

# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

## CRISTALIZAÇÃO EM FILMES DE $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ .



Tatiana Ferrari D'Addio

SBI-IFUSP



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.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Márcia C. A. Fantini

### BANCA EXAMINADORA:

Márcia C. A. Fantini (IFUSP) *Márcia C. de A. Fantini*  
Maria Cecília B. S. Salvadori (IFUSP)  
Francisco da Chagas Marques (IFGW-UNICAMP)

*Armando Corbani Ferraz*  
Prof. Armando Corbani Ferraz  
Presidente da Comissão de Pós Graduação

São Paulo, 2001.

*data da defesa 19/04/01.*

M  
ex. 1



## FICHA CATALOGRÁFICA

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

D'Addio, Tatiana Ferrari

Cristalização em filmes de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ .  
São Paulo, 2001.

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

Orientador: Márcia de Abreu Fantini  
Área de Concentração: Estrutura de Líquidos e Sólidos;  
Cristalografia.

Unitermos: 1. Carbetos de Silício Amorfo;  
2. Difração de Raio X; 3. Cristalização.

USP/IF/SBI-015/2001

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA

CRISTALIZAÇÃO EM FILMES DE  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ .

Tatiana Ferrari D'Addio

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, 2001.

## Agradecimentos:

- A todo o pessoal do laboratório, sem vocês, os problemas teriam sido bem mais complicados.
- A Dra. Yoshico, por me ajudar a encontrar forças para continuar, sempre.
- A Marcinha, Vini, Ângela, Shila, Rogério e todo o povo do LME-POLI, pela colaboração preciosa de todos vocês, e pela sempre incrível disponibilidade e boa vontade. Esse espírito de colaboração deveria ser regra, e não exceção...
- Ao Ten. Neri pela revisão do texto.
- Ao Prof. Sérgio Morelhão, pela dica certa na hora certa.
- À galera da clínica, não vou citar os nomes que são muitos, mas são todos, que tiveram toda a paciência do mundo comigo, e me fizeram descobrir o verdadeiro sentido e valor da amizade; e ao Pang, pela chance.
- Ao meu avô e as minhas tias Leda e Teda, pela inigualável companhia e apoio.
- À minha avó, por todas as conversas e almoços.
- À Márcia, pela orientação, no sentido mais pleno da palavra.
- À CAPES, pelo apoio financeiro.
- Ao Edu, pelo amor, companheirismo, estímulo e esperança.
- Ao meu querido irmão Thomaz, espero que um dia você entenda o que passei.
- Aos meus pais, pela compreensão, amor e tudo o mais.
- Ao papai do céu, pela certeza.

## ÍNDICE

Resumo .....	1
Abstract .....	2
1. Introdução .....	3
2. Procedimentos experimentais .....	13
2.1. Preparação das amostras .....	13
2.1.1. Amostras no estado <i>as grown</i> .....	13
2.1.2. Tratamentos térmicos .....	15
2.2. Caracterização das amostras .....	17
2.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier .....	19
2.2.2 Microscopia de Força Atômica .....	20
2.2.3 Difração de Raios X .....	21
3. Resultados e discussões .....	27
3.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier .....	28
3.2 Microscopia de Força Atômica .....	41
3.3 Difração de Raios X .....	45
4. Conclusões .....	65
Referências .....	67

## Resumo

Neste trabalho, analisamos as propriedades químicas, morfológicas e estruturais 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 a vapor assistida por plasma (PECVD), sob o efeito de pós-tratamentos térmicos. Todas as amostras foram depositadas no regime de "plasma faminto" por silano, utilizando como gases reativos o silano e o metano. Filmes crescidos nessas condições apresentam estrutura de ordem local similar à de carbeto de silício cristalino. Foram analisadas e correlacionadas as propriedades de filmes com diferentes composições, depositados sobre diferentes substratos. Nossos resultados não apenas são consistentes com dados da literatura, como também indicam que filmes estequiométricos são cristalizados a uma temperatura inferior às reportadas, com indícios de epitaxia do material sobre substrato de Si [100]. Os filmes não estequiométricos apresentam uma formação mais intensa de óxidos e não apresentam evidências de cristalização durante os processos de tratamento térmico.

## Abstract

In this work we have studied the chemical, morphological and structural properties of hydrogenated amorphous silicon carbide ( $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ) thin films, grown by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD), under annealing. All samples were deposited under "starving plasma" regime, from silane and methane mixtures. Films deposited under these conditions present short range order similar to crystalline silicon carbide. The properties of films having different carbon content, deposited on different substrates, were analyzed and correlated. The results are not only in agreement with previous published data, but also indicate that stoichiometric films are crystallized under lower temperature than those previously reported, besides indications of epitaxial growth over single-crystalline Si [100] substrate. Non-stoichiometric films present higher concentration of oxides and no evidence of crystallization under annealing.

## 1. Introdução

O material em estudo neste trabalho é o carbeto de silício amorfo hidrogenado,  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ , obtido na forma de filme fino por Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*, PECVD), muitas vezes citada como Descarga Luminescente (*Glow Discharge*).

As ligas amorfas à base de silício ( $a\text{-SiA}_x$ ,  $A = \text{C, N, O, Ge, etc.}$ ) têm sido muito estudadas nos últimos anos, devido à possibilidade de se controlar o *gap* óptico, variando-se a concentração  $x$  do componente da liga. Essas ligas são utilizadas em dispositivos eletrônicos<sup>[1,2]</sup>, como por exemplo, na confecção de componentes com alto *gap* óptico para uso em janela (*window layer*) e como camada isolante em transistores de filmes finos.

Para muitas aplicações, é necessário que o material tenha uma densidade de defeitos menor que  $10^{-17}\text{cm}^{-3}$ , o que se torna possível através da presença do hidrogênio no filme, que atua como passivador de ligações pendentes (*dangling bonds*).

Várias técnicas de deposição podem ser utilizadas para o crescimento de filmes finos de ligas amorfas à base de silício<sup>[2]</sup>: Deposição Química a Vapor (CVD, *Chemical Vapor Deposition*) e suas variantes (PECVD, *Plasma Enhanced-CVD*; ECRCVD, *Electron Cyclotron Resonance-CVD*, e CVD fotoinduzida) e *Sputtering*.

Uma das técnicas mais utilizadas no crescimento desses materiais é conhecida como PECVD. O processo de deposição do filme é baseado na decomposição de um composto gasoso nas proximidades da superfície do substrato<sup>[2]</sup>. Com essa técnica, podem-se construir dispositivos de grandes áreas, em escala industrial. Desde o trabalho de Anderson & Spear

(1977)<sup>[3]</sup>, utiliza-se essa técnica na preparação de filmes finos de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ , através da decomposição de silano ( $\text{SiH}_4$ ) e um hidrocarboneto. No nosso trabalho, utilizamos o metano ( $\text{CH}_4$ ).

No reator de PECVD, é aplicado um campo elétrico, criado por um gerador de rádio-freqüência, provocando uma descarga (plasma) na qual a energia cinética é transferida para a mistura gasosa, transformando-a em radicais reativos. Esses fragmentos reagem com o substrato, que é colocado em um dos eletrodos. As reações que causam a deposição do filme ocorrem tanto no gás como na superfície do substrato<sup>[2,4]</sup>.

A diferença entre PECVD e CVD está no processo de indução de quebra das ligações. Na deposição por PECVD, a quebra das ligações acontece na fase gasosa, e a formação do composto de interesse pode ocorrer a uma temperatura de substrato menor, com taxas de deposição maiores<sup>[5]</sup>.

É sabido da literatura que a presença de hidrogênio, além do silano, durante o processo de crescimento de filmes de silício hidrogenado, contribui para o crescimento de um material química e estruturalmente mais homogêneo, com a formação de nanocristais<sup>[6-9]</sup>. Atribui-se ao hidrogênio a quebra de ligações mais fracas, aumentando a mobilidade dos radicais de Si sobre o substrato, além de um efeito de *etching* de espécies indesejáveis e da superfície. Dessa forma, parece ser uma boa estratégia para crescer filmes de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  a utilização de diluição da mistura gasosa em hidrogênio, a fim de se obter um composto mais homogêneo, ou mesmo cristalino.

Em particular, no crescimento de filmes de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  a partir de silano e metano, podemos diferenciar dois regimes de deposição, assim denominados<sup>[10,11]</sup>:

- Regime de alta potência : as moléculas de silano e metano se dissociam no plasma.
- Regime de baixa potência: somente o silano é dissociado no plasma. Existe uma condição particular no regime de baixa potência, na qual a potência de rf é suficiente para quebrar todas as moléculas de  $\text{SiH}_4$ , mas insuficiente para as ligações mais estáveis do  $\text{CH}_4$ , fazendo com que todos os átomos de carbono no filme sejam incorporados através de ligações entre os radicais de silano e moléculas de metano. Reações adicionais de quebra do silano e metano acontecem no substrato aquecido. Nessas condições, dizemos que o plasma está faminto de silano (*starving plasma*), regime que é responsável pela obtenção de filmes homogêneos, com conteúdo de carbono próximos a 0,5 e gap óptico maior que  $4\text{eV}^{[12-14]}$ .

Trabalhos anteriores relatam a formação de filmes de carbeto de silício, crescidos a partir de metano e silano, com diluição de hidrogênio. Petrich e colaboradores<sup>[15]</sup> concluíram que o material formado é heterogêneo: o carbono ligado a hidrogênio forma ligações  $sp^3$ , enquanto que as ligações do carbono não hidrogenado são do tipo  $sp^2$ . Para baixos conteúdos de carbono (<20%), a rede do material é similar à do a-Si:H, contendo aglomerados de hidrogênio. Para conteúdos maiores de carbono, o material possui regiões com muito e pouco hidrogênio, mas não na forma de aglomerados; nesse caso, a fração de ligações de carbono  $sp^3$  é maior. A obtenção de um material homogêneo é certamente desejável. Para tanto, é necessário controlar a formação de defeitos e o conteúdo de hidrogênio e carbono, de forma a poder crescer um carbeto de silício amorfo hidrogenado com ligações predominantemente tetraédricas, distribuídas aleatoriamente na matriz amorfa.

Wang e colaboradores<sup>[16]</sup>, através de caracterizações por espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão, concluíram que filmes microcristalinos de carbeto de silício hidrogenado são muito mais difíceis de serem obtidos que filmes de silício hidrogenado microcristalino. Na realidade, a microcristalinidade do material é decorrente da segregação de pequenos cristalitos de silício, embebidos na matriz amorfa de carbeto, caracterizando uma separação de fases.

Demichelis e colaboradores<sup>[17,18]</sup> também obtiveram segregação de silício em filmes de carbeto de silício. Foram crescidos filmes intrínsecos, ou dopados com B e P, os quais mostraram ser formados por uma matriz amorfa de a-SiC:H com partículas de Si nanocristalinas dispersas, da ordem de 200Å.

Ouwens e colaboradores<sup>[19]</sup> relatam os efeitos da diluição em hidrogênio nas propriedades do a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H, crescido no regime de alta potência. A diluição reduz a densidade de ligações C-C, diminui as ligações C-CH<sub>3</sub> e aumenta as ligações Si-CH<sub>n</sub>, muitas vezes associadas à formação de poros no material<sup>[20]</sup>.

No Laboratório de Cristalografia (LCr) do IFUSP, vem sendo desenvolvido um projeto de pesquisa com o objetivo de caracterizar as propriedades morfológicas e estruturais de filmes finos de silício amorfo hidrogenado e ligas à base de silício, crescidos por PECVD, com a colaboração do Laboratório de Microeletrônica (LME) da POLI-USP. Estamos interessados em crescer filmes com baixa porosidade e também determinar a possível presença de nanocristais. As técnicas utilizadas nas caracterizações são o Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS) e a Difração de Raios X (DRX).

Em trabalhos anteriores da equipe<sup>[2,12-14]</sup>, observou-se que em condições específicas de deposição, conhecida como regime de "plasma faminto" por silano (*starving plasma*), é possível obter ligas com baixa condutividade elétrica ( $<10^{-14}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), alto *gap* óptico ( $\sim 4$  eV), baixa densidade de poros e número de coordenação dos átomos de silício próximo a 4, sugerindo a formação de uma material com ordem local similar ao carbeto de silício (SiC) cristalino. A estrutura de ordem local dos diferentes filmes é estudada por Espectroscopia de Absorção de Raios X (*EXAFS, Extended X-ray Absorption Fine Structure*) na borda K do silício, utilizando radiação síncrotron.

Neste trabalho, objetivamos a continuidade do estudo desses materiais, visando à análise do comportamento dos filmes sob efeito de tratamentos térmicos.

Trabalhos anteriores estudaram os efeitos de tratamentos térmicos sobre as propriedades do carbeto de silício amorfo hidrogenado. DellaMea e colaboradores<sup>[21]</sup> analisaram o efeito de tratamentos térmicos entre 200°C e 800°C nas propriedades desse material, crescido por descarga luminescente e *sputtering* reativo. Os filmes crescidos por *sputtering* possuem composição menos homogênea que a dos filmes crescidos por descarga luminescente. Para temperaturas inferiores a 400°C, observam-se mudanças na densidade. Para temperaturas entre 400° e 700°C, há primeiramente a quebra das ligações Si-H ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ) e então C-H ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ). Para  $T > 600^\circ\text{C}$ , o material se degrada.

Demichelis e colaboradores<sup>[22]</sup> estudaram o efeito de tratamentos térmicos moderados entre 200°C e 400°C em filmes de carbeto ricos em silício, depositados por descarga luminescente em regime de baixa potência e *sputtering*. Sabe-se que o hidrogênio determina as características ópticas,

elétricas e estruturais do material. Para temperaturas entre 350°C e 400°C, abaixo da temperatura de cristalização, o material perde hidrogênio. Acima de 300°C, os filmes depositados por descarga luminescente mostram uma densidade de defeitos menor, associada à melhoria nas propriedades morfológicas do material. As ligações de carbono nos filmes crescidos por descarga luminescente são preferencialmente  $sp^3$  e nos filmes crescidos por *sputtering* há uma grande concentração de ligações  $sp^2$  do carbono. O efeito do tratamento térmico à baixa temperatura ( $\sim 250^\circ\text{C}$ ) é remover as ligações pendentes e reorganizar a matriz amorfa. A efusão de hidrogênio em temperaturas mais altas ( $>300^\circ\text{C}$ ) volta a produzir defeitos no material. Para tratamentos térmicos em temperaturas mais altas, entre 200°C e 1000°C por 1 a 10 horas<sup>[23]</sup>, observa-se a formação de microcristais de silício para  $T > 800^\circ\text{C}$ . A presença de carbono em concentração superior a 15 at.% inibe a formação desses microcristais, enquanto que a diluição em  $\text{H}_2$  favorece a formação dos mesmos. A temperatura de segregação de cristalitos de 200Å de silício na matriz de carbetto, em torno de 800°C, é superior à reportada para o a-Si:H, que é em torno de 700°C. A essa temperatura, há perda total de hidrogênio. Para 40 at.% de carbono, o aparecimento dos cristais de Si ocorre a 1000°C, sendo que não há formação de cristais de SiC, mas apenas um aumento no número de ligações Si-C. O grau de cristalinidade, ou seja o aumento da fração de silício nanocristalino no material, determina sua condutividade elétrica<sup>[24]</sup>. Taxas de deposição mais baixas promovem o crescimento de filmes nanocristalinos com maior número de coordenação do Si (entre 3,3 e 3,8) e concentração de hidrogênio em torno de 20%. Um estudo da estabilidade, entre 250°C e 500°C, de filmes de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  crescidos por PECVD, usando misturas de  $\text{SiH}_4$  com  $\text{CH}_4$  ou  $\text{C}_2\text{H}_2$ <sup>[25]</sup>, mostrou que todos os filmes são óptica e quimicamente estáveis a temperaturas de tratamento térmico inferiores a 400°C, quando ocorre efusão de hidrogênio. A 500°C, ainda se

observam ligações C-H. Somente os filmes estequiométricos crescidos a partir de metano são estáveis a temperaturas maiores que 400°C, mostrando que o processo de incorporação do carbono na matriz é diferente para os dois gases estudados. Amostras quasi-estequiométricas<sup>[26]</sup>, ou seja, com  $0,45 < x < 0,55$ , depositadas por PECVD a partir de SiH<sub>4</sub> e CH<sub>4</sub>, tratadas termicamente a vácuo de 200°C até 1000°C, mostraram uma saída contínua de hidrogênio, que começa em 200°C e tem seu máximo em 700°C. O hidrogênio é liberado gradualmente das ligações com Si, e a partir de 500°C, das ligações C-H<sub>n</sub>. O aumento no número de ligações Si-C é apreciável para  $T > 500^\circ\text{C}$ . O material não apresenta segregação significativa de partículas cristalinas de silício, mas, para tratamentos térmicos acima de 750°C, ocorre a formação de agregados de carbono do tipo grafite, responsáveis pelo decréscimo do gap óptico do material<sup>[11]</sup>.

Filmes finos de carbeto de silício amorfo hidrogenado crescidos por PECVD a partir de tetrametilsilano apresentam uma alta concentração de ligações Si-CH<sub>n</sub>, Si-H<sub>n</sub> e C-H<sub>n</sub><sup>[27]</sup>. Tratamentos térmicos em ar entre 200°C e 600°C mostram a formação de ligações Si-O e um decréscimo significativo nas ligações de H com Si e C a partir de 600°C, quando ocorre uma diminuição significativa na tensão mecânica dos filmes. Acima de 400°C, observa-se efusão de hidrogênio. Os filmes depositados sobre substratos diferentes apresentaram texturas diferentes.

Filmes depositados por PECVD, a partir de SiH<sub>4</sub> e acetileno, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, têm suas propriedades dependentes da razão entre os gases e da potência de rf<sup>[28]</sup>. Tratamentos térmicos em temperaturas entre 400°C e 800°C mostram que, para uma dada razão entre os gases, é possível aumentar o número de ligações Si-C em decorrência do tratamento térmico. Por outro lado, a 800°C, observa-se forte oxidação do material, quando desaparecem as ligações Si-H.

Filmes depositados por ECRCVD a partir de  $\text{SiH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  possuem grande quantidade de hidrogênio (~40%) no estado *as-grown*<sup>[29]</sup>. Em amostras aquecidas por 1 min. entre 300°C e 900°C, observou-se efusão de hidrogênio e aumento significativo das ligações Si-C a partir de 600°C, em atmosfera de  $\text{N}_2$ ; para tratamentos a vácuo, há formação de poros para  $T < 600^\circ\text{C}$  e a efusão de hidrogênio é observada a 300°C. Toal e colaboradores<sup>[30]</sup> também depositaram por ECRCVD filmes de carbetto de silício a partir de silano, metano e hidrogênio em temperaturas entre 30°C e 710°C, observando a formação de cristais de SiC em filmes depositados a 690°C.

Outro método de cristalização de filmes amorfos é através de bombardeamento com um laser<sup>[31]</sup>. Filmes crescidos por PECVD a partir de  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{CH}_4$ , diluídos ou não em  $\text{H}_2$ , quando irradiados com um laser de  $\lambda = 248\text{nm}$ , com 100 ou 200 pulsos de 20ns e energia de  $0,2 \text{ Jcm}^{-2}$ , mostram um aumento no número de ligações Si-C e uma diminuição nas ligações Si-O. Além disso, dados de espectroscopia de absorção no infravermelho mostraram que a frequência da vibração da ligação Si-C se aproxima do valor obtido para o material cristalino, indicando um ordenamento na estrutura. O bombardeamento com laser também contribui para um aumento na dureza mecânica do material.

