by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The results show that in spite of a high hydrogen concentration in all samples, increasing from 35 at.%, for very low carbon content samples up to 50 at. % for all samples with $x > 0.3$, the [H]/[C] ratio decreases by a factor larger than 4 in Si rich samples to less than 2 in carbon rich films. According to these results, carbon-hydrogen bonds in methyl groups (CH₃) is feasible in low carbon content films, while it is less probable in the samples having $x > 0.5$.

* Contact Author: M.C.A. Fantini Tel: (55) 011 818-6882, Fax: (55) 011 818-6749, e-mail: MFANTINI@if.usp.br

I. Introduction

The deposition of a-Si_{1-x}C_x:H thin films by radio-frequency (rf) Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) has been extensively studied^[1,2] due to the fact that the increase in the optical gap (E_g) is desirable for many device strategies. Nevertheless, the formation of graphite-like carbon clusters makes difficult the growth of a material with $E_g > 3$ eV, as well as the optimization of other diamond-like properties^[3]. In previous works^[4-6] we have showed that it is possible to obtain rf-PECVD a-Si_{1-x}C_x:H thin films, using silane (SiH₄) and methane (CH₄) mixtures, with an optical gap as high as 3.7 eV and high electrical resistivity, which indicate the possible presence of a diamond-like C-C phase. In another work^[7] we have established the role of the deposition parameters to achieve these unusual properties. In particular, we have determined the crucial experimental parameters to obtain the so called "silane starving plasma"^[8] conditions, which is responsible for the growth of a-Si_{1-x}C_x:H carbon rich alloys, having "diamond-like" properties and to a chemical order similar to crystalline SiC.

In this work, we explore new ranges of variation related to the deposition parameters in order to increase the degree of chemical order in these films and also to improve our knowledge about the effect of the "starving" regime on the carbon incorporation form in the solid phase.

In order to determine the bondings of carbon atoms in the solid phase we have prepared a series of samples with the same CH₄ concentration inside the deposition chamber, but in and out of the "starving" regime. The characterization of these samples were performed by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), Forward Recoil

Spectrometry (FRS) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), such that the H, C and Si concentrations and chemical bondings were investigated.

II. Experiment

The a-Si_{1-x}C_x:H films were deposited by rf-PECVD, from appropriated gaseous mixtures of silane and methane, in a capacitively coupled reactor. The substrate temperature was 300 °C and the rf power density was 50 mW.cm⁻².

In order to work at "silane starving plasma" conditions, the lowest available silane flow was utilized. For the sake of comparison some samples were grown with higher values of this parameter. The power density was confirmed to be in the low power density range, since no material growth was observed for 100 % methane in the gas phase. The deposition conditions for all studied films are shown in Table 1.

The chemical bonding was analyzed by means of FTIR in a BioRad FTS-40 spectrometer, using high resistivity polycrystalline silicon wafer as substrate. The infrared spectra were normalized by the film's thickness, measured in a Dektak 3030 profilometer.

The details about the RBS, FRS, Small Angle X-ray Scattering (SAXS) and optical absorption measurements are given elsewhere^[9].

Table 1: Deposition conditions, deposition rate and carbon content

of the $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ films.

	Samples	[CH ₄] (%)	SiH ₄ Flow (sccm)	Deposition Rate (Å/min)	Carbon Content x
a-Si:H	Si 20	0	20	75	0
	C05440	40	5.4	40	0.16
	C03650	50	3.6	27	0.24
	C03660	60	3.6	-	0.35
LOW	C03680	80	3.6	31	0.57
FLOW	C03685	85	3.6	33	0.61
	C03690	90	3.6	31	0.64
	C03695	95	3.6	24	0.66
	C03297	97	3.2	25	~0.68
	C2020	20	20	77	0.05
	C2040	40	20	127	0.11
	C2050	50	20	79	0.15
HIGH	C2060	60	20	81	0.18
FLOW	C2075	75	20	73	0.24
	C2080	80	20	66	0.27
	C2085	85	20	37	0.31
	C2090	90	20	39	0.40
	C2095	95	20	11	0.58

III. Results and Discussion

RBS and FRS results are depicted in Figure 1. It is noticeable that the hydrogen concentration is high for all samples, increasing from 35 at. %, for very low carbon content films, up to 50 at. % for all samples with $x > 0.3$. The samples show an oxygen contamination of about 2 at. %.

The carbon incorporation (x) is larger in films deposited under "silane starving plasma" (low silane flow) conditions when

compared with samples grown at the same CH_4 concentration, but in "non-starving plasma" (high silane flow) conditions, as depicted in Figure 2.

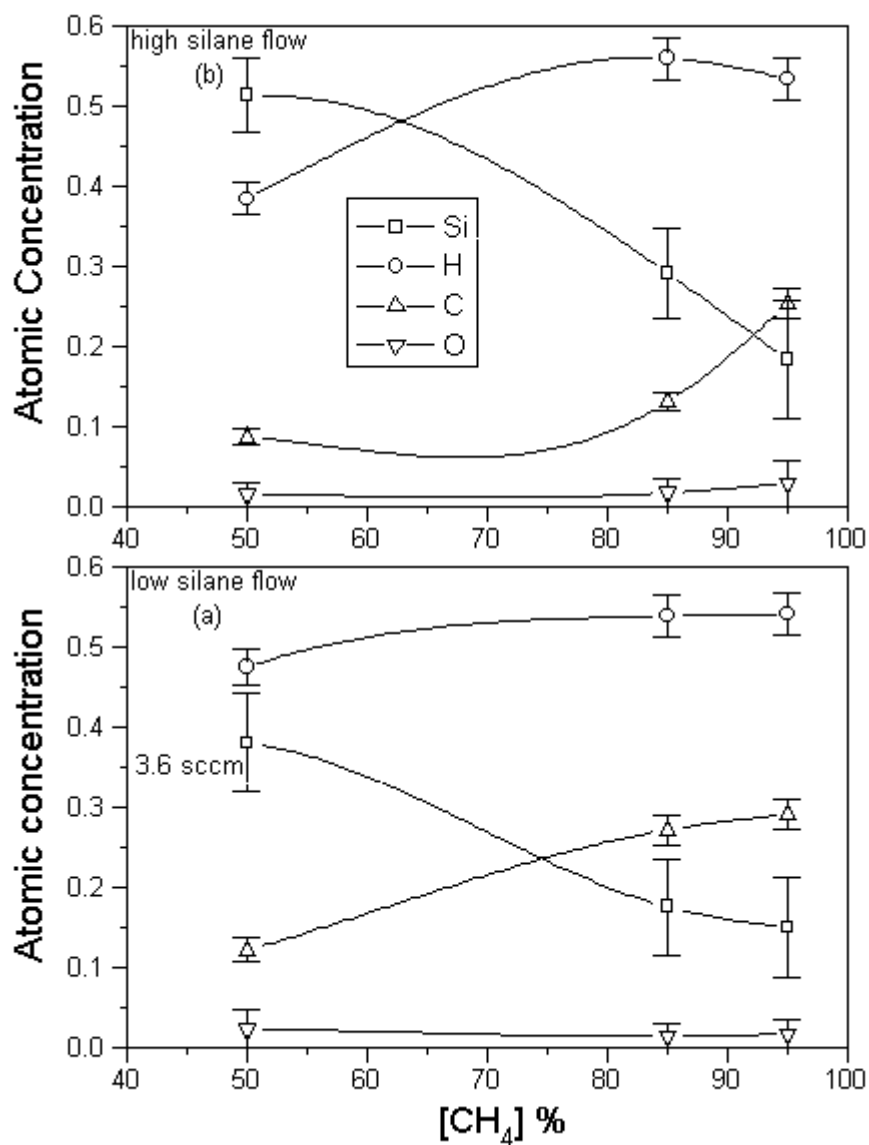


Figure 1.

Carbon, silicon, hydrogen and oxygen content as a function of methane concentration in the gaseous phase for samples deposited at: (a) low silane flow and (b) high silane flow.