Filmes crescidos a 420°C por *magnetron sputtering*<sup>[32]</sup>, a partir de um alvo de carbetto de silício em atmosfera de argônio, apresentam cristalitos de SiC da ordem de 200Å. O aumento da temperatura de deposição ( $420^\circ\text{C} < T < 690^\circ\text{C}$ ) contribui para o aumento no número de cristalitos formados. Esse resultado é importante, visto que são necessárias temperaturas de deposição entre 1150°C e 1400°C para se obter a fase cristalina  $\beta$ -SiC em filmes crescidos por deposição química a vapor.

Outros métodos de estudo da cristalização do carbeto de silício envolvem materiais de partida cristalinos que são amorfizados e posteriormente recristalizados para investigar as propriedades estruturais<sup>[33]</sup>. O composto cristalino 6H-SiC pode ser amorfizado por implantação iônica de Si. Quando submetido a tratamentos térmicos, observa-se a nucleação de cristalitos a 800°C e crescimento epitaxial a 1000°C.

Técnicas mais dispendiosas são utilizadas para se obterem filmes cristalinos. Filmes de carbeto de silício, crescidos por epitaxia de feixe molecular<sup>[34]</sup> a partir de butil-dimetil-silano $[(\text{CH}_3)_3\text{C-SiH}(\text{CH}_3)_2]$ , são cristalinos à temperatura de deposição de 830°C e apresentam crescimento epitaxial sobre Si(100).

É importante salientar que não há na literatura menção acerca da cristalização do carbeto de silício amorfo, depositado por CVD e suas variantes, em temperaturas de pós-tratamentos térmicos inferiores a 1200°C. A cristalização só ocorre em filmes crescidos a alta temperatura (~700°C). À baixa temperatura em geral ocorre segregação de Si. Dessa forma é importante desenvolver técnicas de crescimento e tratamentos térmicos que permitam cristalizar esse material a mais baixa temperatura.

No nosso trabalho, devido ao fato de o material no estado amorfo apresentar uma estrutura de ordem local similar ao composto cristalino, investigamos a possível existência de nanocristais nos filmes no estado *as-grown*. Como os filmes não apresentaram pequenos cristais nesse estado, passamos a efetuar tratamentos térmicos em temperaturas crescentes entre 400°C e 1000°C. Esperávamos poder cristalizar as amostras a temperaturas mais baixas que as reportadas na literatura (~1200°C) em filmes depositados por PECVD, devido à boa organização da estrutura local de partida. Após os diferentes tratamentos térmicos, a estrutura de longo

alcance e formação de cristais foi analisada pela técnica de Difração de Raios X (DRX); a morfologia do filme foi investigada por Microscopia de Força Atômica (AFM) e a análise das ligações químicas por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

No Capítulo 2, são apresentados os procedimentos experimentais de preparação e tratamentos térmicos das amostras, bem como as técnicas de caracterização utilizadas.

No Capítulo 3, são descritos e discutidos os resultados obtidos.

No Capítulo 4, são apresentadas as conclusões do trabalho.

## 2. Procedimentos experimentais

### 2.1. Preparação das amostras

As amostras utilizadas neste trabalho foram crescidas pelo método de Deposição Química de Vapor Assistida por Plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*, PECVD) no reator do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP, São Paulo.

Para a deposição do  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ , foram utilizados como gases reativos o silano ( $\text{SiH}_4$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ), diluídos em hidrogênio ( $\text{H}_2$ ). As amostras foram depositadas no regime de "plasma faminto" por silano.

#### 2.1.1. Amostras no estado *as grown*

A primeira fase do trabalho foi a pré-seleção do material a ser estudado. Para isso, levamos em conta trabalhos anteriores<sup>[2]</sup>, de onde sabíamos que esses filmes, para ter as propriedades desejadas, deveriam ser crescidos no regime de plasma faminto, com potência de rf maior que 50 W e alta diluição em hidrogênio<sup>[2,6]</sup>. As análises de RBS, EXAFS e SAXS<sup>[12-14]</sup> indicavam que alguns filmes eram estequiométricos ( $x \sim 0,5$ ), com número de coordenação dos átomos de C em torno de Si próximo a 4 e baixa densidade de poros.

Esses resultados indicavam a formação de um material morfologicamente homogêneo, com composição e ordem local similar ao Si-C cristalino. Por essa razão, esses filmes foram selecionados para uma análise da estrutura de longo alcance por difração de raios X (DRX).

Apresentamos na tabela 1 as condições de deposição das amostras, que foram crescidas (180 min. de deposição) no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LME-EPUSP), e alguns resultados de suas caracterizações<sup>[12-14]</sup>.

Tabela 1: fluxo de SiH<sub>4</sub>, fluxo de CH<sub>4</sub>, fluxo de H<sub>2</sub> (em unidade *sccm* = *standard cubic centimeter per minute*), potência (P), espessura da amostra (e), concentração de carbono (x) na fórmula química a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H e número de coordenação (N<sub>C</sub>) de átomos de carbono na primeira esfera do silício.

Amostra	<SiH <sub>4</sub> > sccm	<CH <sub>4</sub> > sccm	<H <sub>2</sub> > sccm	P (W)	e (±10Å)	x (±0,02)	N <sub>C</sub> (±10%)
36902h2p	3,6	32	100	100	9640	0,58	3,7
36906h2p	3,6	32	300	100	4990	0,51	3,6
15998h4p	1,5	150	400	200	3000	0,60	3,9

A espessura dos filmes foi medida por perfilometria, no LME-EPUSP, no equipamento Dektak 3030.

De um conjunto amplo de amostras produzidas em diferentes condições experimentais, as três amostras acima foram escolhidas a partir dos resultados de estequiometria e distribuição de ligações químicas, ou seja, com  $x \geq 0,5$  e com as maiores áreas abaixo das bandas de ligação Si-C.

A figura 1 apresenta os resultados de medidas de espectroscopia de infravermelho que possibilitam determinar o número de ligações heteronucleares Si-C. Quanto maior a área sob a banda associada às ligações Si-C ( $\sim 800\text{cm}^{-1}$ ), melhor é o material. Como podemos observar na figura 1, a amostra 36906h2p ( $x \sim 0,5$ ) possui o maior número de ligações Si-C; as amostras 36902h2p e 15998h4p, apesar de terem estequiometria similar ( $x \sim 0,6$ ), possuem uma distribuição de ligações químicas bastante diferente (áreas diferentes abaixo do pico de Si-C, ligações C-C e maior número de ligações C-H<sub>n</sub> na amostra 15998h4p).

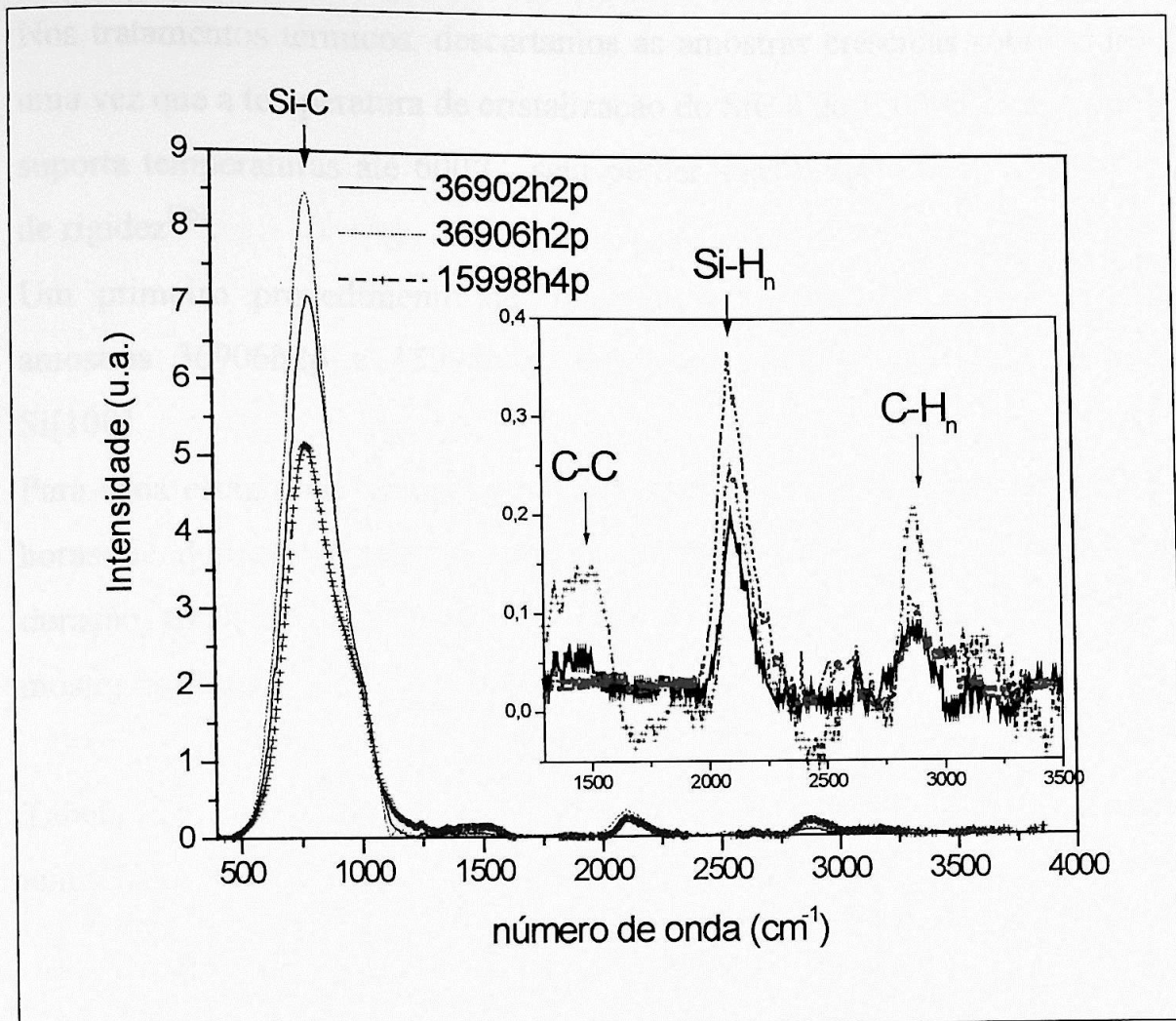


Figura 1: Espectros de FTIR para as amostras 36906h2p, 36902h2p e 15998h4p, normalizadas pela espessura.

As amostras foram depositadas sobre substratos de carbono liso (C-UDAC), vidro e Si mono cristalino orientado nas direções [100] e [111]. Apenas a amostra 36906h2p não foi depositada sobre Si [111].

#### 2.1.2. Tratamentos térmicos:

Como as medidas de DRX nas amostras no estado *as grown* não indicavam a presença de cristalitos nos filmes, passamos para a segunda fase do trabalho, que tinha como objetivo induzir a formação de cristais, através de tratamento térmico.

Nos tratamentos térmicos, descartamos as amostras crescidas sobre vidro, uma vez que a temperatura de cristalização do SiC é de  $1200^{\circ}\text{C}$ <sup>[35]</sup>, e o vidro suporta temperaturas até  $600^{\circ}\text{C}$ , sem perder suas propriedades mecânicas de rigidez<sup>[36]</sup>.

Um primeiro procedimento de tratamentos térmicos foi realizado nas amostras 36906h2p e 15998h4p, depositadas sobre C-UDAC e sobre Si[100].

Para cada estágio de temperatura, realizamos dois tratamentos, um com 2 horas de duração, e após as devidas análises, outro com 10 horas de duração, totalizando 12h por estágio de temperatura. A tabela 2, a seguir, mostra os estágios de tratamentos térmicos efetuados.

Tabela 2: nomenclatura do tipo de tratamento térmico efetuado, temperatura (T) e tempo de duração do tratamento térmico (D).

Nomenclatura	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	D(h)
T1	400	2
T2	400	10
T3	600	2
T4	600	10
T5	800	2
T6	800	10
T7	1000	2
T8	1000	10

Todas as amostras foram introduzidas no forno juntas, para garantir as mesmas condições experimentais.

Um segundo procedimento de tratamentos térmicos foi feito com as amostras 36906h2p e 15998h4p crescidas sobre substrato de Si [100], e com a amostra 15998h4p sobre Si [111]. Além disso, foi estudada uma amostra 36902h2p crescida sobre Si [100] e Si [111].

Esse segundo tratamento térmico foi realizado em passos de 200°C e tempo de 12h, isto porque, no primeiro procedimento, após 2h de tratamento térmico, não foram observadas variações significativas nos dados de DRX. Os tratamentos foram realizados no Laboratório de Supercondutividade do IFUSP, em um forno resistivo tubular Lindberg-Blue, com controlador – programador de temperatura, operando até 1100°C, em atmosfera de argônio com fluxo contínuo. O equipamento foi cedido pelo Prof. Renato F. Jardim. Não foram realizados tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 1000°C, porque, além da restrição experimental do forno acima especificado, que implicaria numa alteração das condições sequenciais desses tratamentos, temperaturas superiores já foram pesquisadas na literatura, mostrando a cristalização do material a 1200°C. Nosso objetivo era obter a cristalização a uma temperatura inferior a 1200°C.

## 2.2- Caracterização das amostras

Para o estudo das amostras, foram selecionadas as seguintes técnicas:

- FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier), para a análise da estrutura química;
- DRX (Difração de Raios X), para a análise da estrutura cristalina;
- AFM (Microscopia de Força Atômica), para a análise da superfície do material.

A tabela 3 lista, para cada técnica de caracterização, os tipos de substrato das amostras analisadas.

Tabela 3: nome da técnica, substrato de silício, substrato de carbono amorfo ultra denso.

Técnica	Si		C-UDAC
	[100]	[111]	
FTIR	X		
DRX	X	X	X
AFM	X		

No primeiro procedimento de tratamentos térmicos, foram efetuadas diversas análises, tanto para a amostra 36906h2p quanto para a amostra 15998h4p, como mostra a tabela 4.

Tabela 4: etapa do primeiro tratamento térmico, análise com DRX, análise com FTIR, análise com AFM.

Tx	DRX		FTIR	AFM
	Si[100]	C-UDAC		
As grown	X	X	X	X
T1		X	X	
T2		X	X	
T3		X	X	
T4		X	X	X
T5		X	X	
T6		X	X	X
T7	X	X	X	
T8	X	X	X	X

Após cada etapa do segundo procedimento de tratamentos térmicos, somente foram efetuadas medidas de DRX.

A seguir apresentamos uma breve descrição de cada uma das técnicas de análise utilizadas neste trabalho, e das condições experimentais em que foram realizadas as medidas.

### 2.2.1- Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Na Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), podemos analisar a composição química da amostra.

Como sabemos, as ligações químicas podem vibrar em diferentes frequências, dependendo do tipo da ligação e dos elementos presentes. Através de uma fonte de luz contínua na região do infravermelho, podemos excitar a maioria destas ligações, obtendo assim informações sobre a amostra<sup>[2,37]</sup>.

Na técnica de FTIR precisa-se selecionar a energia de excitação da amostra. Experimentalmente, isso se faz através de um interferômetro de Michelson, onde um feixe de luz contínuo é inicialmente dividido em dois feixes por um *beamsplitter*. Esses feixes são direcionados a dois espelhos e refletidos de volta ao *beamsplitter*. Nessa reflexão, é gerada uma pequena diferença de caminho, já que um dos espelhos utilizados nesse aparato é fixo e o outro móvel. Pelo princípio da superposição, haverá interferências construtivas e destrutivas para diferentes comprimentos de onda, dependendo da posição do espelho, selecionando-se então o comprimento de onda que irá interagir com a amostra.

Para utilizar o FTIR, a luz é direcionada para a amostra de interesse, e a intensidade é medida usando um detetor de infravermelho. A intensidade de luz incidente no detetor é medida como função da posição do espelho, e utilizando uma transformada de Fourier gera-se o espectro de intensidade por número de onda<sup>[38]</sup>.

Todas as medidas de FTIR foram efetuadas no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, no equipamento BIO-RAD FTS-40, utilizando como substrato Si [100]. Os filmes foram medidos à temperatura ambiente em atmosfera de nitrogênio, com resolução de  $8\text{cm}^{-1}$ .

Na tabela 5, a seguir, apresentamos os números de onda referentes a cada tipo de vibração das ligações pesquisadas nos filmes<sup>[1,2]</sup>.

Tabela 5: denominação da ligação química, modo de vibração, número de onda da ligação.

Ligação	Modo	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
Si-H <sub>n</sub>	<i>Wagging</i>	640
Si-H (a-Si:H)	<i>Stretching</i>	2000
Si-H <sub>2</sub> (a-Si:H)	<i>Stretching</i>	2100
Si-H (a-Si <sub>1-x</sub> C <sub>x</sub> :H)	<i>Stretching</i>	2100
C-H <sub>n</sub>	<i>Stretching</i>	2900
Si-O / Si-CH <sub>n</sub>	<i>Stretching</i>	950-1100
Si-C (a-Si <sub>1-x</sub> C <sub>x</sub> :H)	<i>Stretching</i>	720-780
Si-C (c-SiC)	<i>Stretching</i>	800

## 2.2.2 Microscopia de Força Atômica

A técnica utilizada para a investigação da morfologia da superfície dos filmes de SiC foi a Microscopia de Força Atômica (AFM). O AFM é formado basicamente por dois componentes, um correspondente à varredura e outro atuando como sonda. Essa sonda consiste de uma ponta que se encontra no final do *cantilever*, varrendo a superfície da amostra. Por meio de um feixe de laser defletido pelo *cantilever* e detectado por um fotodiodo, é possível monitorar sua deflexão, mantendo-a constante através de correções na altura z do *cantilever*. Então, para cada ponto x,y da varredura é associado a uma correção z, gerando ao final da varredura uma imagem tridimensional da superfície da amostra (ver figura 2)<sup>[39,40]</sup>.

As imagens apresentadas neste trabalho foram obtidas utilizando o modo de contato<sup>[39]</sup>, onde a ponta varre a amostra mantendo sempre contato físico com a mesma, através de forças de interação Van der Waals.

A ponta que se mostrou mais adequada para análise do SiC foi a de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , pelo fato de o SiC ser um material duro e requerer, portanto, uma ponta resistente.

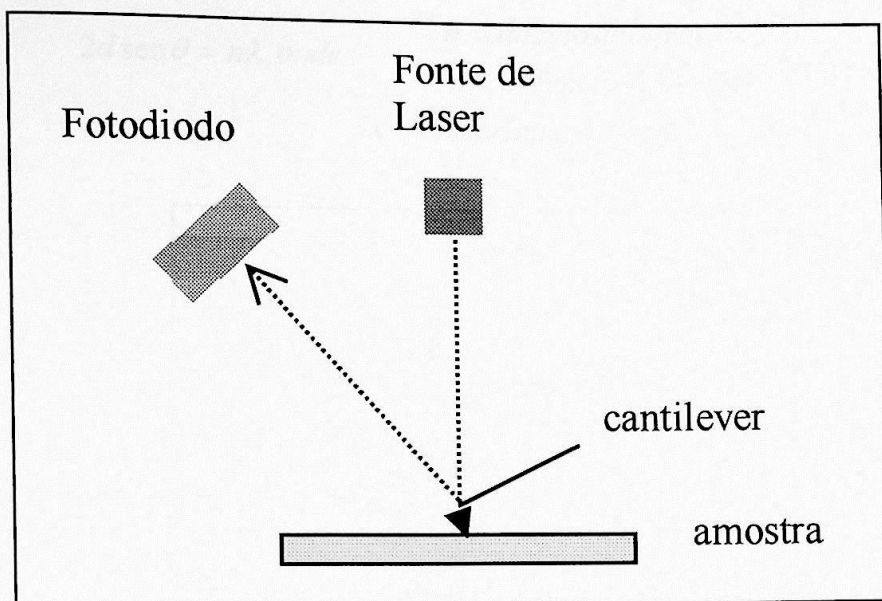


Figura 2: Esquema básico do AFM.