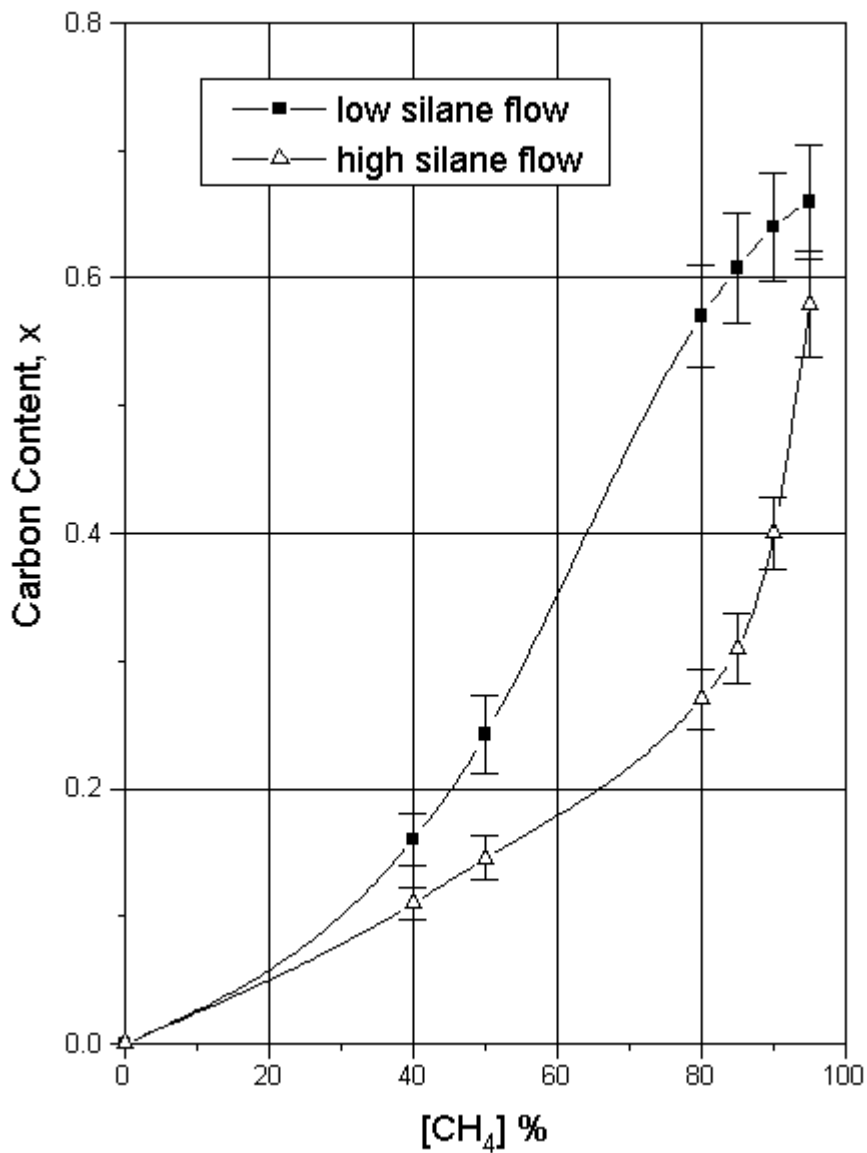


Figure 2.

Carbon content (x) for samples deposited under "starving" and "non-starving" regime.

The more interesting result, however, is that samples deposited at "starving" regime attain x values as high as 0.7. This result is in contradiction with the assumption made by other authors^[10] that, since the methane molecules are not broken in the low power density regime, the carbon atoms should be incorporated in the film inside methyl groups, and

the carbon concentration in the solid phase would never exceed 0.5. The FTIR data, depicted in Figures 3 and 4, indicate that, even if carbon atoms reach the surface of the growing film inside methyl radicals, further temperature induced reactions occur, whose result is the breaking of some C-H bonds. This hypothesis is supported by the deconvolution of the FTIR absorption peaks, that showed a decrease in the densities of CH₃ bonds and a corresponding increase in the density of CH₂ bonds. Also, using the RBS and FRS data, the [H]/[C] concentration ratio is determined. This result is shown in Figure 5, where this ratio decreases from 4 for Si rich samples, to 2 for carbon rich films.

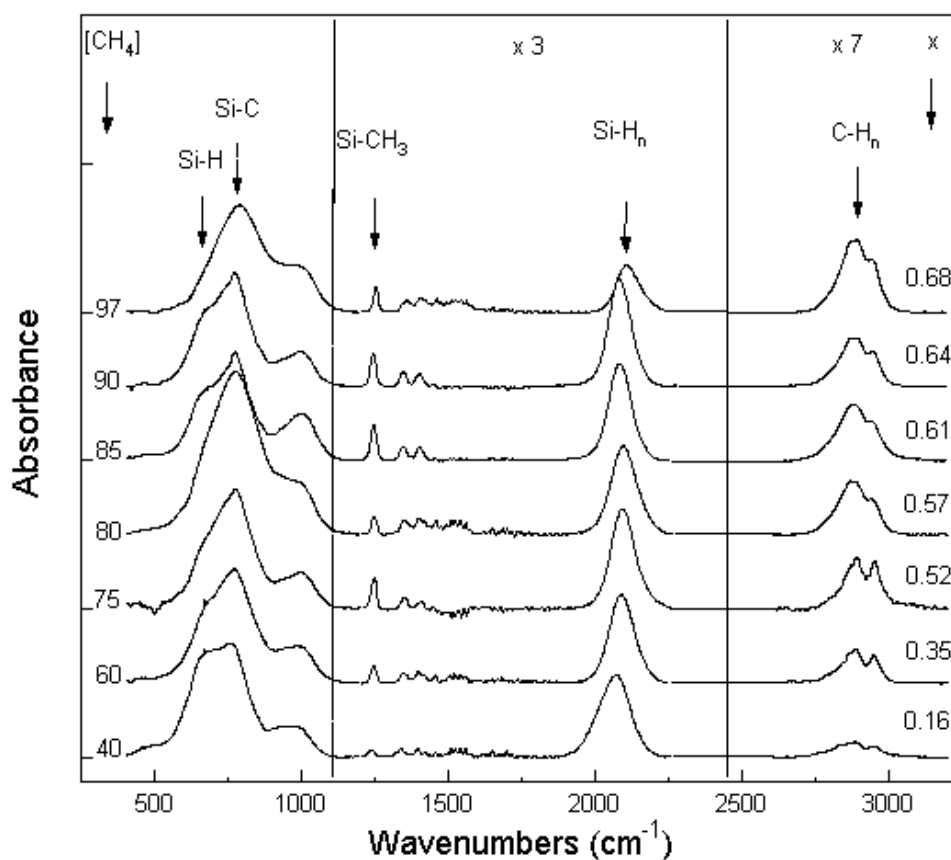


Figure 3.

FTIR spectra for the low flow series.

These last results together with the constancy in the peak area under the Si-H vibration band, obtained in silicon rich films ($x < 0.2$), corroborate with the assumption that the extra hydrogen incorporation happens through CH_n radicals. Therefore, the hypothesis that the carbon atoms incorporation is through methyl groups is plausible for samples with low carbon content, but less probable for samples with $x > 0.5$, since the FTIR measurements have showed a higher proportion of C-H₂ radicals.

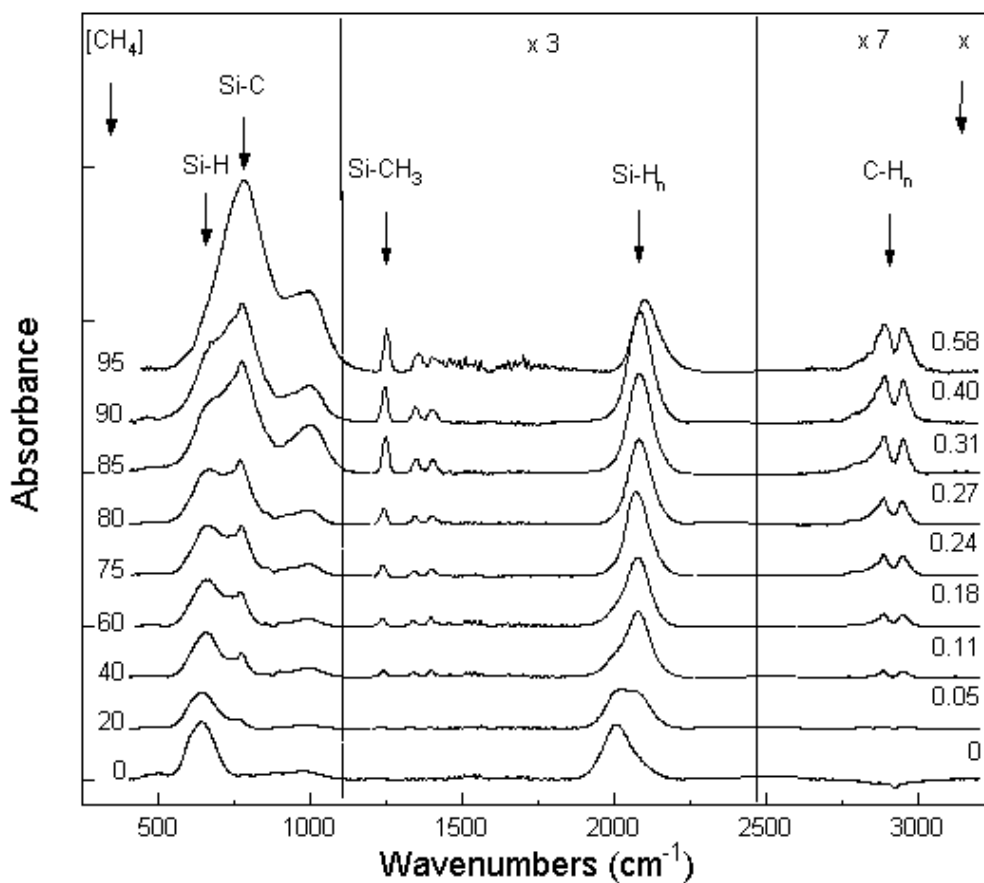


Figure 4.

FTIR spectra for the high flow series.