As medidas foram efetuadas no Laboratório de Filmes Finos do IFUSP, em equipamento cedido pela Prof<sup>a</sup>. Maria Cecília B. S. Salvadori, utilizando um microscópio modelo NanoScope III-a fabricado pela Digital Instruments, em modo de contato.

### 2.2.3 - Difração de raios X

Na difração de raios X, podemos analisar a estrutura cristalina do material, determinando politipos num material ordenado ou localizando cristalitos dentro de uma matriz amorfa. A estrutura de ordem local pode ser determinada por difração de raios X, mas é comum e mais facilmente analisada por espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS).

O processo de difração de raios X se baseia na interferência construtiva ou destrutiva de um feixe de raios X com o material a ser estudado, uma vez que o comprimento de onda desses raios ( $\sim 1\text{\AA}$ ) tem a mesma ordem de

grandeza das distâncias interatômicas. A figura 3 mostra o processo de difração, segundo a Lei de Bragg<sup>[41]</sup> :

$$2d \sin \theta = n\lambda, \text{ onde :}$$

$d = \text{distância interplanar,}$   
 $\theta = \text{ângulo de difração,}$   
 $n = \text{ordem de difração,}$   
 $\lambda = \text{comprimento de onda incidente.}$

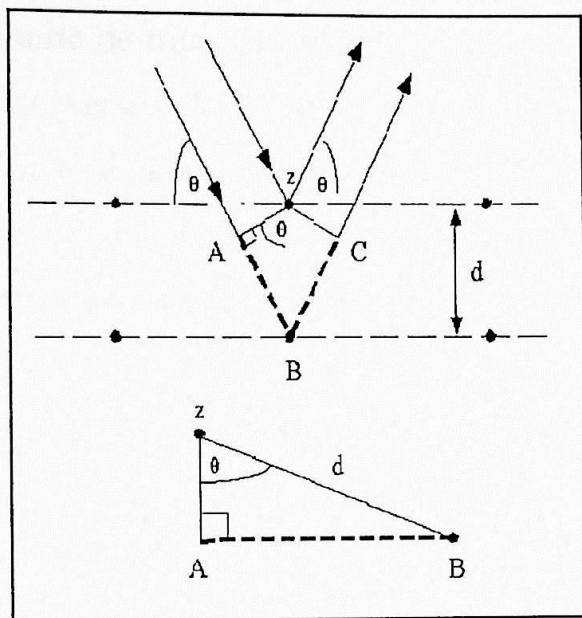


Figura 3: Esquema do processo de difração de raios X num cristal perfeito.

Num cristal imperfeito, ou em um material policristalino, podemos calcular o tamanho médio do cristalito difratante em cada direção, através da fórmula de Scherrer<sup>[41]</sup>:

$$D_{hkl} = \frac{0,89\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}, \text{ onde :}$$

$\lambda = \text{comprimento de onda incidente,}$   
 $\beta_{hkl} = \text{largura à meia altura da reflexão,}$   
 $\theta_{hkl} = \text{ângulo de Bragg da reflexão,}$   
 $hkl = \text{índices de Miller da reflexão.}$

Podemos estabelecer uma faixa de detecção para tamanho de cristalitos, de dados de difração de raios X convencionais, entre 10Å e 1000Å<sup>[41]</sup>. A distinção entre um material cristalino e amorfo pode ser vista em um difratograma, a intensidade espalhada por um material cristalino é quase nula em todo o espectro, exceto em certos ângulos, onde ocorrem picos

intensos e finos, determinados pela Lei de Bragg. Ambos os materiais sólidos amorfos e os líquidos possuem estruturas caracterizadas por uma quase total ausência de periodicidade, e uma tendência apenas à ordem local, vista no empacotamento atômico preferencial a uma certa distância típica; o resultado é um difratograma mostrando somente um ou dois máximos alargados. Quanto mais larga é a reflexão, menor é o tamanho do grão cristalino. O limite de transição entre um material amorfo e cristalino é um assunto controverso. A diferença entre um material amorfo e cristalino está na dimensão da ordem de longo alcance, ou seja, no tamanho do cristalito. Podemos considerar um material nanocristalino aquele que possui um empacotamento entre 5 e 50 planos cristalinos ( $d \sim [2; 2,5] \text{Å}$ ), portanto com tamanhos de grão entre 10Å e 100Å. Essa definição de material nanocristalino é comumente encontrada na literatura. Para tamanhos de grão maiores que 100Å, diremos que o material é microcristalino.

Para todas as medidas, utilizamos radiação  $K_{\alpha}$  do Cu, com  $\lambda = 1,5418 \text{Å}$ .

A largura à meia altura deve ser corrigida, pois temos uma largura mínima instrumental, obtida medindo-se um cristal de silício padrão. Essa correção é dada por<sup>[41]</sup>:

$$\beta_{hkl} = \sqrt{B_{hkl}^2 - b_{hkl}^2}, \text{ onde: } \begin{array}{l} B_{hkl} = \text{largura à meia altura ajustada,} \\ b_{hkl} = \text{largura à meia altura instrumental.} \end{array}$$

Nos nossos cálculos, utilizamos para  $b_{hkl}$  o valor de 0,145Å, que corresponde ao valor médio das reflexões (111) e (200) do Si padrão, uma vez que as nossas medidas se encontram na região intermediária das reflexões acima mencionadas.

A partir da Lei de Bragg, podemos calcular as posições esperadas das reflexões de um determinado material, uma vez que as distâncias interplanares ( $d$ ) estão catalogadas. O LCr-USP possui a versão 2.13a do arquivo de fichas de policristais padrões, JCPDS, de 1992. Esse arquivo foi

utilizado para se pesquisarem os politipos do SiC; no qual estão catalogadas 12 estruturas diferentes.

Trabalhos anteriores<sup>[35]</sup> mostraram que o SiC crescido por PECVD cristaliza em fases cúbica e hexagonais, que segundo os arquivos do JCPDS correspondem a 7 fichas<sup>[42-48]</sup>. As reflexões mais intensas dessas fases estão relacionadas na tabela 6, a seguir.

Podemos observar da tabela que diversas fases são de difícil diferenciação, portanto muitas vezes não podemos indexar exatamente o politipo nem os índices de Miller associados a uma determinada reflexão.

Tabela 6: Politipo do SiC, número da ficha do JCPDS, distância interplanar da reflexão, ângulo no detetor (calculado pela Lei de Bragg com  $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ), intensidade relativa da reflexão e índice de Miller do plano.

Politipo	Ficha	d (Å)	2θ (°)	Intensidade (%)	h k l
Cúbico (3C)	29-1129	2,52	35,63	100	1 1 1
		2,18	41,42	20	2 0 0
Hexagonal 2H	29-1126	2,669	33,58	79	1 0 0
		2,515	35,70	51	0 0 2
		2,357	38,18	100	1 0 1
	29-1130	2,67	33,56	60	1 0 0
		2,52	35,63	100	0 0 2
		2,36	38,13	80	1 0 1
Hexagonal 4H	22-1317	2,661	33,68	20	1 0 0
		2,573	34,87	100	1 0 1
		2,513	35,73	80	0 0 4
		2,352	38,27	90	1 0 2
	29-1127	2,669	33,58	25	1 0 0
		2,579	34,78	100	1 0 1
		2,515	35,70	35	0 0 4
		2,357	38,18	94	1 0 2
Hexagonal 6H	29-1131	2,621	34,21	40	1 0 1
		2,511	35,76	100	1 0 2
		2,352	38,27	20	1 0 3
		2,174	41,54	10	1 0 4
Hexagonal 5H	42-1360	4,27	20,80	30	0 0 3
		2,63	34,09	50	1 0 0
		2,52	35,63	100	0 0 5

Descreveremos a seguir as condições de medida para as análises de DRX, que foram efetuadas no Laboratório de Cristalografia do IFUSP (LCr-IFUSP).

No primeiro procedimento de tratamentos térmicos, realizamos medidas de DRX nas amostras 36906h2p e 15998h4p, crescidas sobre C-UDAC, no equipamento URD-6 (marca Zeiss Jena), com incidência rasante, ou seja, os eixos  $\theta$  e  $2\theta$  desacoplados ( $\theta=5^\circ$ ), com  $2\theta$  variando de  $[20,50]^\circ$ , em passos de  $0,05^\circ$  e tempo por passo de 100s. Não foi possível medir as amostras sobre Si [100] nessas condições, pois o equipamento não possui monocromador, somente um filtro de Ni, acarretando o aparecimento de picos espúrios na medida, pois o tubo contém contaminações (outros comprimentos de onda) que difratam no substrato cristalino, impedindo quaisquer conclusões.

Ao final desse procedimento de tratamentos térmicos, realizamos medidas dos filmes sobre o substrato de Si [100], em outro difratômetro (marca Rigaku) em geometria  $\theta$ - $2\theta$ , que possui monocromador curvo de grafite. Temos nesse caso duas condições de medida:

- Medida "no máximo" do substrato: a amostra é colocada no equipamento de tal forma que o feixe de raios X interfere construtivamente com a estrutura cristalina do substrato; esse arranjo pode ser verificado com o equipamento a uma potência de 0,1KW (10kV/10mA), ajustando-se o goniômetro na posição da reflexão do substrato e posicionando a amostra até que as contagens no detetor sejam máximas. Nessas condições pode-se medir a difração de cristalitos orientados na mesma direção do substrato.
- Medida "fora do máximo" do substrato: a amostra é colocada no equipamento de tal forma que o feixe de raios X interfere destrutivamente com a estrutura cristalina do substrato. Esse efeito é

conseguido através de um pequeno desalinhamento da amostra. Nessa condição observa-se a difração de cristalitos orientados em direções aleatórias.

Em ambas as condições, utilizamos passos de  $0,05^\circ$ , tempo por passo de 4s e potência no equipamento de 0,8kW (40KV/20mA). A geometria utilizada foi sempre  $\theta$ - $2\theta$ , já que o equipamento não permite facilmente o desacoplamento dos eixos.

Para as amostras sobre Si [100], o intervalo de medida foi de  $[20,50]^\circ/2\theta$ , pois a reflexão (400) do Si ocorre em  $69,1^\circ/2\theta$ , e para as amostras sobre Si [111] o intervalo de medida foi de  $[30,50]^\circ/2\theta$ , pois a reflexão (111) do Si ocorre em  $28,4^\circ/2\theta$ .

No segundo procedimento de tratamentos térmicos, efetuamos as medidas de DRX no equipamento Rigaku, nas condições de medida que descrevemos acima. Além disso, foram realizadas medidas de DRX em difratômetro Philips do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP, em geometria de incidência rasante ( $\theta \sim 5^\circ$ ) e óptica apropriada, nas mesmas amostras acima citadas, tratadas a  $400^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ . Os resultados confirmaram os dados obtidos nos difratômetros do LCr-IFUSP.

### 3. Resultados e discussões

Para uma melhor discussão dos resultados, apresentaremos os mesmos subdivididos por técnica e por amostra, avaliando o comportamento das amostras sob o efeito dos tratamentos térmicos.

A tabela 7 apresenta um resumo dos resultados encontrados na literatura, relatados no Capítulo 1 acerca de tratamentos térmicos em filmes de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ , depositados por processos CVD. Esses resultados serão comparados com os nossos dados.

Tabela 7: Resumo dos resultados de tratamentos térmicos em filmes amorfos de carbeto de silício hidrogenado, crescidos por processos CVD.

Temperatura de tratamento térmico (°C)	Resultados	Refs.
300	mudanças de densidade diminuição de defeitos	21,22
400 <sup>a</sup>	mudanças de densidade quebra de Si-H perda de H aumento de defeitos	21,22,24, 25,27
500	quebra de C-H aumento das ligações Si-C	21,25,26, 29
600	degradação oxidação diminuição da tensão mecânica	21,25,27
700 <sup>b</sup>	perda total de H	26
800 <sup>c</sup>	segregação de nanocristais de Si ( $x < 15\text{at.}\%$ ) formação de agregados de C-grafite forte oxidação	23,26,28
1000	segregação de nanocristais de Si ( $x > 40\text{at.}\%$ )	23
1200	cristalização	32

<sup>a</sup> formação de cristais de SiC em filmes crescidos a 420°C por *magnetron sputtering*<sup>[32]</sup>.

<sup>b</sup> formação de cristais de SiC em filmes crescidos a 710°C por ECRCVD<sup>[30]</sup>.

<sup>c</sup> formação de cristais de SiC em filmes crescidos a 830°C por epitaxia de feixe molecular e epitaxia sobre Si(100)<sup>[34]</sup>.

### 3.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

#### Amostra 36906h2p

Os resultados das medidas de FTIR se encontram na figura 4. A tabela 8 mostra os ajustes de funções Lorentzianas para cada pico do espectro em função da temperatura.

A partir desses resultados, podemos identificar as seguintes mudanças químicas no material:

- Pode-se observar a 600°C o aparecimento de picos relativos às ligações Si-O ( $\sim 460\text{cm}^{-1}$  e  $1100\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ ), indicando a oxidação do material. A partir de 800°C, há aumento de área e diminuição de largura dos picos, apesar dos tratamentos térmicos terem sido efetuados em atmosfera inerte. Esses resultados são compatíveis com a literatura<sup>[27,28]</sup>, como mostra a tabela 7, ou seja, o carbetto de silício tem tendência a absorver oxigênio.
- A partir de 600°C, desaparecem os picos relativos às ligações C-H<sub>n</sub> ( $\sim 3000\text{cm}^{-1}$ ), sendo que existem mais ligações C-H<sub>2</sub> que C-H<sub>3</sub>, contudo o pico relativo à ligação Si-H<sub>n</sub> ( $\sim 2000\text{cm}^{-1}$ ) só desaparece a 1000°C. A 600°C, tem-se a menor área correspondente às ligações Si-CH<sub>n</sub>. Nossos resultados concordam com dados da literatura, mostrados na tabela 7, que mencionam o início da perda de H das ligações C-H<sub>n</sub> em torno de 500°C e perda total de H a 700°C. Entretanto nossos dados apontam para uma perda total das ligações Si-H<sub>n</sub> posterior, somente após a quebra de todas as ligações C-H<sub>n</sub>. Embora não tenhamos feito uma análise quantitativa desses resultados, eles indicam que o H em nossos filmes está preferencialmente ligado ao Si e não ao C, donde se conclui a boa morfologia apresentada por essas amostras<sup>[14]</sup>.

- Acima de 600°C, a área aumenta e a largura do pico relativo às ligações Si-C ( $\sim 800\text{cm}^{-1}$ ) diminui, além de se deslocar para  $k\sim 800\text{cm}^{-1}$ , indicando que o material tende a ser quimicamente similar ao Si-C cristalino. Nossos resultados são consistentes com trabalhos da literatura que apontam a melhoria das propriedades estruturais desse material, como mostra a tabela 7, ou seja, aumento das ligações Si-C<sup>[26,29]</sup> com o aquecimento. Esse resultado é mais significativo para amostras estequiométricas, que possuem boa estabilidade<sup>[26]</sup>, como caso desta amostra (vide tabela 1, Capítulo 2).

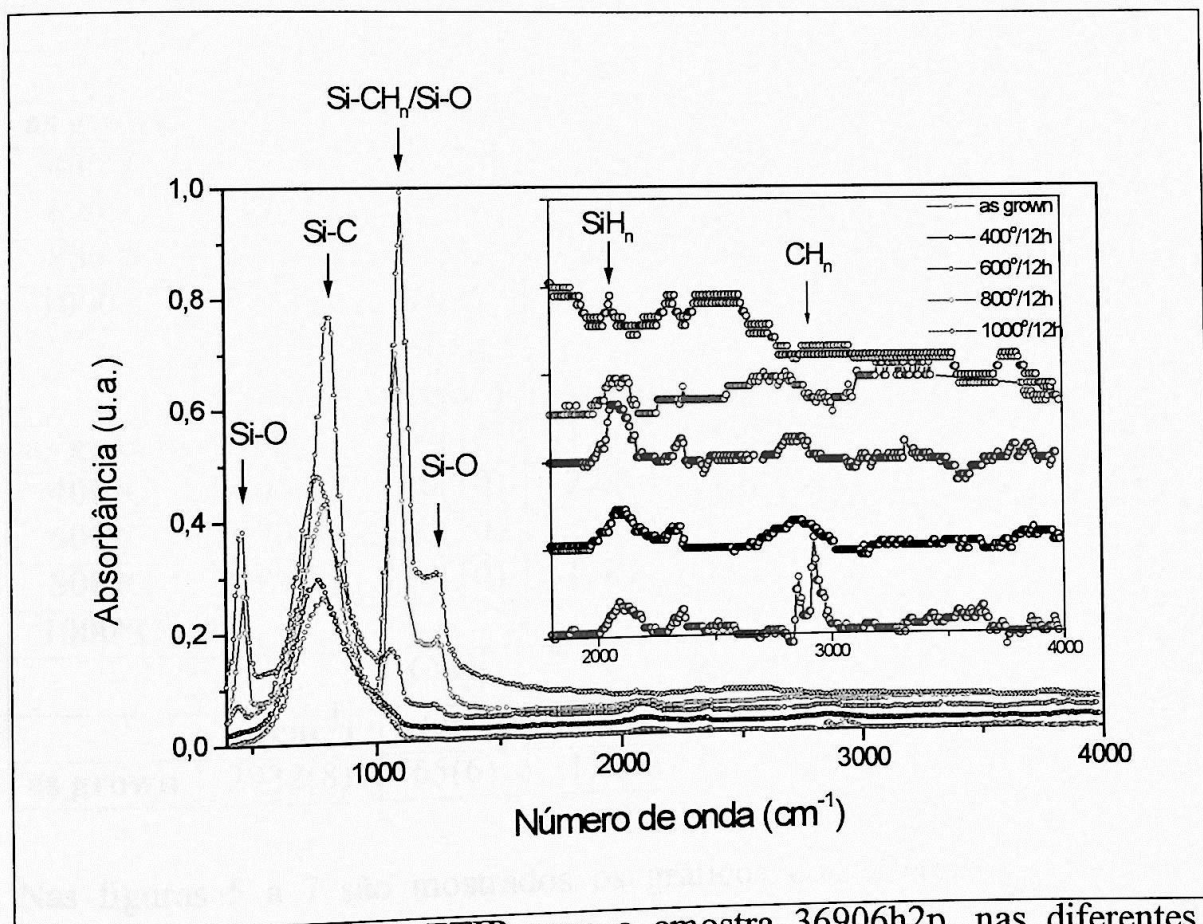


Figura 4: Espectros de FTIR para a amostra 36906h2p, nas diferentes etapas do primeiro procedimento de tratamentos térmicos.

Tabela 8: Descrição do estado da amostra 36906h2p (tratamento térmico) e bandas de absorção atribuídas às diferentes ligações. Os valores foram obtidos através de ajuste por função Lorentziana, onde  $x_0$  representa o vetor de onda correspondente à intensidade máxima do pico,  $w$  representa a largura a meia altura do pico e  $A$  representa a área sob o pico (*unidade arbitrária*). Os erros em  $w$  e  $A$  foram estimados com base nos ajustes das curvas Lorentzianas.