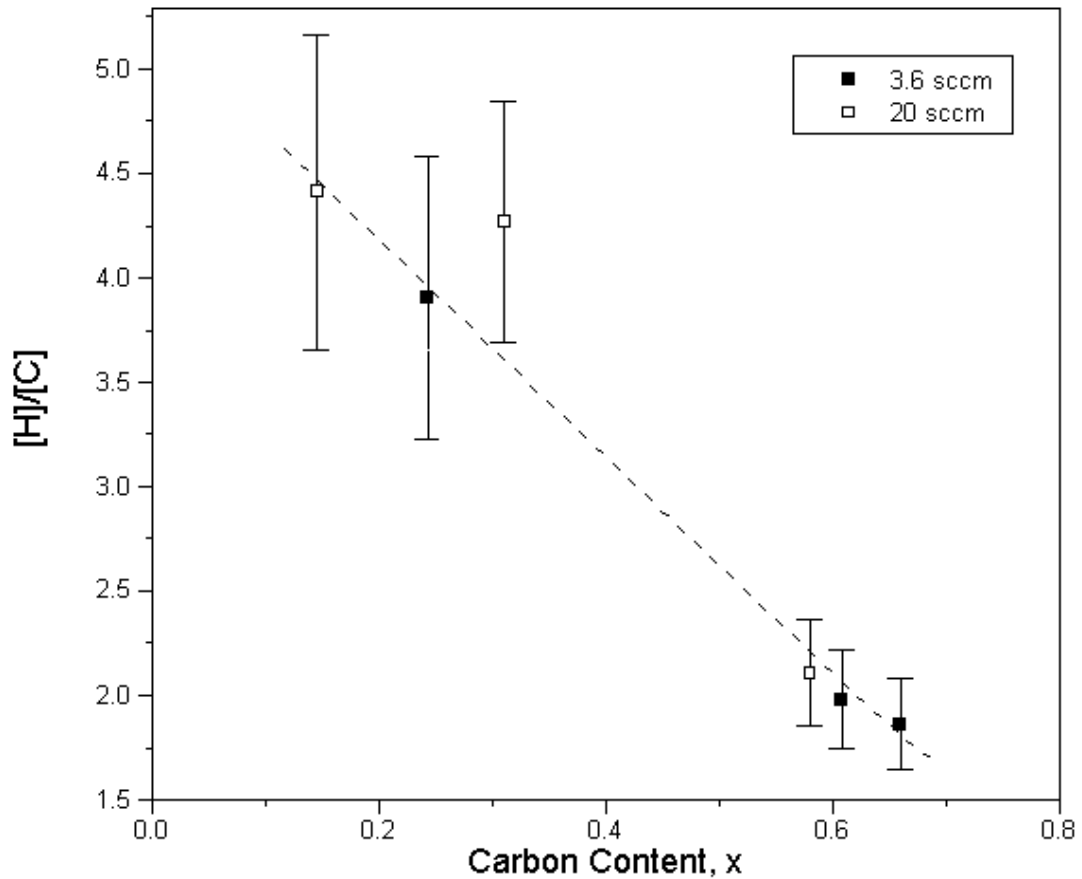


Figure 5.

[H]/[C] ratio as a function of the carbon content, x.

IV. Conclusions

In this paper it had been confirmed that the "starving" regime changes both carbon incorporation and carbon content in the solid phase. The films deposited under this regime attain a carbon concentration higher than 0.5 and, the main carbon bondings are not C-H₃, but C-H₂ and Si-C.

The [H]/[C] ratio decreases when the carbon content increases, being smaller for samples grown under "starving" conditions. This ratio can be related to the CH₃ concentration. These radicals, that are

usually connected to the formation of voids, is smaller in films having $x > 0.5$, which agrees with previous results^[9] that showed an smaller density of voids in high carbon content a-Si_{1-x}C_x:H films, deposited under "starving" regime.

The agreement among the RBS and FTIR experiments indicates that the last technique, through the analysis of the Si-C absorption peak, may be used to evaluate the film stoichiometry.

References

- [1.] A. Madan and M.P. Shaw, (1988). In "Physics and Applications of Amorphous Semiconductors", ed. Academic Press Inc., pp. 149.
- [2.] P.G. LeComber, *J. Non-Cryst. Solids* 115, 1 (1989).
- [3.] J. Bullo and M.P. Schmidt, *Phys. Status Solidi B* 143 , 345 (1987).
- [4.] R.K. Onmori, I. Pereyra, C. Sasaki, and M.N.P. Carreño, *Proc. of the 9th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, edited by W. Palz, G.T. Wrixon and P. Helm, Kluwer Academic, Dordrecht, pp. 33 (1989).
- [5.] M.N.P. Carreño, I. Pereyra, M.C.A. Fantini, H. Takahashi and R. Landers, *J. Appl. Phys.* 75, 538 (1994).
- [6.] V. Mastelaro, A.M. Flank, M.C.A. Fantini, D.R.S. Bittencourt, M.N.P. Carreño and I. Pereyra, *J. Appl. Phys.* 79, 1324 (1996).
- [7.] M.N.P. Carreño and I. Pereyra, *J. Non-Cryst. Solids* bf 201,110 (1996).
- [8.] I. Solomon, M.P. Schmidt and H. Tran-Quoc, *Phys. Rev. B* 38, 9895 (1988).
- [9.] R.J. Prado, M.H. Tabacniks, D.R.S. Bittencourt, M.C.A. Fantini, M.N.P. Carreño and I. Pereyra, *J. Appl. Cryst* (1997). In press.
- [10.]I. Solomon and R. Tessler, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **336**, 505 (1994).

APÊNDICE I

```
'PROGRAMA DE CONVERSAO DA FUNCAO D(R) PARA A FUNCAO I(H)
DRTOIHG.BAS
```

```
CLOSE
PI = 3.141592654#
10 CLS
LOCATE 2, 10
PRINT "1 - GERAR FUNCAO DISTRIBUICAO DE TAMANHOS N(R)"
LOCATE 5, 10
PRINT "2 - GERAR FUNCAO INTENSIDADE DE ESPALHAMENTO I(Q)"
LOCATE 8, 10
PRINT "3 - CALCULAR <R> E <R2> e RAO DE GUINIER (Rg) TEORICO"
LOCATE 11, 10
PRINT "4 - SAIR"
LOCATE 25, 1
INPUT "QUAL A OPCAO DESEJADA "; A$
IF A$ = "1" THEN GOTO 1000
IF A$ = "2" THEN GOTO 2000
IF A$ = "3" THEN GOTO 3000
IF A$ = "4" THEN STOP
GOTO 10
```

```
' ESTE PROGRAMA GERA TABELA EM FORMATO .DAT DE FUNCOES EXPONENCIAIS
' (1/2S)EXP(-PI((R-R0)^2)/((2S)^2)
```

```
1000 CLOSE
CLS
INPUT "QUANTOS PICOS VOCE DESEJA "; PICOS
DIM SIGMA(PICOS), R0(PICOS)
FOR X = 1 TO PICOS
PRINT "QUAL A LARGURA SIGMA DO PICO "; X; : INPUT SIGMA(X)
PRINT "QUAL A POSICAO R0 DO PICO "; X; : INPUT R0(X)
NEXT X
INPUT "QUAL O LIMITE INFERIOR DESEJADO PARA A FUNCAO N(R) "; RMIN
INPUT "QUAL O LIMITE SUPERIOR DESEJADO PARA A FUNCAO N(R) "; RMAX
INPUT "QUAL A QUANTIDADE DE PONTOS DESEJADA "; N
INPUT "QUAL O NOME DO ARQUIVO DE SAIDA (*.DAT) "; NOME$
CLS
PASSO = (RMAX - RMIN) / (N - 1)
OPEN NOME$ FOR OUTPUT AS #1
FOR X = 0 TO (N - 1)
R = RMIN + X * PASSO
G = 0
FOR Y = 1 TO PICOS
G = G + (1 / (2 * PICOS * SIGMA(Y))) * EXP((-1) * PI * (((R - R0(Y)) / (2 * SIGMA(Y)))) ^ 2))
NEXT Y
WRITE #1, R, G, 0
NEXT X
CLOSE #1
GOTO 1031
1030 CLS
1031 INPUT "DESEJA CRIAR ALGUMA OUTRA FUNCAO N(R) (S/N) "; A$
IF A$ = "S" THEN GOTO 1000
```

```
IF A$ = "N" THEN GOTO 10
GOTO 1030
```

```
'PROGRAMA DE CONVERSAO DE D(R) PARA I(H) LEVANDO EM CONTA AS EQS. DE
GUINIER
'                               DRTOIHG.BAS
```

```
2000 CLS
INPUT "VOCE DESEJA UM SISTEMA COM UM UNICO TIPO DE ESFERA (S/N)"; A$
IF A$ = "S" THEN GOTO 2500
IF A$ = "N" THEN GOTO 2002
GOTO 2000
2002 INPUT "VOCE DESEJA CRIAR UM SISTEMA POLIDISPERSO (S/N)"; A$
IF A$ = "S" THEN GOTO 2005
IF A$ = "N" THEN GOTO 10
GOTO 2002
2005 CLS
CLOSE
```

```
'ADQUIRE PARAMETROS NECESSARIOS
```

```
2010 INPUT "VOCE ENTRARA' D(R) OU N(R) (1 OU 2) "; B$
IF B$ = "1" THEN INPUT "ENTRE ARQUIVO D(R): "; DR$: GOTO 2025
IF B$ = "2" THEN INPUT "ENTRE ARQUIVO N(R): "; NR$: GOTO 2025
GOTO 2010
2025 IF B$ = "1" THEN GOTO 2020
INPUT "ENTRE RMAX A SER CONSIDERADO NO ARQUIVO N(R): "; RMAX
GOTO 2030
2020 INPUT "ENTRE RMAX A SER CONSIDERADO NO ARQUIVO D(R): "; RMAX
2030 INPUT "ENTRE LIMITE INFERIOR, QMIN: "; QMIN
INPUT "ENTRE LIMITE SUPERIOR, QMAX: "; QMAX
INPUT "ENTRE O NUMERO DE PONTOS DESEJADOS NO ESPECTRO, N: "; N
INPUT "ENTRE O NUMERO DE PONTOS DESEJADOS NA FENDA, NF: "; NF
INPUT "ENTRE A ALTURA DO FEIXE NO DETECTOR, A: "; A
INPUT "ENTRE A ALTURA DO FEIXE NA AMOSTRA, L: "; L
INPUT "ENTRE A DISTANCIA AMOSTRA/DETECTOR, D: "; D
INPUT "ENTRE O COMPRIMENTO DE ONDA DA RADIACAO, LAMBDA: "; LAMBDA
INPUT "ENTRE ARQUIVO DE SAIDA, NOME$: "; NOME$
PASSO = (QMAX - QMIN) / (N - 1)
CLS
```

```
DPL = (2 * PI / LAMBDA)
DPL2 = DPL ^ 2
L1 = (L * D / 2) / SQR(DPL2 - (L ^ 2) / 4)
A1 = (A * D / 2) / SQR(DPL2 - (A ^ 2) / 4)
D0 = (L1 / (A1 - L1)) * D
ZMAX = (QMAX * D) / SQR(DPL2 - QMAX ^ 2)
X0MAX = (D0 + D) * (L1 ^ 2) / (D0 ^ 2 + L1 ^ 2)
DL2 = ((D - X0MAX) ^ 2) * (D0 ^ 2 + L1 ^ 2) / (D0 ^ 2)
HMAX2 = D ^ 2 + ZMAX ^ 2 + L1 ^ 2 - DL2
QLIXMAX = (DPL * SQR(HMAX2)) / SQR(L1 ^ 2 + D ^ 2 + ZMAX ^ 2)
```

```
IF A = 0 THEN OPEN NOME$ FOR OUTPUT AS #2: PASSO2 = PASSO: NX = 1: GOTO 2035
```

```

B = LEN(NOME$): NX = 5
NOME2$ = LEFT$(NOME$, B - 3) + "LIX"
PASSO2 = (QLIXMAX - QMIN) / (NX * N - 1)