	Si-O			Si-C		
	$x_0(\text{cm}^{-1})$	$w(\text{cm}^{-1})$	A(u.a.)	$x_0(\text{cm}^{-1})$	$w(\text{cm}^{-1})$	A(u.a.)
as grown	-	-	-	770(8)	180(20)	70(10)
400°C	-	-	-	750(8)	150(20)	60(10)
600°C	450(8)	48(5)	2,3(4)	774(8)	200(20)	140(20)
800°C	465(8)	28(3)	10(2)	785(8)	200(20)	130(20)
1000°C	462(8)	41(4)	19(3)	804(8)	110(10)	120(20)
	Si-CH <sub>n</sub> /Si-O			Si-O		
	$x_0(\text{cm}^{-1})$	$w(\text{cm}^{-1})$	A(u.a.)	$x_0(\text{cm}^{-1})$	$w(\text{cm}^{-1})$	A(u.a.)
as grown	882(8)	170(20)	22(3)	-	-	-
400°C	882(8)	150(20)	22(3)	-	-	-
600°C	1047(8)	110(10)	14(2)	1232(8)	70(7)	2,1(3)
800°C	1083(8)	50(5)	60(9)	1227(8)	100(10)	19(3)
1000°C	1102(8)	80(8)	100(10)	1249(8)	130(10)	37(6)
	Si-H <sub>n</sub>			C-H <sub>2</sub>		
	$x_0(\text{cm}^{-1})$	$w(\text{cm}^{-1})$	A(u.a.)	$x_0(\text{cm}^{-1})$	$w(\text{cm}^{-1})$	A(u.a.)
as grown	2108(8)	100(10)	1,1(2)	2855(8)	18(2)	0,34(5)
400°C	2105(8)	140(10)	2,0(3)	2850(8)	200(20)	2,2(3)
600°C	2090(8)	100(10)	2,4(4)	-	-	-
800°C	2089(8)	110(10)	1,4(2)	-	-	-
1000°C	-	-	-	-	-	-
	C-H <sub>3</sub>					
	$x_0(\text{cm}^{-1})$	$w(\text{cm}^{-1})$	A(u.a.)			
as grown	2932(8)	65(6)	1,8(3)			

Nas figuras 5 a 7 são mostrados os gráficos dos diferentes parâmetros associados às diferentes ligações químicas presentes na amostra 36906h2p, apresentados na Tabela 8.

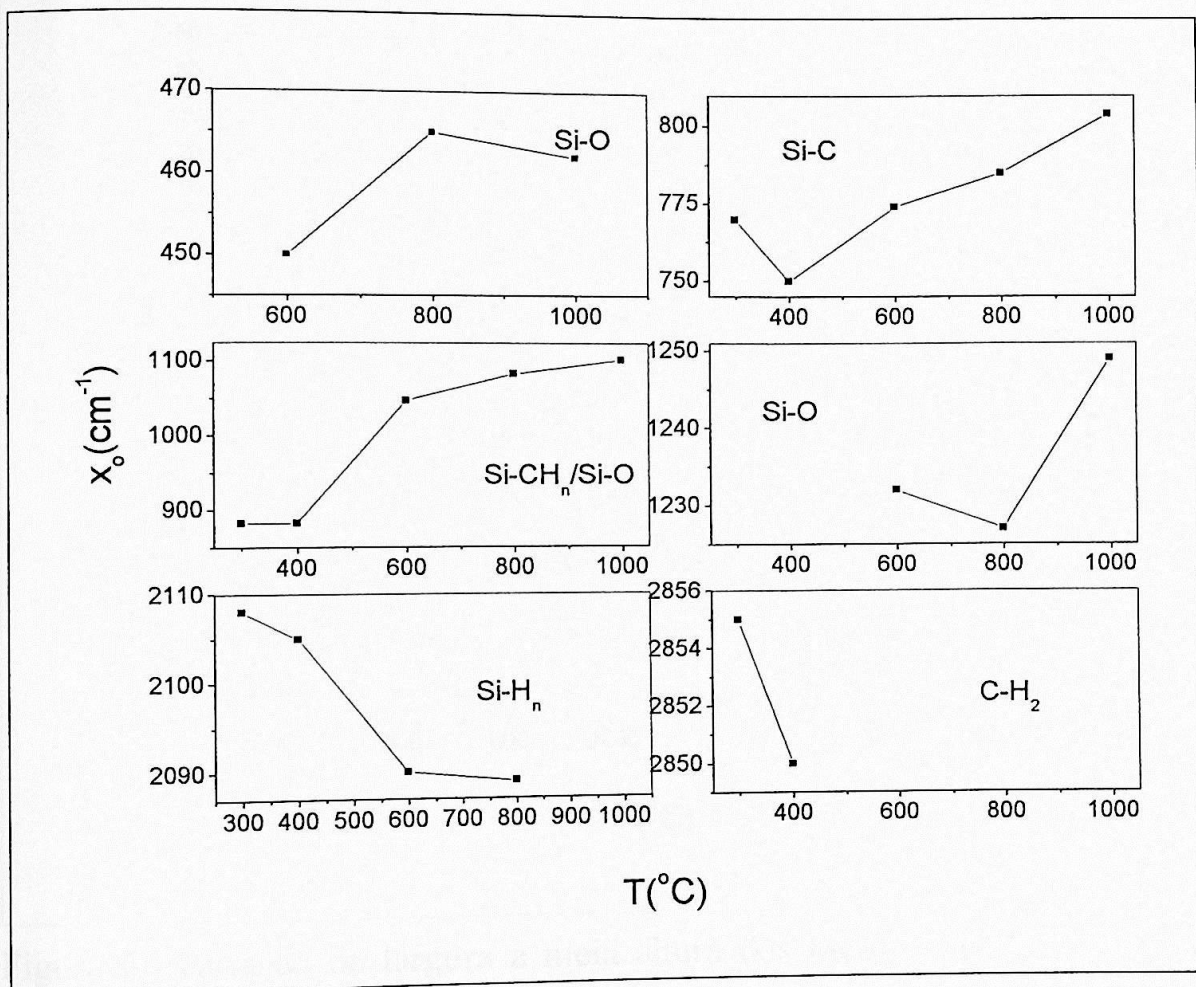


Figura 5: Variação da posição dos picos de cada uma das ligações na amostra 36906h2p.

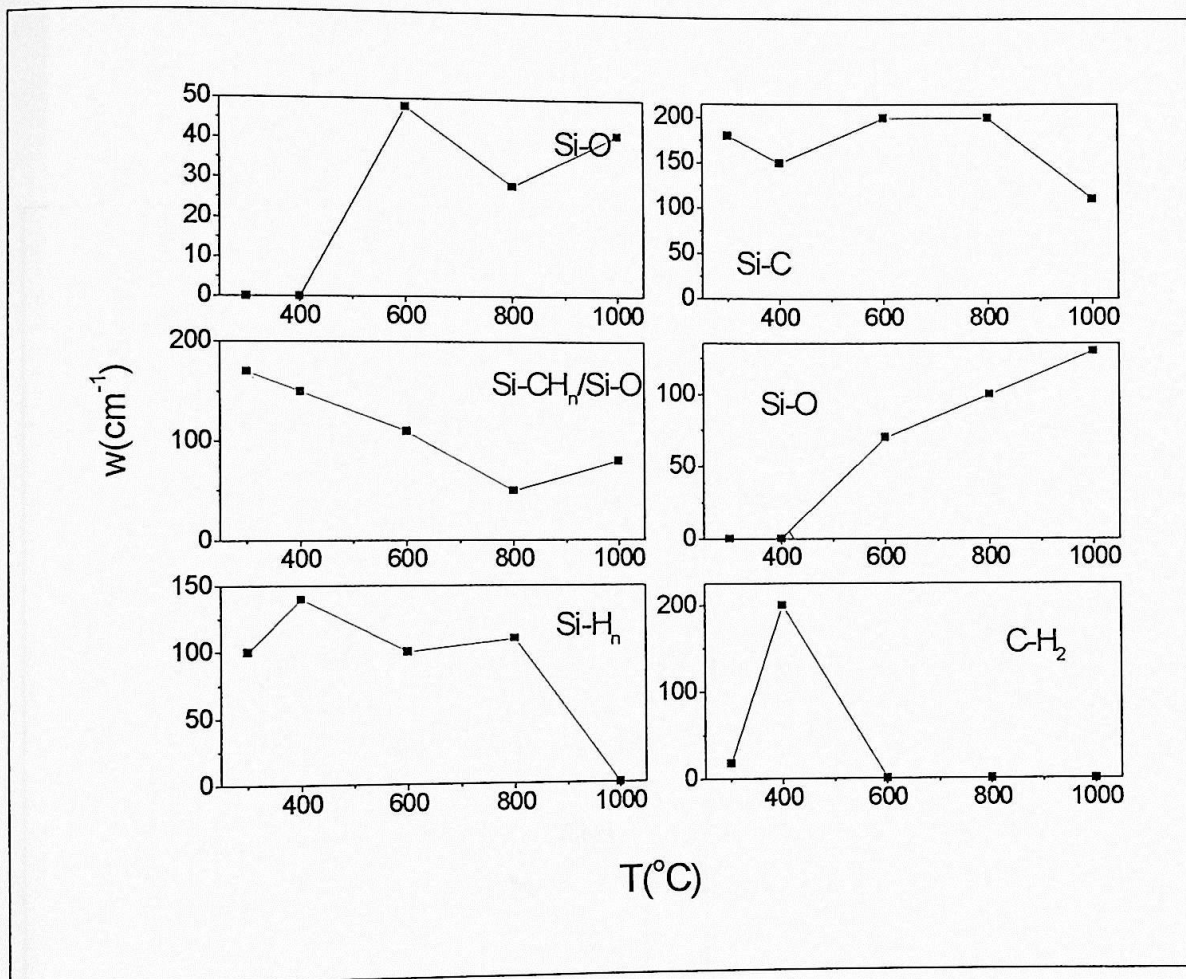


Figura 6: Variação da largura a meia altura dos picos de cada uma das ligações na amostra 36906h2p.

Amostra 15998h2p

Os resultados das medidas de FTIR se encontram no Anexo 1. Este gráfico mostra os ajustes de funções Lorentzianas para o pico de absorção na região de temperatura.

A partir desses resultados podemos observar que:

quanto maior a temperatura:

- Aumenta a área sob o pico de absorção

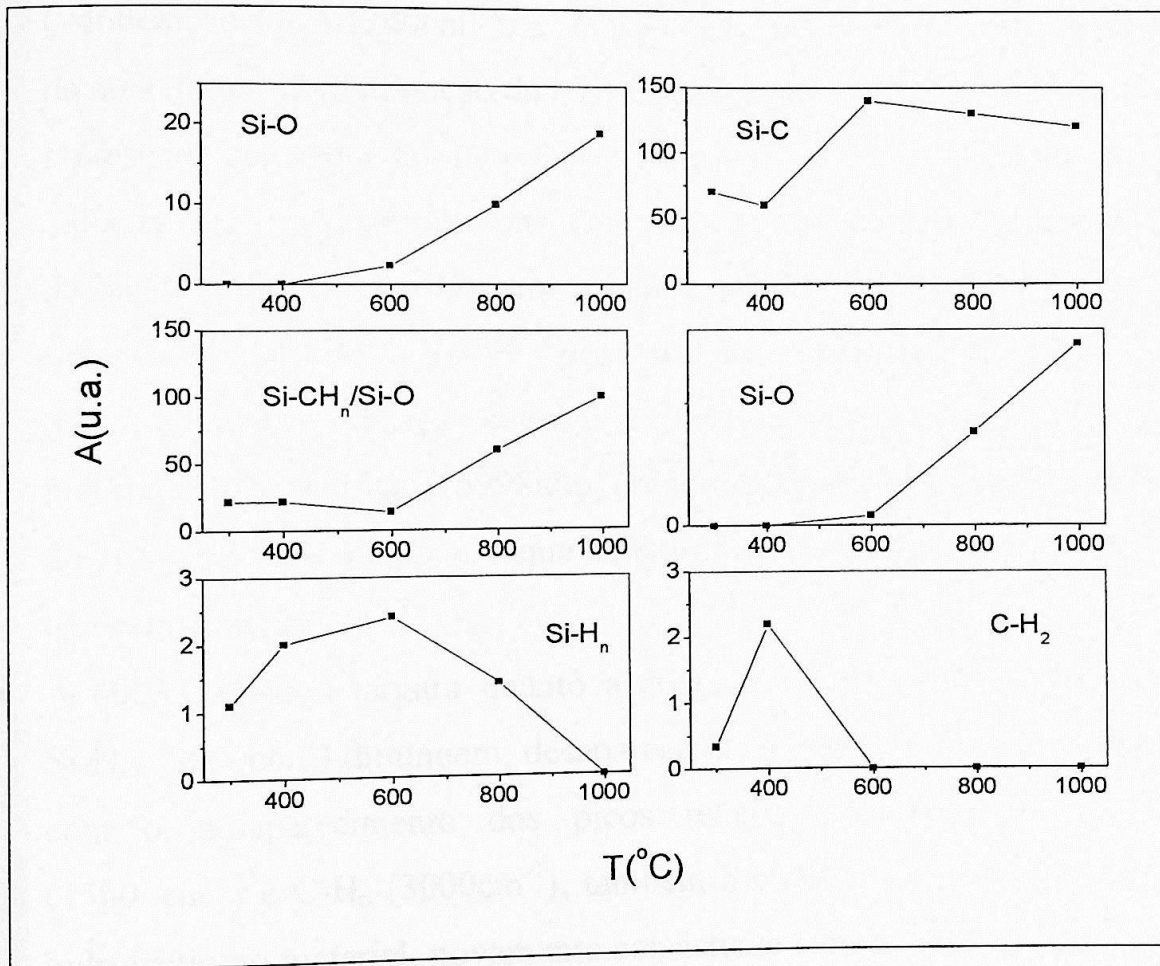


Figura 7: Variação da área sob os picos de cada uma das ligações na amostra 36906h2p.

### Amostra 15998h4p

Os resultados das medidas de FTIR se encontram na figura 8. A tabela 9 mostra os ajustes de funções Lorentzianas para cada pico do espectro em função da temperatura.

A partir desses resultados, podemos identificar as seguintes mudanças químicas no material:

- Podemos observar o aparecimento de picos relativos às ligações Si-O ( $\sim 460\text{cm}^{-1}$  e  $1100\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ ), a  $600^\circ\text{C}$ , com um aumento significativo da área do pico e diminuição da largura a meia altura a  $800^\circ\text{C}$ , indicando a presença de óxidos no material, da mesma forma como aconteceu na amostra descrita anteriormente. Comparando as intensidades relativas da banda  $\sim 1000\text{cm}^{-1}$  (Si-O) com a banda  $\sim 800\text{cm}^{-1}$  (Si-C/Si-CH<sub>3</sub>), após tratamento térmico a  $600^\circ\text{C}$  para as duas amostras investigadas, observa-se que a oxidação ocorreu em temperatura inferior na amostra menos estequiométrica (15998h4p), sendo esta, portanto, mais instável do ponto de vista químico, o que concorda com os resultados descritos na referência [26].
- A  $600^\circ\text{C}$ , tanto a largura quanto a área do pico relativo às ligações Si-H<sub>n</sub> ( $\sim 2000\text{cm}^{-1}$ ) diminuem, desaparecendo a  $800^\circ\text{C}$ , o que juntamente com o desaparecimento dos picos relativos às ligações Si-CH<sub>n</sub> ( $1500\text{-}\text{cm}^{-1}$ ) e C-H<sub>n</sub> ( $3000\text{cm}^{-1}$ ), também a  $600^\circ\text{C}$ , indicam a perda de hidrogênio no material, novamente consistente com os dados citados na tabela 7.
- Podemos observar também que, a partir de  $800^\circ\text{C}$ , tanto a área quanto a largura do pico relativo às ligações Si-C ( $\sim 800\text{cm}^{-1}$ ) diminuem, além de se deslocar para  $k\sim 800\text{cm}^{-1}$ . A diminuição da largura e o deslocamento

do pico indicam que parte do material tende a ser quimicamente mais similar ao SiC cristalino, contudo, a diminuição expressiva da área indica também perda de ligações Si-C, indicando mais uma vez a instabilidade química do material. A quebra das ligações Si-C podem dar origem a ligações Si-O.

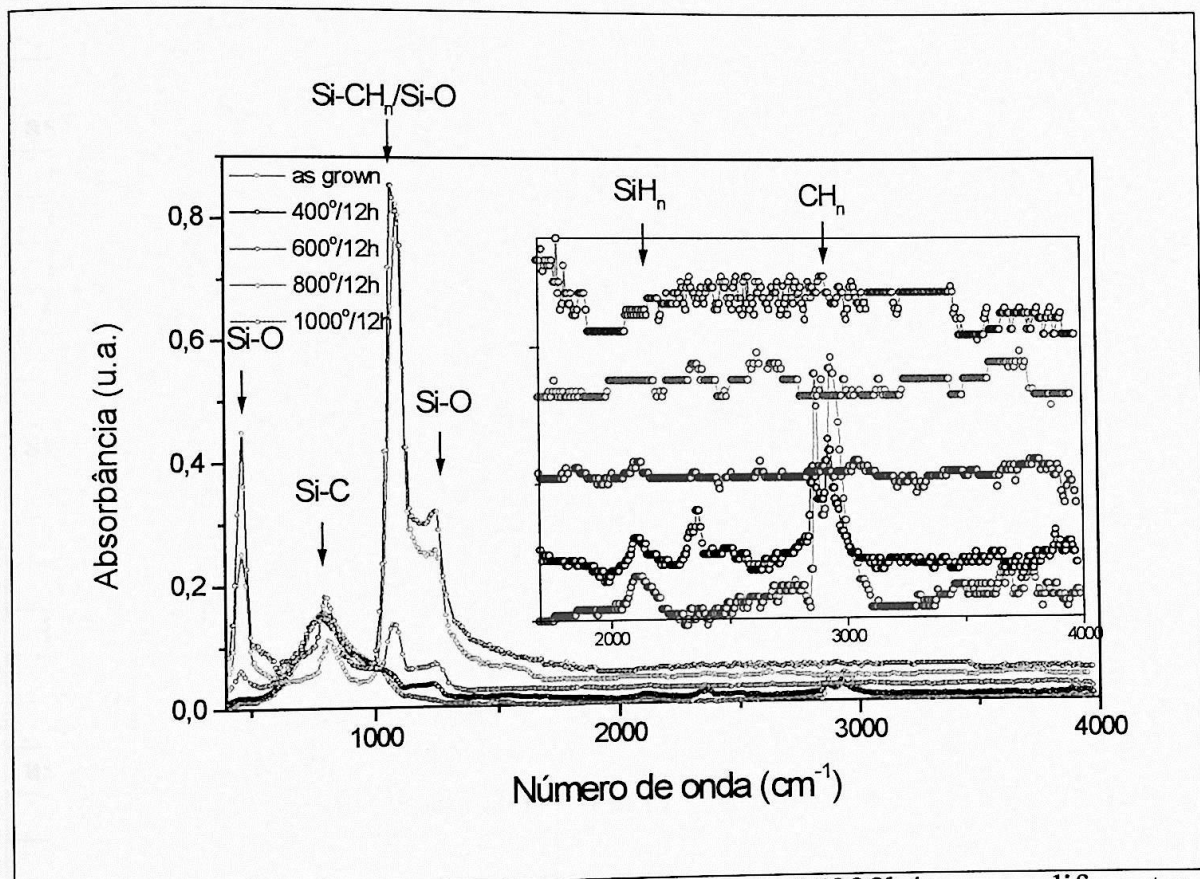


Figura 8: Espectros de FTIR para a amostra 15998h4p, nas diferentes etapas do primeiro procedimento de tratamentos térmicos.

Tabela 9: Descrição do estado da amostra 15998h4p (tratamento térmico) e bandas de absorção atribuídas às diferentes ligações. Os valores foram obtidos através de ajuste por função Lorentziana, onde  $x_0$  representa o vetor de onda correspondente à intensidade máxima do pico,  $w$  representa a largura a meia altura do pico e  $A$  representa a área sob o pico (*unidade arbitrária*).

	Si-O			Si-C		
	$x_0(\text{cm}^{-1})$	$w(\text{cm}^{-1})$	A(u.a.)	$x_0(\text{cm}^{-1})$	$w(\text{cm}^{-1})$	A(u.a.)
as grown	-	-	-	789(8)	190(20)	44(7)
400°C	-	-	-	776(8)	180(20)	36(5)
600°C	463(8)	46(5)	2,0(3)	791(8)	210(20)	40(6)
800°C	467(8)	35(4)	16(2)	818(8)	74(7)	8(1)
1000°C	464(8)	36(4)	23(3)	804(8)	80(8)	15(2)
	Si-CH <sub>n</sub> /Si-O			Si-O		
	$x_0(\text{cm}^{-1})$	$w(\text{cm}^{-1})$	A(u.a.)	$x_0(\text{cm}^{-1})$	$w(\text{cm}^{-1})$	A(u.a.)
as grown	958(8)	190(20)	15(2)	-	-	-
400°C	965(8)	250(20)	18(3)	1223(8)	55(5)	1,4(2)
600°C	1078(8)	62(6)	10(2)	1229(8)	100(10)	5,4(8)
800°C	1093(8)	59(6)	70(10)	1230(8)	130(10)	40(6)
1000°C	1086(8)	80(8)	85(2)	1236(8)	150(10)	54(8)
	Si-CH <sub>n</sub>			Si-H <sub>n</sub>		
	$x_0(\text{cm}^{-1})$	$w(\text{cm}^{-1})$	A(u.a.)	$x_0(\text{cm}^{-1})$	$w(\text{cm}^{-1})$	A(u.a.)
as grown	1533(8)	57(6)	0,30(5)	2124(8)	100(10)	1,2(2)
400°C	1519(8)	100(10)	0,6(1)	2127(8)	140(10)	1,7(3)
600°C	-	-	-	2115(8)	48(5)	0,34(5)
800°C	-	-	-	-	-	-
1000°C	-	-	-	-	-	-
	C-H <sub>2</sub>			C-H <sub>3</sub>		
	$x_0(\text{cm}^{-1})$	$w(\text{cm}^{-1})$	A(u.a.)	$x_0(\text{cm}^{-1})$	$w(\text{cm}^{-1})$	A(u.a.)
as grown	2868(8)	13(1)	0,9(1)	2945(8)	80(8)	5,8(9)
400°C	2856(8)	34(3)	0,7(1)	2925(8)	79(8)	2,5(4)

Nas figuras 9 a 11 são mostrados os gráficos dos diferentes parâmetros associados às diferentes ligações químicas presentes na amostra 15998h4p, apresentados na tabela 9.

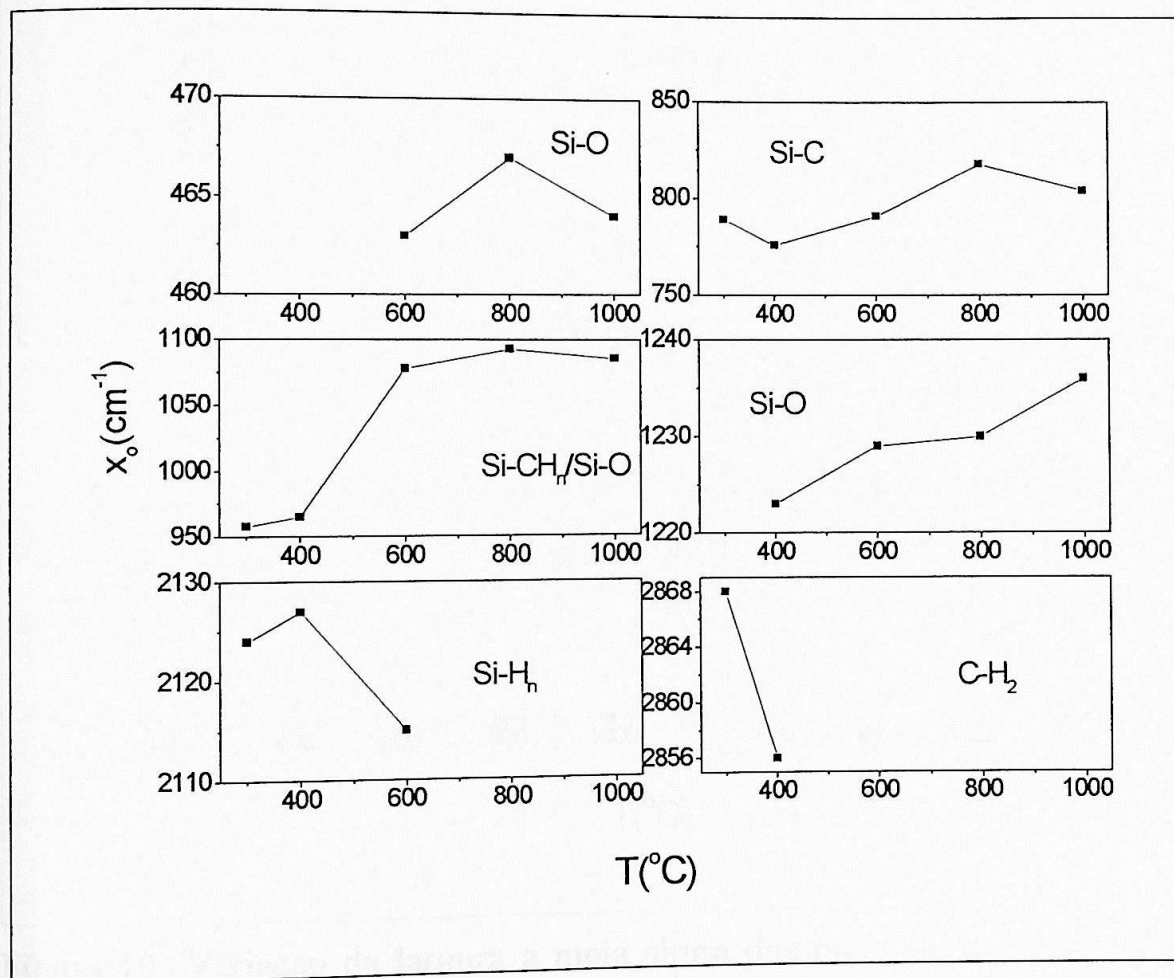


Figura 9: Variação da posição dos picos de cada uma das ligações na amostra 15998h4p.

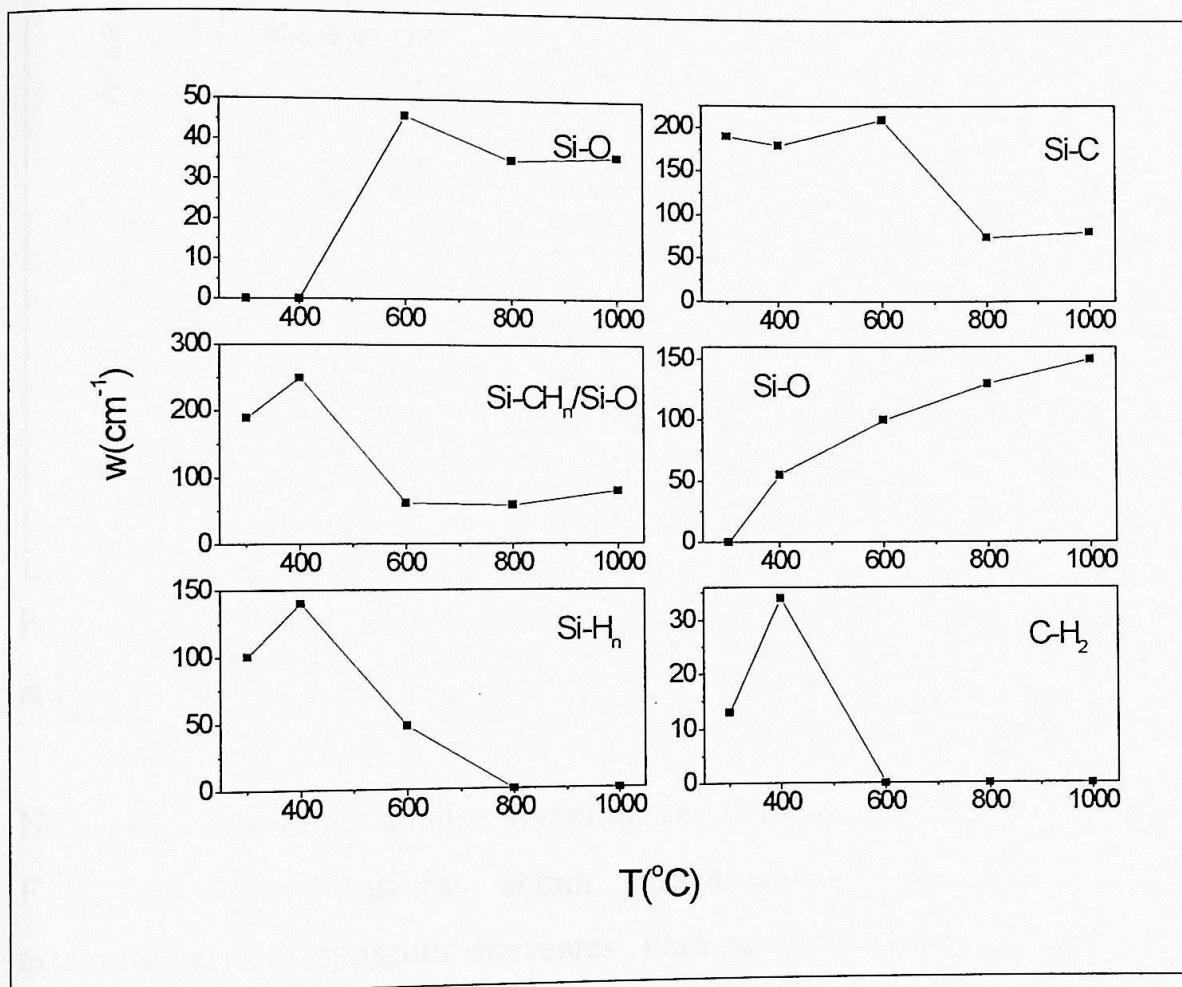


Figura 10: Variação da largura a meia altura dos picos de cada uma das ligações na amostra 15998h4p.

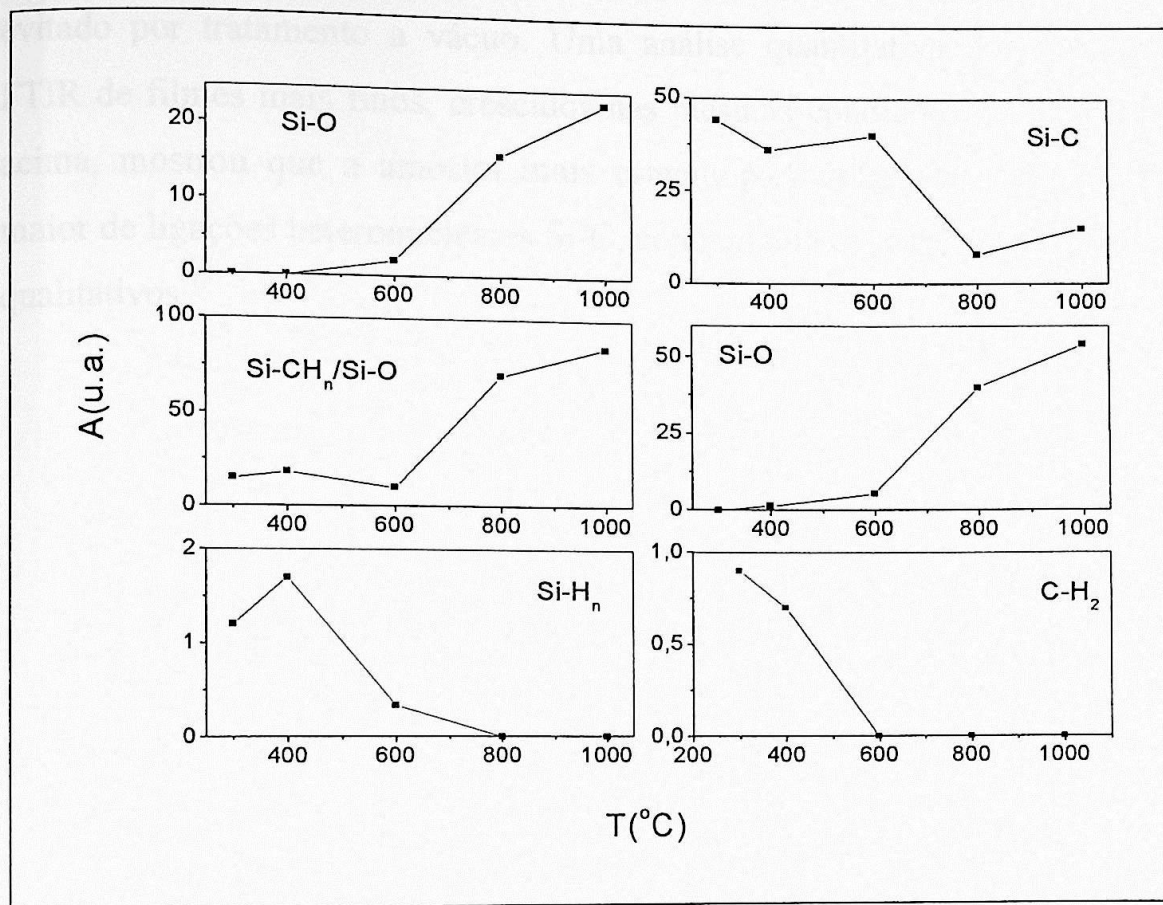


Figura 11: Variação da área sob os picos de cada uma das ligações na amostra 15998h4p.

Não efetuamos uma análise quantitativa, comparando os resultados de FTIR das duas amostras acima caracterizadas, pois elas possuem estequiometria e espessura diferentes. Para se efetuar alguma comparação entre elas, seria necessário determinar a espessura das amostras após cada uma das etapas do tratamento térmico, uma vez que não se pode garantir que a espessura dos filmes permaneça constante durante o processo de tratamento térmico. Apesar dessas diferenças, os resultados mostram claramente que tratamentos térmicos em torno de 600°C contribuem para uma melhora nas propriedades químicas do material. A essa temperatura, há efusão de hidrogênio, diminuindo substancialmente as ligações Si-H<sub>n</sub>, C-H<sub>n</sub> e Si-CH<sub>n</sub>, bem como uma melhor distribuição das ligações Si-C.

A essa temperatura, a oxidação do filme é pequena, o que poderia ser evitado por tratamento a vácuo. Uma análise quantitativa dos picos de FTIR de filmes mais finos, crescidos nas mesmas condições das amostras acima, mostrou que a amostra mais estequiométrica possui um número maior de ligações heteronucleares Si-C, concordante com nossos resultados qualitativos<sup>[13]</sup>.



Figura 12. Micrografias da amostra 3690th2p, no estado 600°C/12h, com área de varredura de (10 x 10)µm<sup>2</sup>.

### 3.2 Microscopia de Força Atômica

A técnica de AFM mostrou-se eficiente ao evidenciar as diferenças morfológicas das amostras analisadas ao longo dos procedimentos de tratamentos térmicos.

Observamos, em ambas as amostras, a presença de aglomerados de partículas arredondados, que variaram de tamanho ao longo das etapas de tratamento térmico.

As micrografias da amostra 36906h2p ao longo do primeiro procedimento de tratamentos térmicos se encontram nas figuras 12 e 13, onde podemos observar que esses aglomerados aumentam de dimensões a 600°C, com coalescência e oxidação máximas a 800°C, apresentando uma diminuição de tamanho a 1000°C.

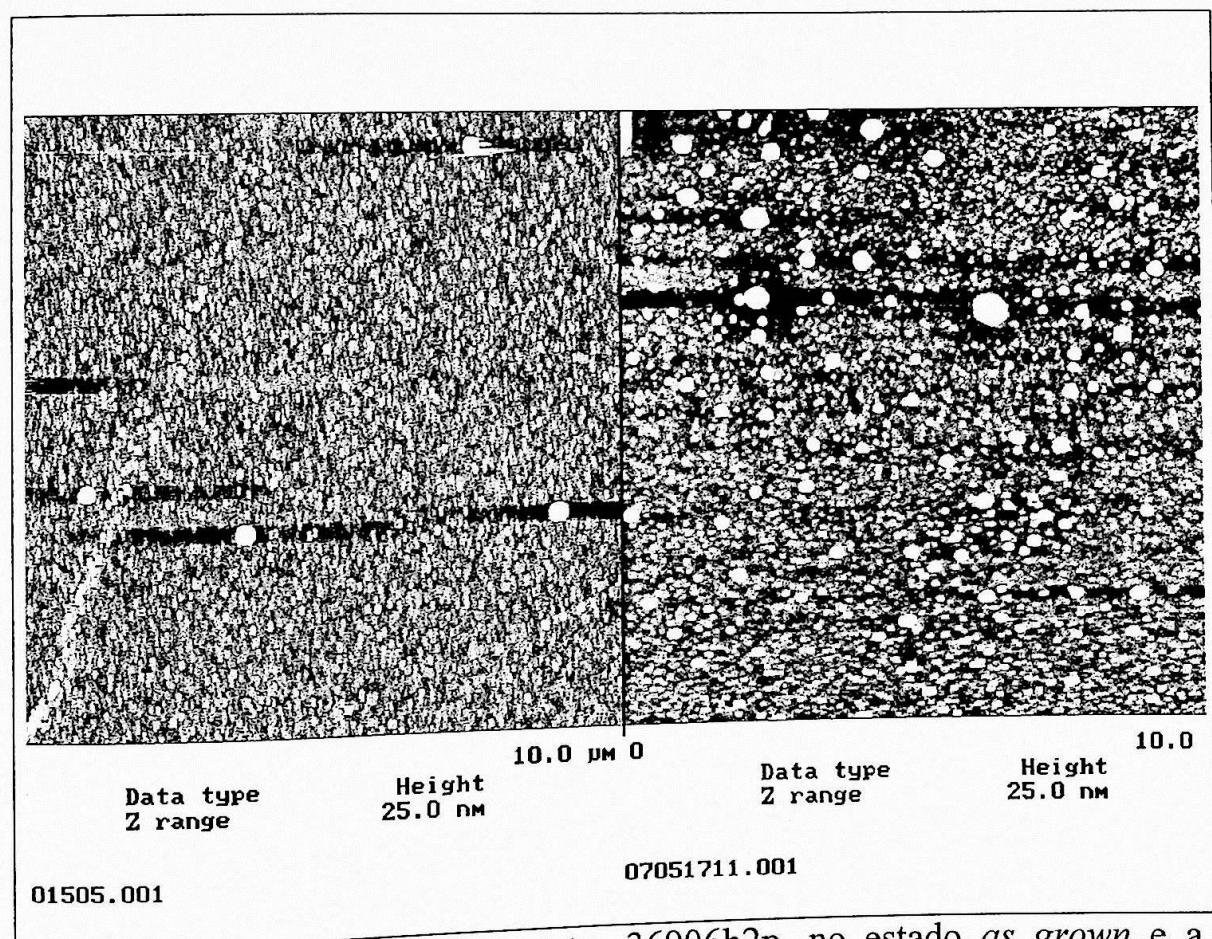


Figura 12: Micrografias da amostra 36906h2p, no estado *as grown* e a 600°C/12h, com área de varredura de  $(10 \times 10)\mu\text{m}^2$ .