```

```

OPEN NOME2$ FOR OUTPUT AS #2
2035 FOR X = 0 TO (NX * N - 1)
IH = 0
Q = QMIN + X * PASSO2
IF B$ = "1" THEN OPEN DR$ FOR INPUT AS #1: GOTO 2040
OPEN NR$ FOR INPUT AS #1
2040 INPUT #1, R1, DR1, ERRO1
W = Q * R1
IF B$ = "1" THEN Q6 = 4.1888 * (R1 ^ 3) * (Q ^ 6): GOTO 2050
Q6 = Q ^ 6
2050 IF R1 = 0 THEN F1 = 0: GOTO 2100
F1 = (DR1 * 157.9137) * ((SIN(W) - W * COS(W)) ^ 2) / Q6
2100 INPUT #1, R2, DR2, ERRO2
W = Q * R2
IF B$ = "1" THEN Q6 = 4.1888 * (R2 ^ 3) * (Q ^ 6): GOTO 2110
Q6 = Q ^ 6
2110 IF R2 = 0 THEN F2 = 0: GOTO 2120
F2 = (DR2 * 157.9137) * ((SIN(W) - W * COS(W)) ^ 2) / Q6
2120 IH = IH + (.5 * (F2 + F1) * (R2 - R1))
F1 = F2: R1 = R2: ERRO1 = ERRO2
IF EOF(1) THEN GOTO 2150
IF R2 < RMAX THEN GOTO 2100
2150 CLOSE #1
WRITE #2, Q, IH
LOCATE 20, 1
PRINT X, Q, IH;
NEXT X
CLOSE #2
IF A = 0 THEN GOTO 2470
GOTO 2700

```

```

2470 CLS
2471 INPUT "DESEJA CALCULAR MAIS ALGUMA FUNCAO INTENSIDADE (S/N)"; A$
IF A$ = "S" THEN GOTO 2000
IF A$ = "N" THEN GOTO 10
GOTO 2470

```

```

'PROGRAMA DE OBTENCAO DE I(H) LEVANDO EM CONTA AS EQS. DE GUINIER PARA
UM
'      SISTEMA DE ESFERAS DE UM UNICO TAMANHO DILUIDAS
'
'      ESFIHG.BAS

```

```

2500 CLS
CLOSE
'ADQUIRE PARAMETROS NECESSARIOS
INPUT "ENTRE O VALOR DO RAI0 DA ESFERA, R: "; R
INPUT "ENTRE LIMITE INFERIOR, QMIN: "; QMIN
INPUT "ENTRE LIMITE SUPERIOR, QMAX: "; QMAX
INPUT "ENTRE O NUMERO DE PONTOS DESEJADOS NO PERFIL, N: "; N
INPUT "ENTRE O NUMERO DE PONTOS DESEJADOS NA FENDA, NF: "; NF

```



```

INPUT "ENTRE A ALTURA DO FEIXE NO DETECTOR, A: "; A
INPUT "ENTRE A ALTURA DO FEIXE NA AMOSTRA, L: "; L
INPUT "ENTRE A DISTANCIA AMOSTRA/DETECTOR, D: "; D
INPUT "ENTRE O COMPRIMENTO DE ONDA DA RADIACAO, LAMBDA: "; LAMBDA
INPUT "ENTRE ARQUIVO DE SAIDA, NOME$: "; NOME$
PASSO = (QMAX - QMIN) / (N - 1)
CLS

2550 IF A = 0 THEN OPEN NOME$ FOR OUTPUT AS #2: PASSO2 = PASSO: NX = 1: GOTO
2555
NX = 5
DPL = (2 * PI / LAMBDA)
DPL2 = DPL ^ 2
L1 = (L * D / 2) / SQR(DPL2 - (L ^ 2) / 4)
A1 = (A * D / 2) / SQR(DPL2 - (A ^ 2) / 4)
D0 = (L1 / (A1 - L1)) * D
ZMAX = (QMAX * D) / SQR(DPL2 - QMAX ^ 2)
X0MAX = (D0 + D) * (L1 ^ 2) / (D0 ^ 2 + L1 ^ 2)
DL2 = ((D - X0MAX) ^ 2) * (D0 ^ 2 + L1 ^ 2) / (D0 ^ 2)
HMAX2 = D ^ 2 + ZMAX ^ 2 + L1 ^ 2 - DL2
QLIXMAX = (DPL * SQR(HMAX2)) / SQR(L1 ^ 2 + D ^ 2 + ZMAX ^ 2)
B = LEN(NOME$)
NOME2$ = LEFT$(NOME$, B - 3) + "LIX"
PASSO2 = (QLIXMAX - QMIN) / (NX * N - 1)

OPEN NOME2$ FOR OUTPUT AS #2
2555 FOR X = 0 TO (NX * N - 1)
Q = QMIN + X * PASSO2
W = Q * R
Q6 = Q ^ 6
IF Q = 0 THEN IH = 0: GOTO 2600
IH = 157.9137 * ((SIN(W) - W * COS(W)) ^ 2) / Q6
2600 WRITE #2, Q, IH
LOCATE 20, 1
PRINT X, Q, IH
NEXT X
2650 CLOSE #2
IF A = 0 THEN GOTO 2770
2700 CLS
OPEN NOME$ FOR OUTPUT AS #2
FOR X = 0 TO (N - 1)
IQ = 0
OPEN NOME2$ FOR INPUT AS #1
Q = QMIN + X * PASSO

Z = Q * D / SQR(DPL2 - Q ^ 2)
DL2 = ((D - X0MAX) ^ 2) * (D0 ^ 2 + L1 ^ 2) / (D0 ^ 2)
H2 = D ^ 2 + Z ^ 2 + L1 ^ 2 - DL2
QLIXA = (DPL * SQR(H2)) / SQR(L1 ^ 2 + D ^ 2 + Z ^ 2)

INPUT #1, H0, IH0
PASSO3 = (QLIXA - Q) / (NF - 1)
NPONTO = 0
M = 0

```

```

2710 INPUT #1, H, IH
IF (H < Q OR H = Q) THEN GOTO 2716
COEF = (IH - IH0) / (H - H0)
NPONTO = INT((H - Q) / PASSO3 + 1)
FOR Y = M TO (NPONTO - 1)
H3 = Q + Y * PASSO3
IF H3 > QLIAX THEN GOTO 2717
IH3 = IH0 + COEF * (H3 - H0)
INSH = 1 / A
2715 IQ = IQ + INSH * IH3 * PASSO3
NEXT Y
M = NPONTO
2716 IH0 = IH: H0 = H
IF EOF(1) THEN GOTO 2717
GOTO 2710
2717 WRITE #2, Q, IQ
2750 CLOSE #1
LOCATE 22, 1
PRINT X;
2760 NEXT X
CLOSE #1: CLOSE #2
2770 CLS
2771 INPUT "DESEJA CALCULAR MAIS ALGUMA FUNCAO INTENSIDADE (S/N)"; A$
IF A$ = "S" THEN GOTO 2000
IF A$ = "N" THEN GOTO 10
GOTO 2770

```

' ESTE PROGRAMA CALCULA O VALOR MEDIO DO RAO DE GIRO AO QUADRADO COM
' UMA FUNCAO DISTRIBUICAO DE TAMANHOS DADA EM FORMATO *.DAT

```

3000 CLOSE
I0 = 0: I1 = 0: I2 = 0: IRG2 = 0: NRG2 = 0
CLS
INPUT "QUAL A FUNCAO DISTRIBUICAO DE TAMANHOS "; N$
OPEN N$ FOR INPUT AS #1
INPUT #1, R1, NR1, ERRO1
3030 INPUT #1, R2, NR2, ERRO2
I0 = I0 + .7746 * (NR1 + NR2) * R2 * (R2 - R1) / 2
I1 = I1 + .6 * (NR1 + NR2) * (R2 ^ 2) * (R2 - R1) / 2
I2 = I2 + (NR1 + NR2) * (R2 - R1) / 2
IRG2 = IRG2 + (R2 ^ 8) * (NR1 + NR2) * (R2 - R1) / 2
NRG2 = NRG2 + (R2 ^ 6) * (NR1 + NR2) * (R2 - R1) / 2
IF EOF(1) THEN GOTO 3050
R1 = R2: NR1 = NR2: ERRO1 = ERRO2
GOTO 3030
3050 RGMEDIO = I0 / I2
RG2MEDIO = I1 / I2
RG = SQR(RG2MEDIO)
RG2 = IRG2 / NRG2
RGUINIER = SQR(RG2)
CLS
PRINT "INTEGRAL DE (3/5)^.5*R*G(R)dR = "; I0
PRINT "INTEGRAL DE (3/5)*R^2*G(R)dR = "; I1
PRINT "NORMA DE G(R) = "; I2
PRINT "RAIO DE GIRO MEDIO = "; RGMEDIO
PRINT "MEDIA DO RAO DE GIRO AO QUADRADO = "; RG2MEDIO

```

```
PRINT "RAIZ DA MEDIA DO RAO DE GIRO AO QUADRADO = "; RG
PRINT "RAIO DE GUINIER AO QUADRADO: "; RG2
PRINT "RAIO DE GUINIER: "; RGUINIER
GOTO 3101
3100 CLS
3101 INPUT "DESEJA CALCULAR OUTRA MEDIA (S/N)"; A$
IF A$ = "S" THEN GOTO 3000
IF A$ = "N" THEN CLOSE : GOTO 10
CLS
GOTO 3100
```