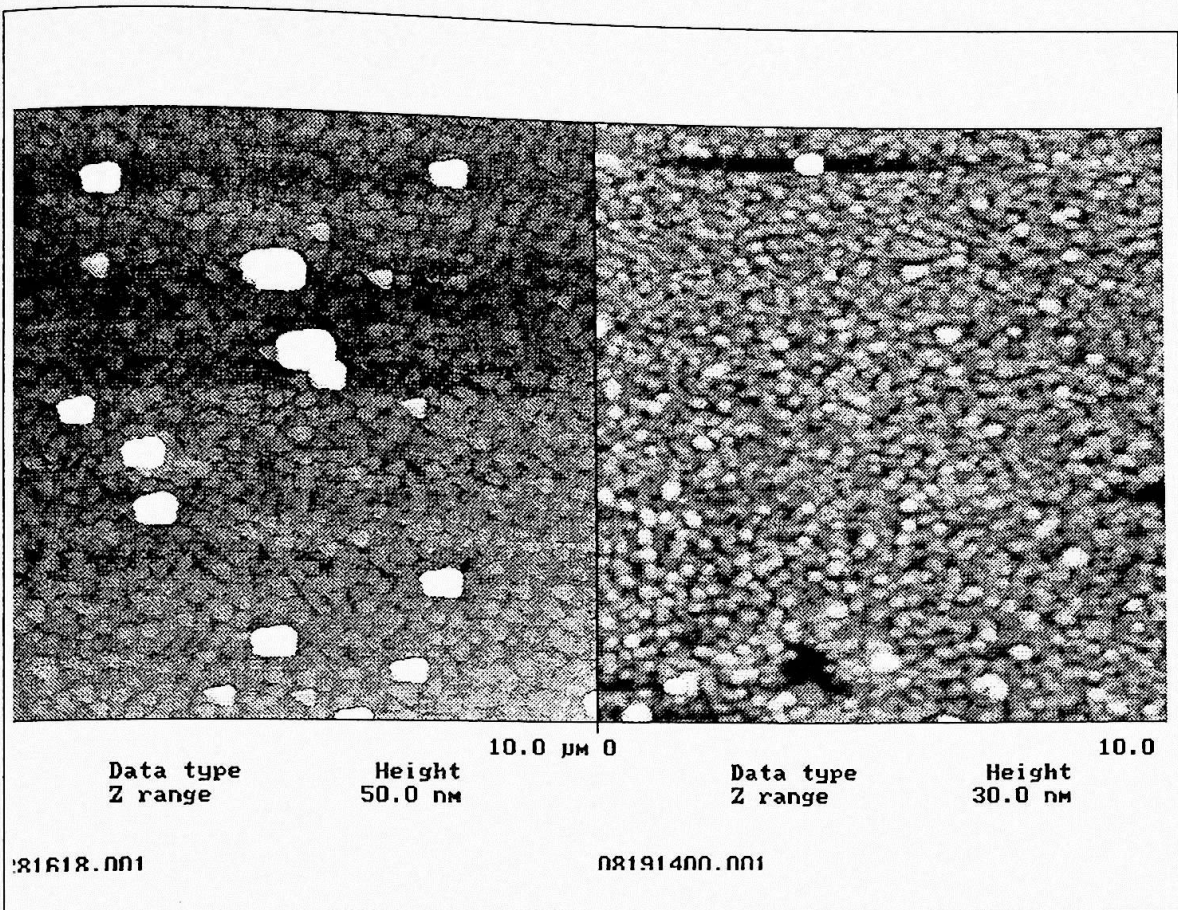


Figura 13: Micrografias da amostra 36906h2p, a 800°C/12h e a 1000°C/12h, com área de varredura de  $(10 \times 10)\mu\text{m}^2$ .

Na tabela 10, apresentamos os resultados das análises de rugosidade efetuadas, que são compatíveis com as análises visuais efetuadas.

Tabela 10: Etapa do tratamento térmico para a amostra 36906h2p e rugosidade.

Etapa do tratamento térmico	Rugosidade (nm)
<i>as grown</i>	1,1
600°C/12h	2,2
800°C/12h	10,6
1000°C/12h	1,5

Para a amostra 15998h4p, podemos observar, no estado *as grown*, a presença de pequenos aglomerados que atingem coalescência e oxidação máximas a 600°C. A 800°C, ocorre uma diminuição nas suas dimensões,

sendo porém maiores que no estado *as grown*. A 1000°C, as pequenas partículas que compõem os aglomerados ficam evidentes, sugerindo a presença de um fundo fibrilar.

As micrografias relativas a essas análises se encontram nas figuras 14 e 15. Os resultados para a rugosidade encontram-se na tabela 11, a seguir, e são compatíveis com as análises visuais efetuadas.

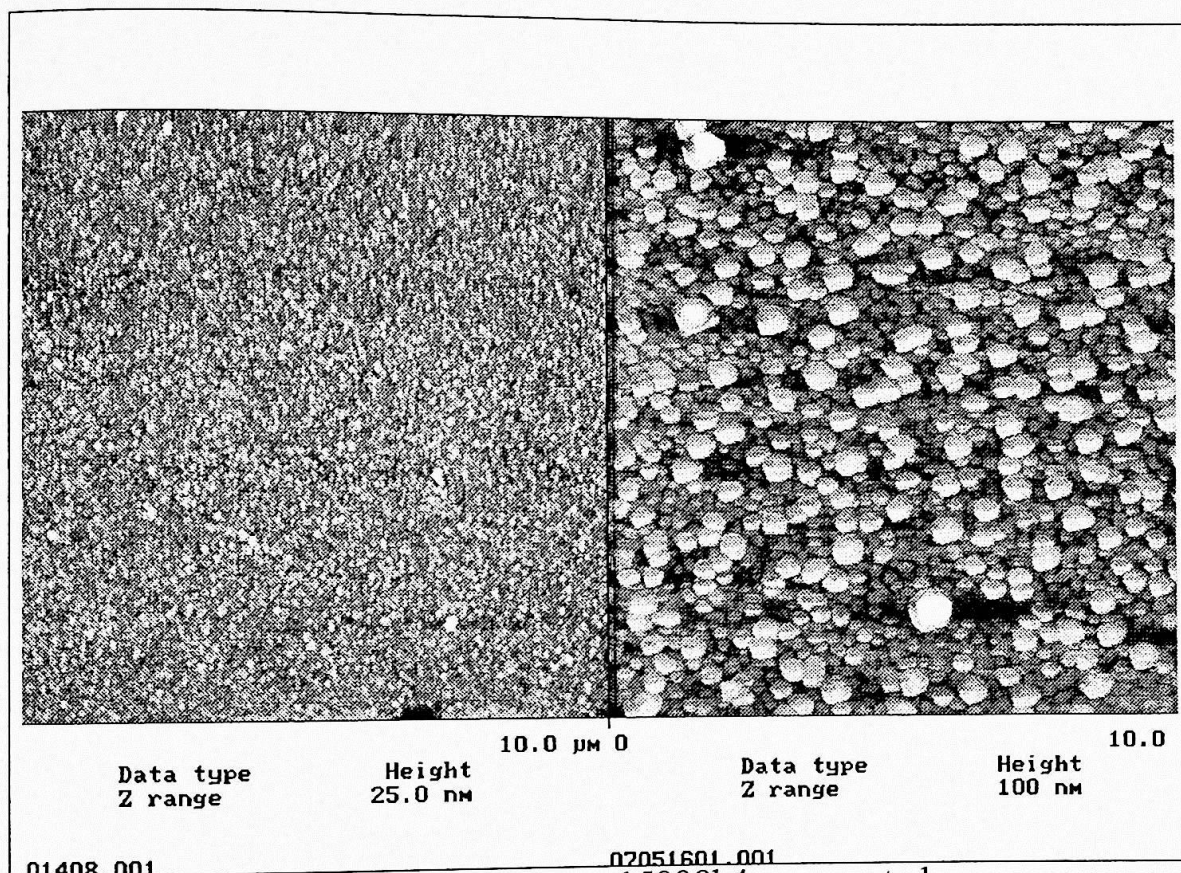


Figura 14: Micrografias da amostra 15998h4p, no estado *as grown* e a 600°C/12h, com área de varredura de  $(10 \times 10)\mu\text{m}^2$ .

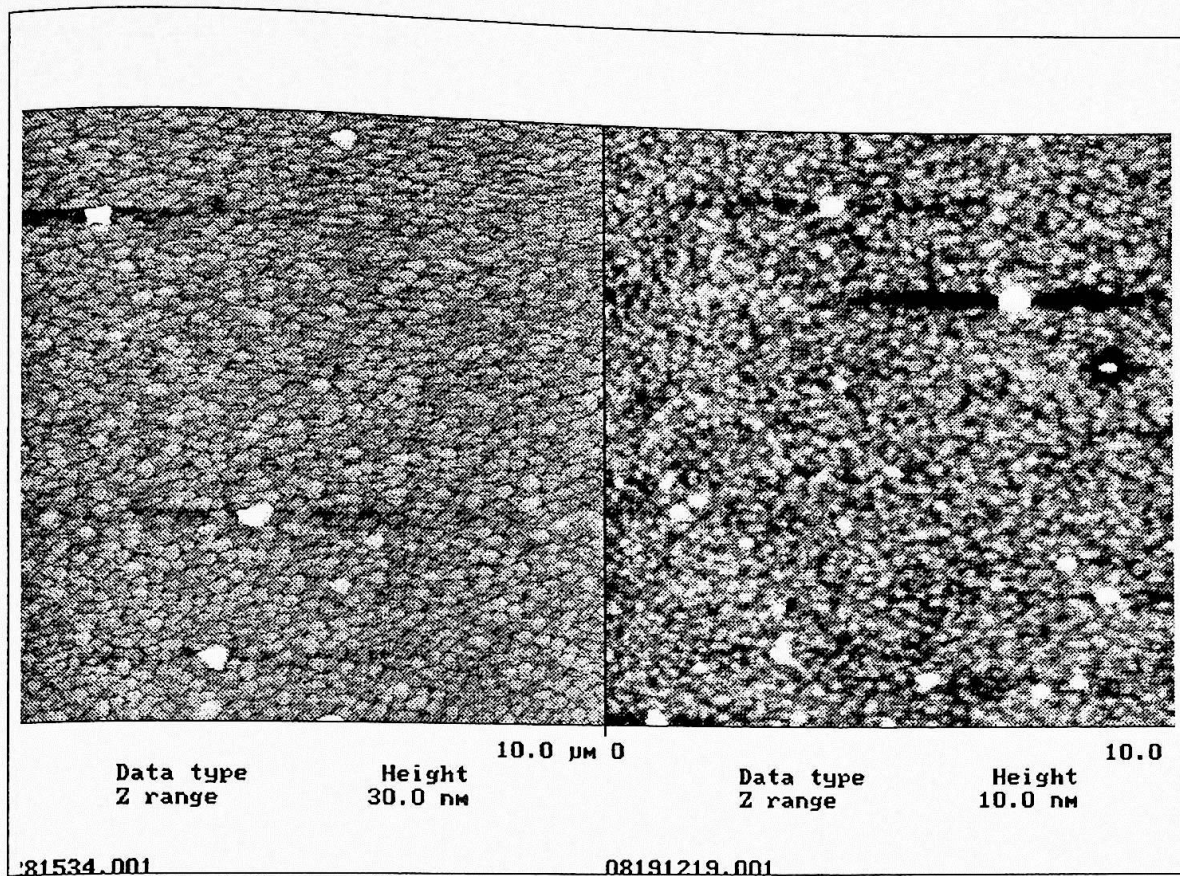


Figura 15: Micrografias da amostra 15998h4p, a 800°C/12h e a 1000°C/12h, com área de varredura de (10 x 10)μm<sup>2</sup>.

Tabela 11: Etapa do tratamento térmico para a amostra 15998h4p e rugosidade.

Etapa do tratamento térmico	Rugosidade (nm)
<i>as grown</i>	0,8
600°C/12h	5,8
800°C/12h	1,2
1000°C/12h	0,7

Os resultados de AFM são compatíveis com os resultados de FTIR, pois mostram a formação do óxido e mudanças morfológicas mais acentuadas no material na temperatura de tratamento térmico de 600°C. A amostra 15998h4p apresenta um grau de oxidação maior que a amostra mais estequiométrica 36906h2p. Esse resultado pode ser visto nos dados de FTIR (figuras 4 e 8) e na comparação das micrografias (figuras 12 e 14) a 600°C. Também são compatíveis com os resultados da literatura (tabela 7).

#### Amostra 36906h2p

Como apresentado no capítulo anterior, efetuamos medidas de DRX na amostra 36906h2p, crescida sobre C-UDAC, somente no primeiro procedimento de tratamentos térmicos. Os resultados destas medidas mostraram uma alteração na curvatura do espectro ( $27^\circ < 2\theta < 42^\circ$ ) a partir de  $600^\circ\text{C}$ , porém não indicaram a formação de cristalitos com tamanho de grão maiores do que  $100\text{\AA}$ . Os dados da literatura (tabela 7) apontam o crescimento de pequenos cristais de silício ( $\sim 100\text{-}200\text{\AA}$ ), segregados na matriz de carbeto de silício amorfo, para  $T \sim 800\text{-}1000^\circ\text{C}$ . Nossos resultados, como mostraremos mais adiante, indicam segregação de Si, mas há também formação de aglomerados de SiC cristalino a  $600^\circ\text{C}$ , temperatura bem menor que o valor de  $1200^\circ\text{C}$  da literatura. Os difratogramas são apresentados na figura 16. As bandas em  $2\theta \sim 26^\circ$  e  $43^\circ$  são do substrato de carbono.

Para efetuar algum cálculo com relação ao tamanho de grão, foi necessário remover o fundo do espectro, subtraindo-se a intensidade de cada um dos difratogramas, obtidos após o tratamento térmico, da intensidade do espectro da amostra no estado *as grown*. O resultado dessa remoção pode ser observado na figura 10. Em seguida, efetuaram-se ajustes por função Lorentziana para determinar o tamanho de grão, cujos resultados se encontram na tabela 12. Para o ajuste, foram utilizadas duas curvas Lorentzianas que descrevem a formação de 2 tipos de cristalitos, um formado por átomos de silício ( $2\theta_{\text{máx}} \sim 28^\circ$ )<sup>[49]</sup> e outro por aglomerados de carbeto de silício ( $2\theta_{\text{máx}} \sim 32^\circ$ ) (vide tabela 6). Podemos concluir desses resultados que há segregação de 2 fases durante o processo de tratamento térmico sobre carbono, uma rica em silício e outra a base de carbeto.

Podemos observar que não há nenhum resultado significativo nessas medidas, ou seja, a amostra crescida sobre carbono não apresenta um processo de cristalização expressivo sob efeito da temperatura, apenas a formação de cristalitos muito pequenos da ordem de 10-20 Å.

O desvio para o cálculo do tamanho de grão foi estimado, para todos os cálculos apresentados neste trabalho, a partir das variações obtidas nos ajustes das funções Lorentzianas.

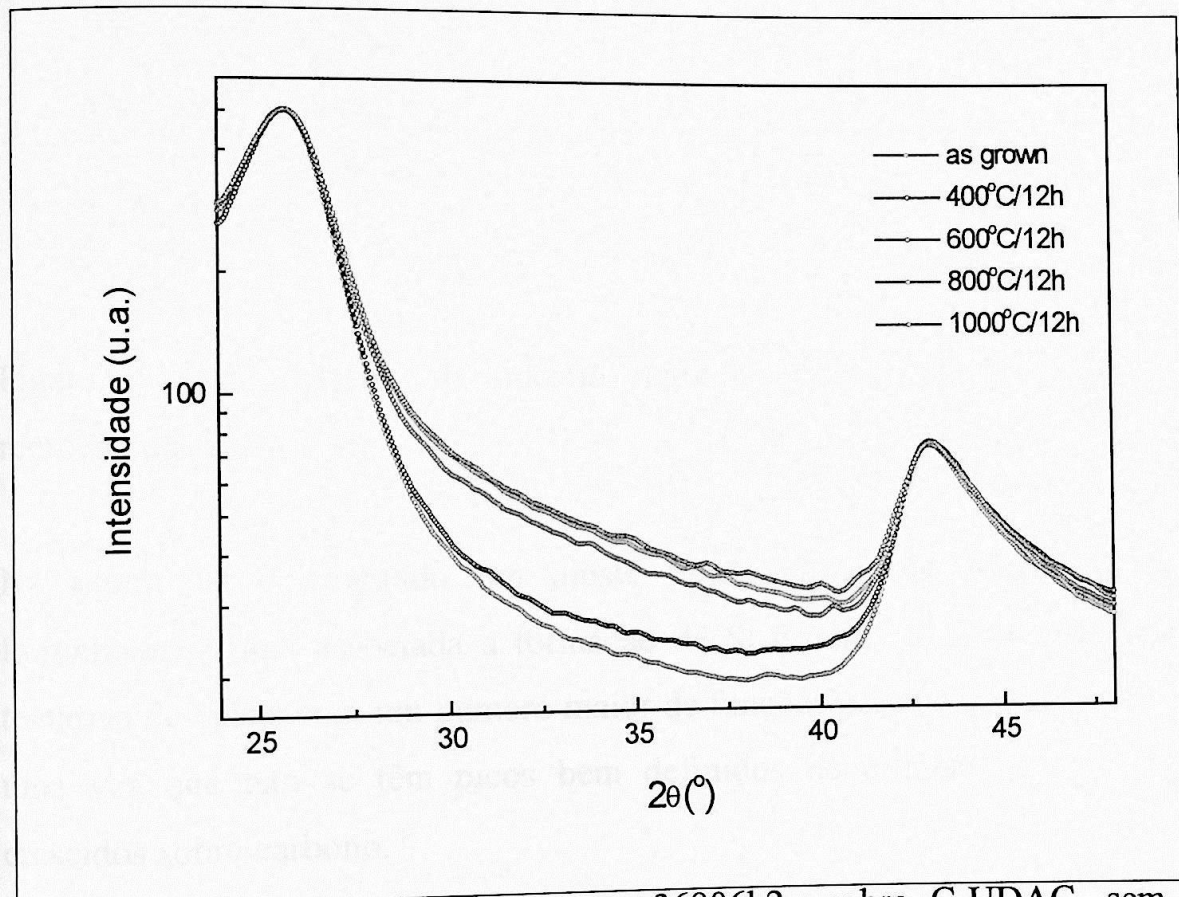


Figura 16: Difratoogramas da amostra 36906h2p sobre C-UDAC, sem remoção de fundo.

T(°C/12h)	$2\theta_{max}$ (°)	$\Delta$ (°)	D(A)	$2\theta_{max}$ (°)	$\Delta$ (°)
400	27,0	1,1	74(7)	32,2	10,4
600	27,8	5,3	13(4)	32,5	12,3
800	27,9	5,7	14(4)	32,5	12,3
1000	27,9	5,3	16(4)	32,1	11,4

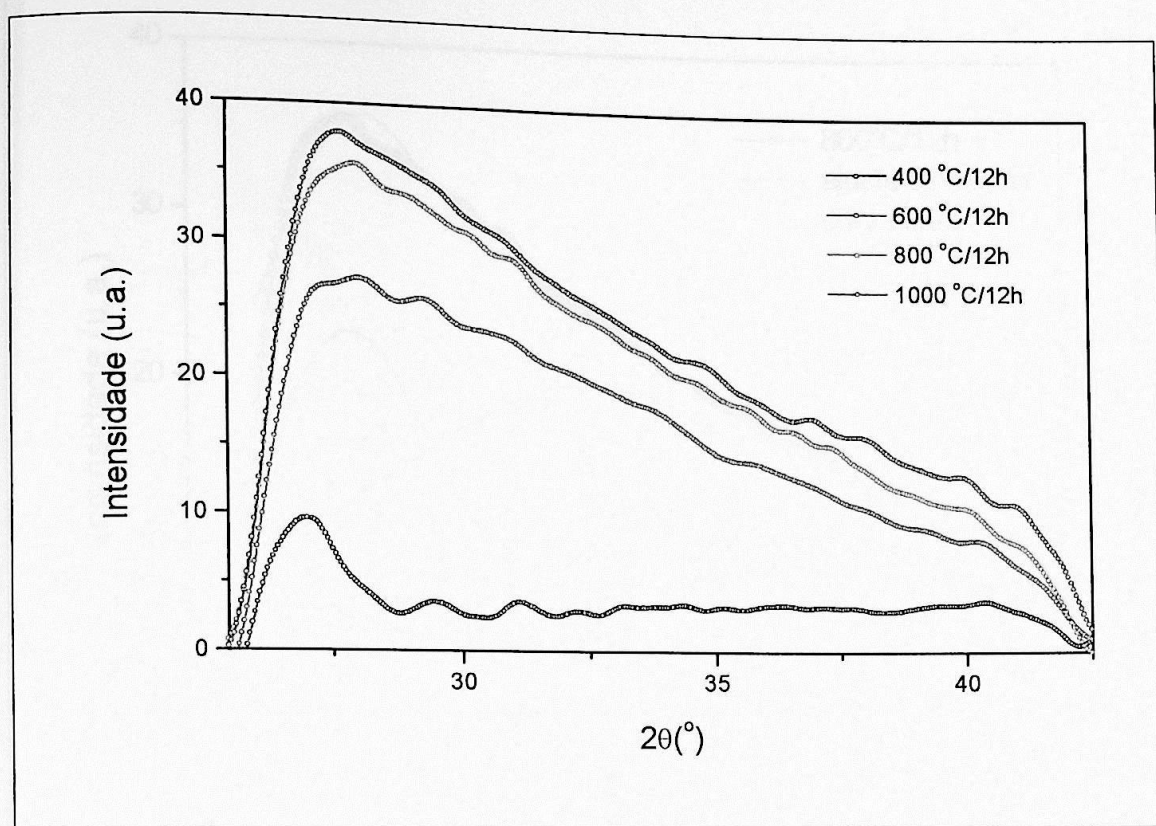


Figura 17: Difratoograma da amostra 36906h2p sobre C-UDAC, após a remoção do fundo.

Na figura 18 é mostrado um ajuste típico utilizando duas funções Lorentzianas, uma associada à formação de Si e outra ao SiC. Qualquer tentativa de ajuste com um número maior de funções perde o sentido físico, uma vez que não se têm picos bem definidos de difração nos filmes crescidos sobre carbono.

Tabela 12: Temperatura, ângulo máximo, largura à meia altura, tamanho de grão, para as medidas de DRX da amostra 36906h2p sobre C-UDAC.

T(°C/12h)	Si			SiC		
	$2\theta_{\text{máx}}(^{\circ})$	w (°)	D(Å)	$2\theta_{\text{máx}}(^{\circ})$	w (°)	D(Å)
400	27,0	1,1	74(7)	-	-	-
600	27,8	5,3	15(4)	32,2	10,4	8(3)
800	27,9	5,7	14(4)	32,5	12,3	7(3)
1000	27,9	5,1	16(4)	32,1	11,4	7(3)

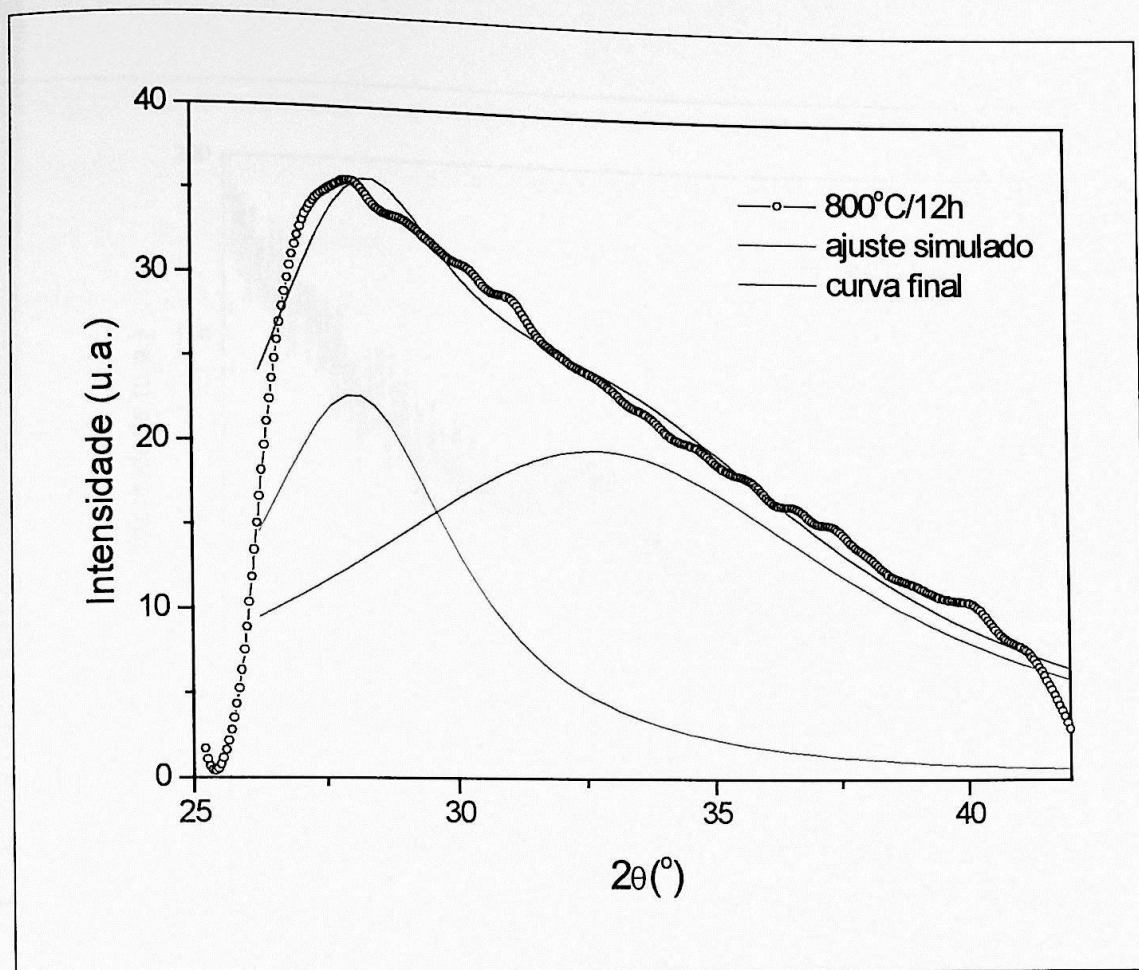
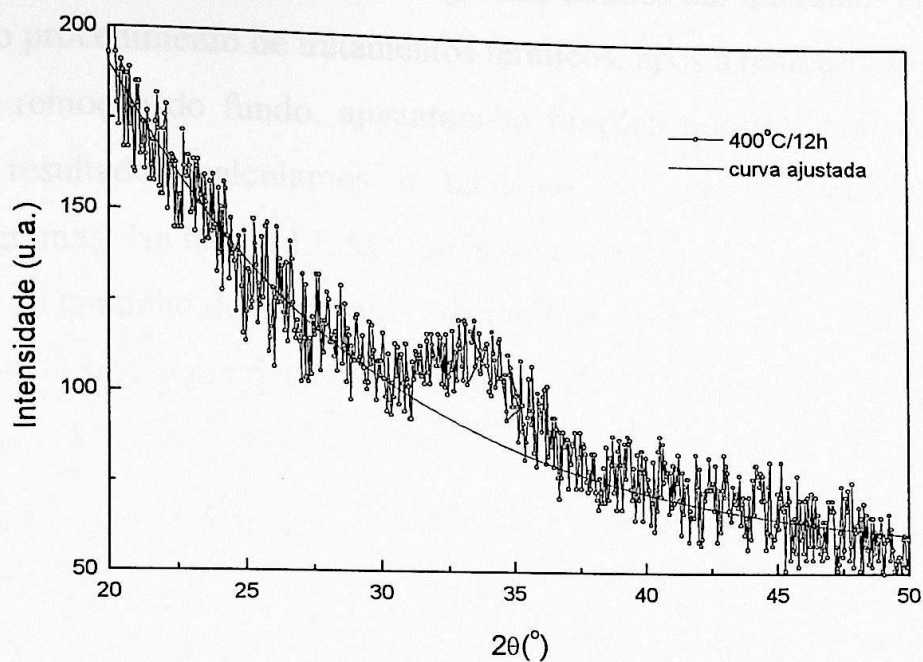


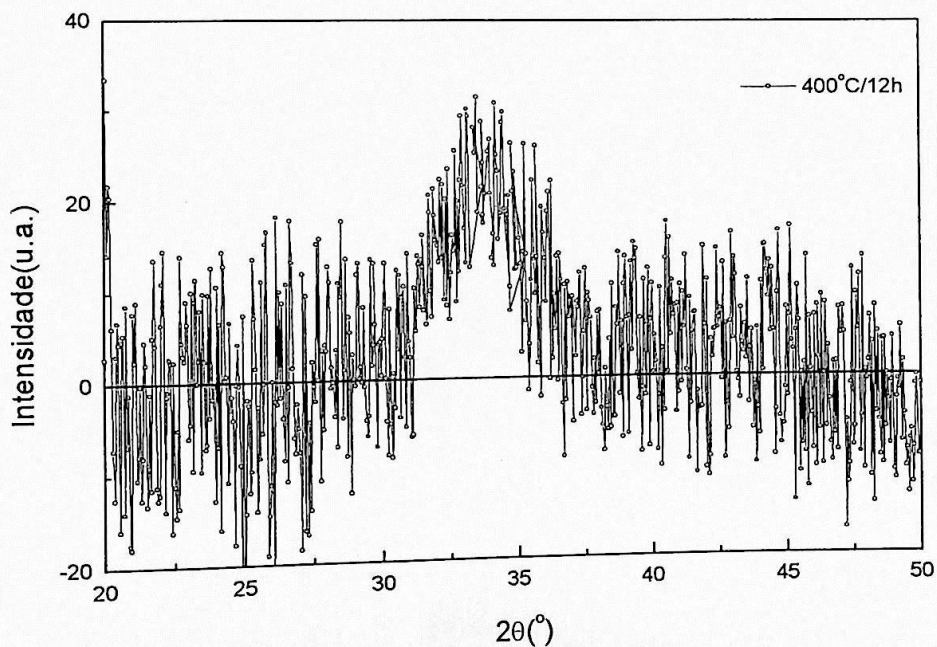
Figura 18: Ajuste típico de duas funções Lorentzianas para a amostra 36906h2p a 800°C/12h.

As medidas discutidas a seguir se referem ao segundo procedimento de tratamentos térmicos obtidos na amostra crescida sobre Si [100].

Começaremos pelas medidas na condição "fora do máximo" do substrato. Para a análise desses difratogramas, removemos o fundo do espectro, ajustando-se uma função exponencial decrescente nas regiões compreendidas entre  $[20,30]^\circ/2\theta$  e  $[40,50]^\circ/2\theta$ . Em seguida, subtraiu-se a função obtida dos dados originais, como exemplifica a figura 19, a seguir.



(a)



(b)

Figura 19: Difratoogramas da amostra 36906h2p sobre Si[100], medidos na condição "fora do máximo", a 400°C por 12h, no estado natural (a) e após a remoção do fundo (b).

A figura 20 mostra todos os difratogramas obtidos em diferentes etapas do segundo procedimento de tratamentos térmicos, após a remoção do fundo.

Após a remoção do fundo, ajustaram-se funções Lorentzianas, e a partir destes resultados calculamos o tamanho de grão de cada um dos difratogramas. Na tabela 13, são apresentados os resultados dos ajustes e o cálculo do tamanho de grão para cada um dos espectros.

Podemos observar um pequeno aumento no tamanho de grão a 600°C e um deslocamento da reflexão para  $2\theta = 35,6^\circ$  a 1000°C, indicando a possível formação de cristalitos de SiC cúbico. Não foi possível efetuar uma indexação dessas bandas, uma vez que elas são muito largas, compreendendo uma região angular na qual encontramos diversos politipos do SiC, sem apresentar nenhuma reflexão característica de um politipo específico.



Figura 20: Difratogramas da amostra 36906h2p, crescida sobre Si [100], medidos na condição "fora do máximo" do substrato.

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3501 ex. 1

Tabela 13: Temperatura, ângulo máximo, largura à meia altura, tamanho de grão, para as medidas de DRX fora do máximo da amostra 36906h2p sobre Si [100].

T(°C)/12h	SiC		
	$2\theta_{\text{máx}}(^{\circ})$	w(°)	D(Å)
400	34,30	11,2	7,3(1,8)
600	34,82	5,93	14(3)
800	34,22	4,97	16(4)
1000	35,62	4,28	19(5)

Pequenos cristalitos, da ordem de 10-20Å, foram detetados e associados à formação carbeto de silício nanocristalino.

Apresentaremos agora os difratogramas obtidos na condição de "máximo" do substrato. Para a remoção do fundo, ajustou-se uma reta, excluindo-se as regiões entre  $[31,37]^{\circ}/2\theta$  e  $[40,48.5]^{\circ}/2\theta$  e, em seguida, subtraíram-se esses valores dos dados originais. Na figura 21, mostramos os difratogramas dessas medidas, após a remoção do fundo.

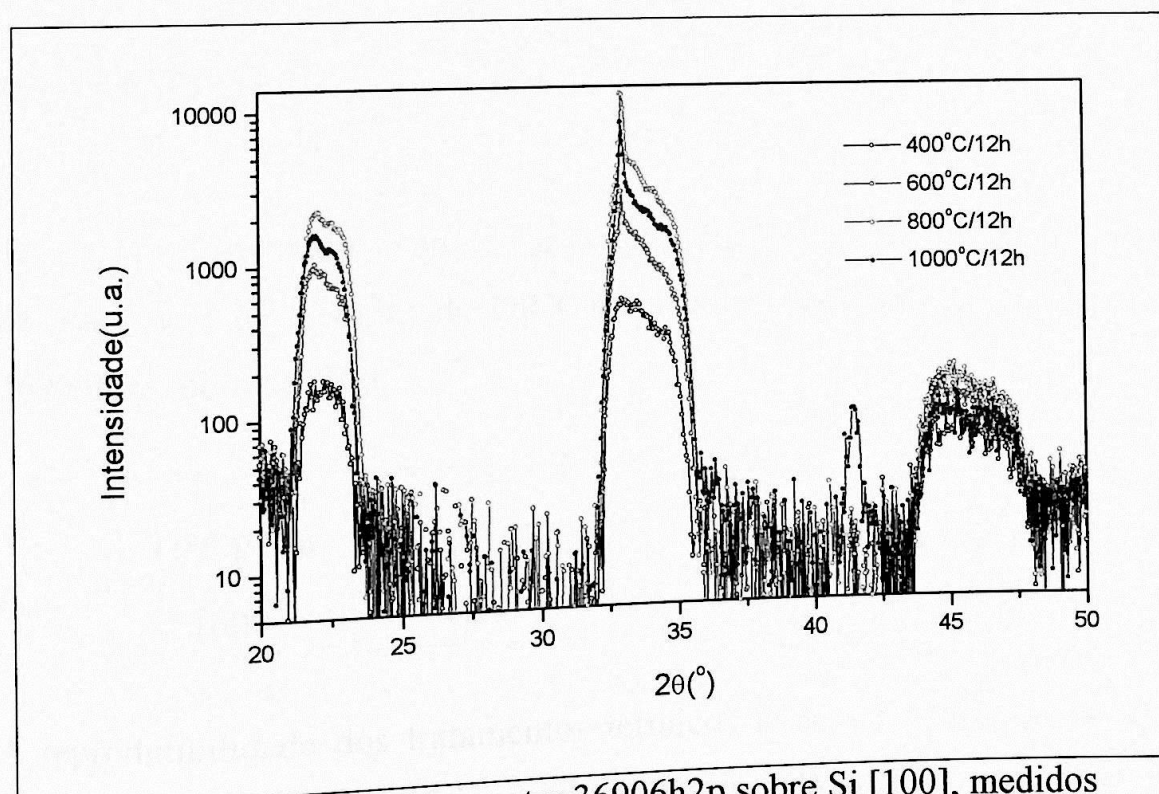


Figura 21: Difratograma da amostra 36906h2p sobre Si [100], medidos

na condição de "máximo" do substrato, sem o fundo.

Nesses espectros, fica evidente a formação de óxidos no material<sup>[50,51]</sup> (regiões entre  $[21,24]^\circ/2\theta$  e  $[43,48]^\circ/2\theta$ ). Não foi possível fazer uma comparação entre as áreas e alturas das reflexões, pois essa amostra é muito pequena e de difícil posicionamento no equipamento de DRX. Desta forma, não podemos garantir a mesma área de amostra sendo exposta aos raios X em todos os experimentos. A banda na região  $[32,36]^\circ/2\theta$  pode ser atribuída ao substrato, mas seu aumento relativo com a temperatura indica a formação de cristalitos das fases cúbica e ou hexagonal do SiC (vide tabela 6).

É possível observar também o aparecimento de uma reflexão em  $41,5^\circ/2\theta$ , com tamanho de grão expressivo, cujo ajuste se encontra na tabela 14. Essa reflexão pode ser associada à difração dos planos (200) do SiC cúbico e ao plano (104) do SiC hexagonal (6H). Na primeira hipótese, podemos dizer que o tratamento térmico a  $1000^\circ\text{C}$  induziu a formação de cristalitos de SiC cúbico com a mesma orientação do substrato de silício monocristalino [100].

Tabela 14: Temperatura, ângulo máximo, largura a meia altura, tamanho de grão, para as medidas de DRX no máximo do substrato da amostra 36906h2p sobre Si [100].

T( $^\circ\text{C}$ )/12h	SiC		
	$2\theta_{\text{máx}}(^\circ)$	w( $^\circ$ )	D( $\text{\AA}$ )
1000	41,47	0,37	247(13)

A reprodutibilidade dos tratamentos térmicos pôde ser testada, uma vez que a amostra 36906h2p foi inicialmente repartida ao meio. Medidas de

DRX foram efetuadas nessa amostra na condição de "máximo" do substrato, no primeiro e segundo procedimento de tratamentos térmicos, a  $1000^{\circ}\text{C}$  por 12h (vide tabela 4 e texto no Cap. 2). Observamos a reflexão em  $41,5^{\circ}/2\theta$  em ambos, como mostra a figura 22, a seguir.

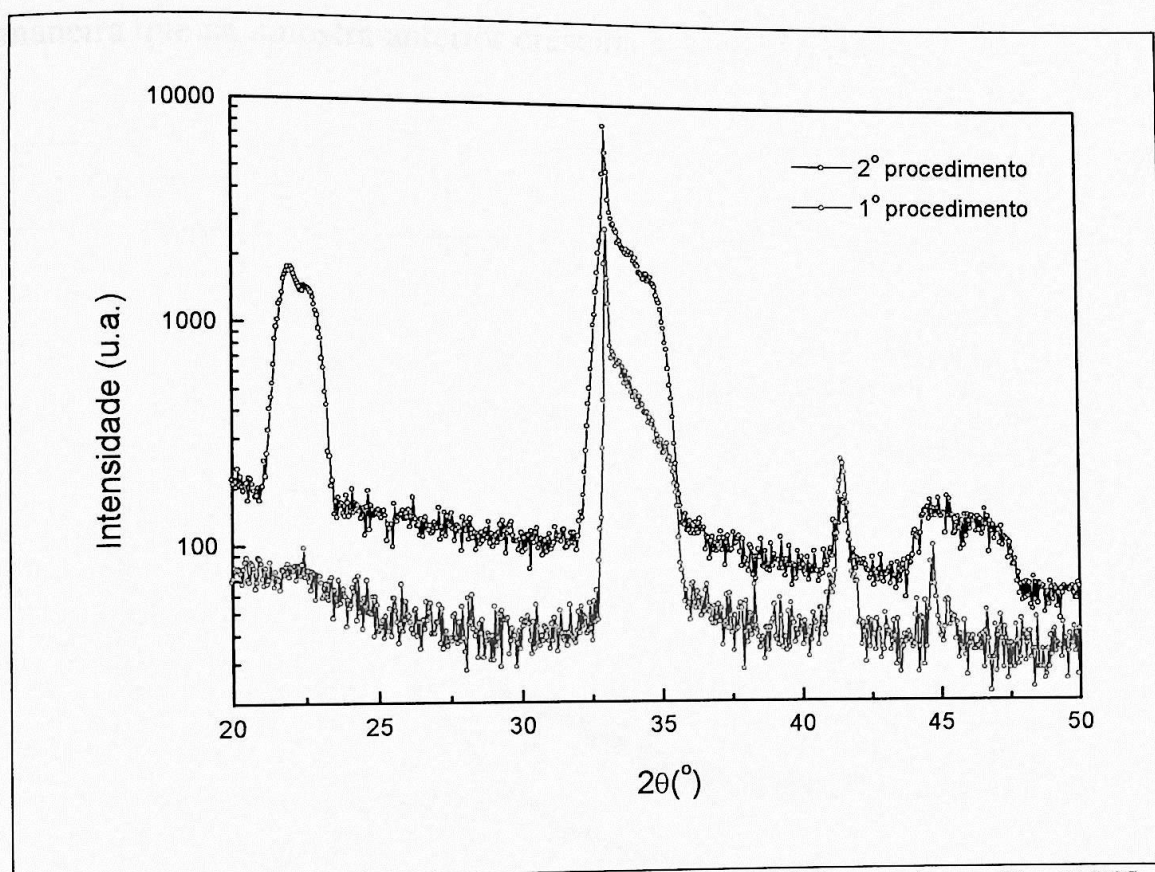


Figura 22: Difratogramas da amostra 36906h2p sobre Si [100], a  $1000^{\circ}\text{C}/12\text{h}$ , medidos no "máximo" do substrato, para os dois procedimentos de tratamentos térmicos.

Podemos observar que a amostra submetida ao segundo procedimento de tratamentos térmicos apresenta uma formação intensa de óxidos, que ocorreu porque o intervalo entre os dois procedimentos foi de aproximadamente 10 meses, e nesse período a amostra permaneceu em contato com o ar, suficiente para iniciar um processo de oxidação.

### Amostra 15998h4p

Os resultados obtidos na amostra 15998h4p, crescida sobre C-UDAC são apresentados na figura 23. Na figura 24, apresentamos os mesmos resultados, após a remoção do fundo dos espectros, efetuada da mesma maneira que na amostra anterior crescida sobre C-UDAC.

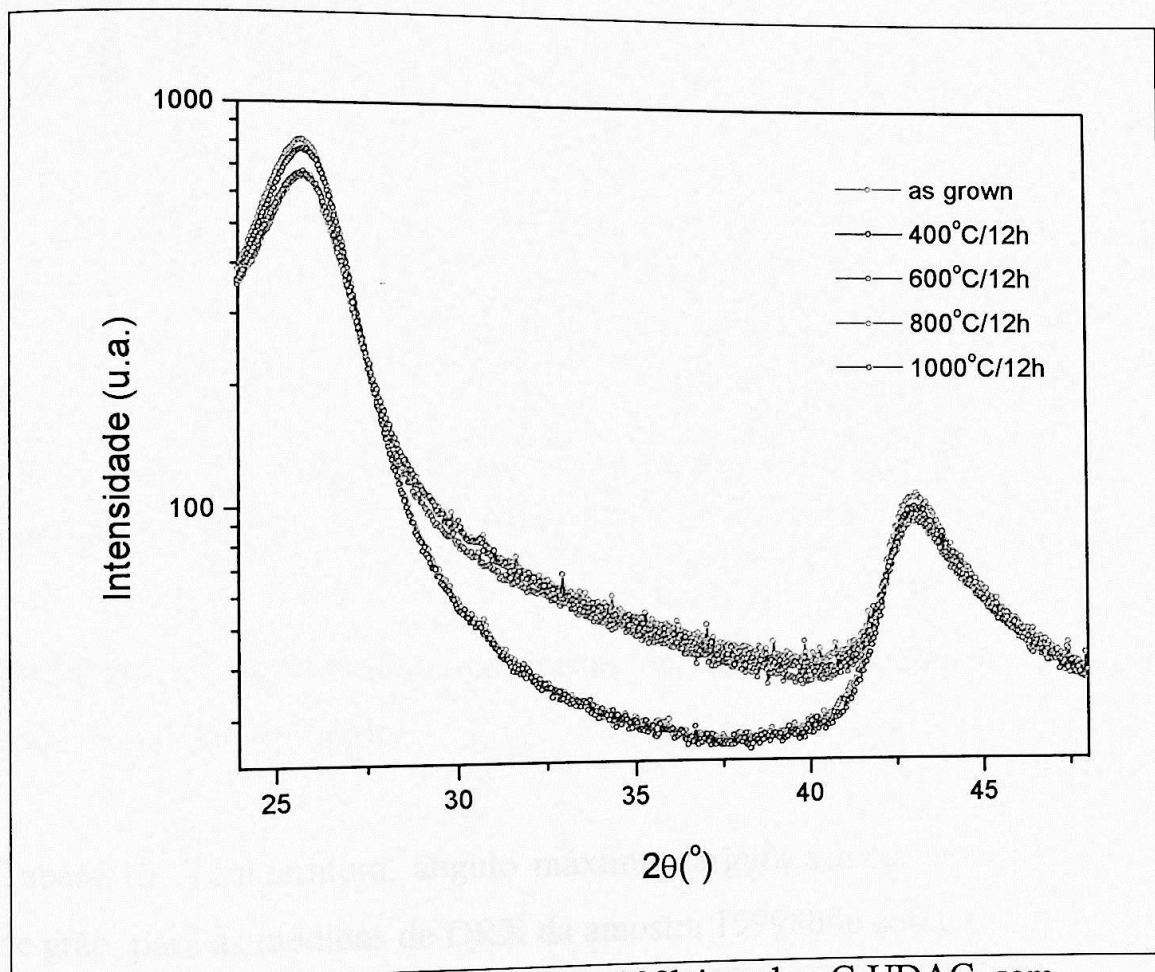


Figura 23: Difratoograma da amostra 15998h4p sobre C-UDAC, sem remoção de fundo.

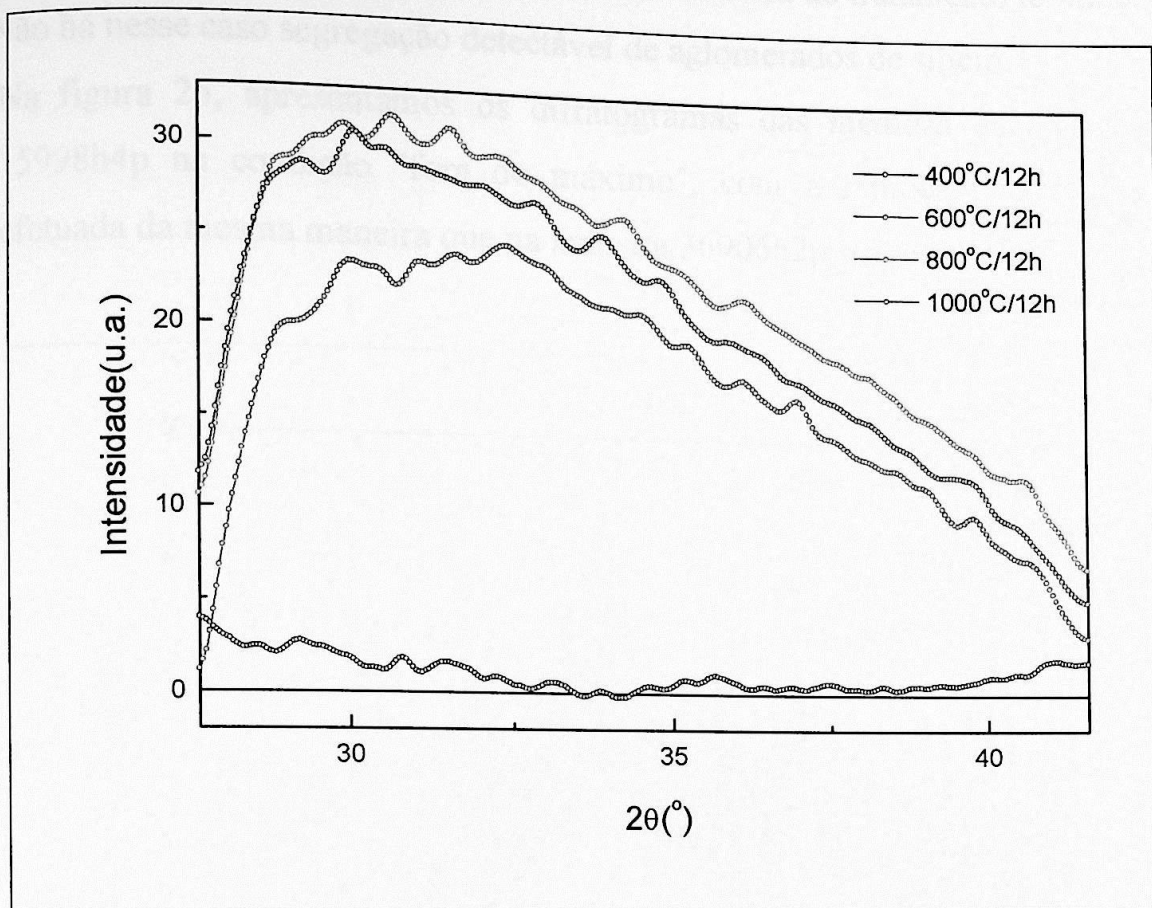


Figura 24: Difratoograma da amostra 15998h4p sobre C-UDAC, após a remoção do fundo.

Na tabela 15, apresentamos os ajustes de curvas Lorentzianas efetuados após a remoção do fundo.

Tabela 15: Temperatura, ângulo máximo, largura a meia altura, tamanho de grão, para as medidas de DRX da amostra 15998h4p sobre C-UDAC.

T(°C)/12h	SiC		
	2θ <sub>máx</sub> (°)	w(°)	D(Å)
400	-	-	-
600	32,39	11,7	7(3)
800	31,53	12,3	7(3)
1000	31,21	13,79	6(3)

Os resultados, similarmente ao obtido para a amostra analisada anteriormente sobre substrato amorfo, mostram a formação de pequenos

cristalitos de SiC, da ordem de  $10\text{\AA}$ , em decorrência do tratamento térmico. Não há nesse caso segregação detectável de aglomerados de silício.

Na figura 25, apresentamos os difratogramas das medidas da amostra 15998h4p na condição "fora do máximo", com a remoção do fundo, efetuada da mesma maneira que na amostra 36906h2p sobre Si [100].

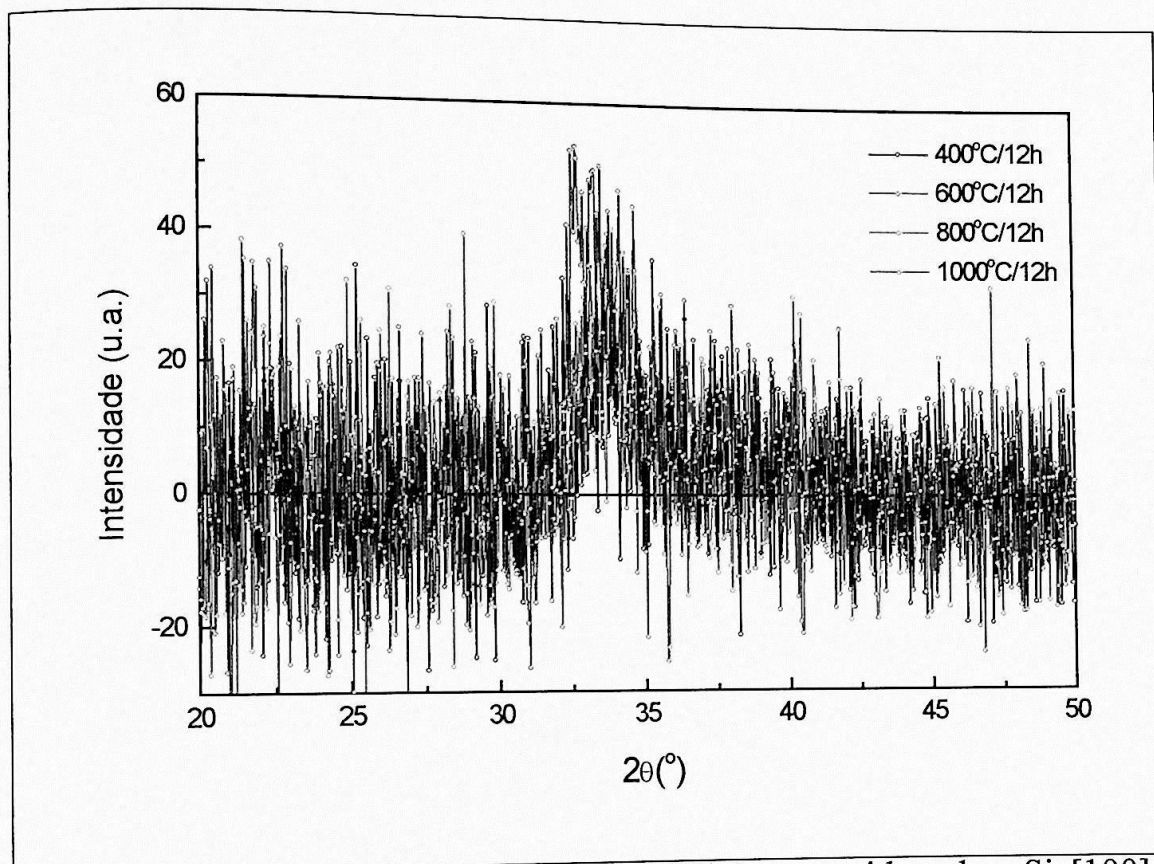


Figura 25: Difratogramas da amostra 15998h4p, crescida sobre Si [100], medidos na condição "fora do máximo" do substrato, após a remoção do fundo.

Na tabela 16, temos os resultados dos ajustes de Lorentzianas realizados e o cálculo do tamanho de grão das medidas acima. Novamente, detecta-se a formação de cristalitos de SiC com tamanhos da ordem de algumas dezenas de Angstroms.

Tabela 16: Temperatura, ângulo máximo, largura a meia altura, tamanho de grão, para as medidas de DRX da amostra 15998h4p sobre Si [100] na condição "fora do máximo" do substrato.

T(°C)/12h	SiC		
	$2\theta_{\text{máx}}(^{\circ})$	w(°)	D(Å)
400	34,82	9,6	8,6(2,6)
600	34,62	9,3	8,8(2,6)
800	33,58	3,0	28(8)
1000	33,37	2,1	39(12)

Na figura 26, temos os difratogramas da amostra crescida sobre Si [100] medidos na condição de "máximo" do substrato, com a remoção do fundo efetuada similarmente à da amostra 36906h2p, nas mesmas condições de medida.

Podemos observar na figura somente a presença das bandas relativas ao SiO<sub>2</sub>. O aumento da banda na região [32,36]°/2θ com a temperatura indica a formação de cristalitos das fases cúbica e ou hexagonal do SiC (vide tabela 6). Não se observa a reflexão em 41,5°/2θ, associada à difração dos planos (200) do SiC cúbico e ao plano (104) do SiC hexagonal (6H). Dessa forma, podemos dizer que o crescimento de cristalitos, devido ao tratamento térmico, com orientação igual à do substrato, só ocorre em filmes de carbeto de silício amorfo estequiométricos (vide tabela 1).

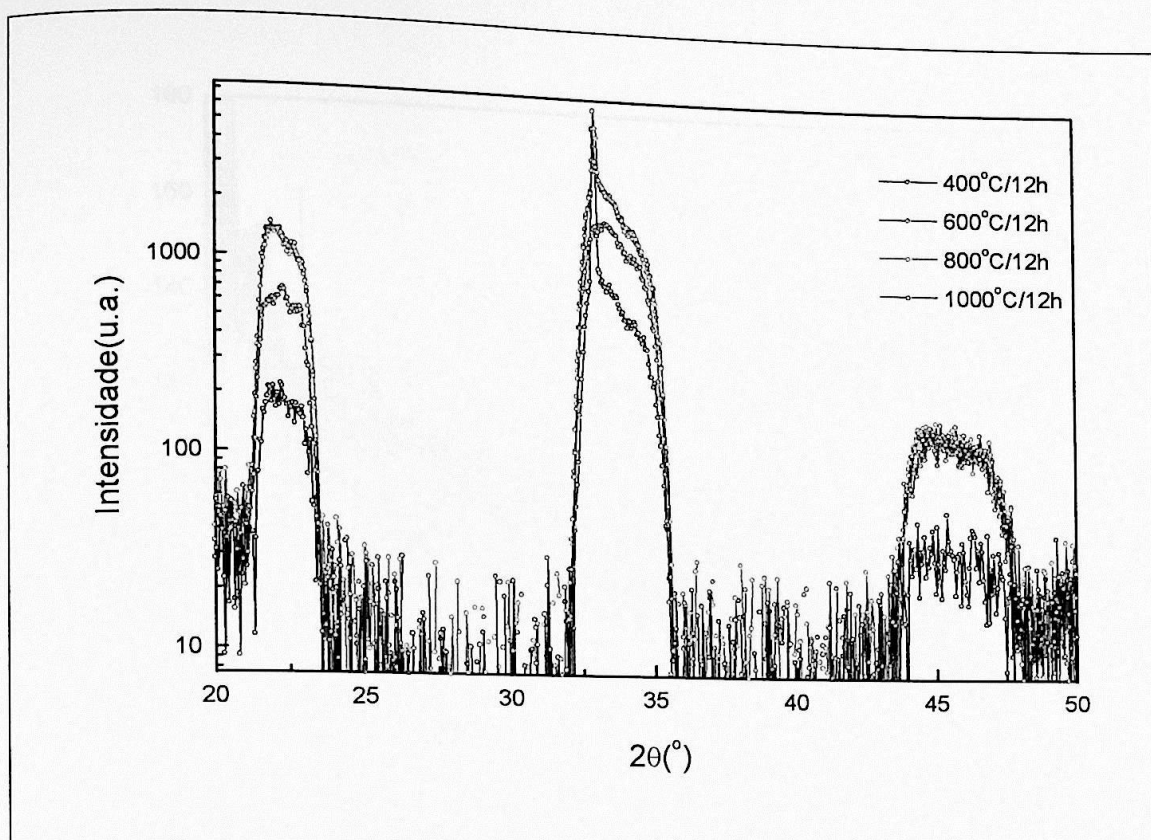


Figura 26: Difratoogramas da amostra 15998h4p, crescida sobre Si [100], medidos na condição de "máximo" do substrato, após a remoção do fundo.

Na figura 27, apresentamos os difratogramas da amostra 15998h4p sobre Si [111], medidos na condição "fora do máximo" do substrato, sem a remoção do fundo, que não foi efetuada, pois, ao observarmos os difratogramas, verificamos imediatamente a ausência de quaisquer bandas de difração na região estudada.

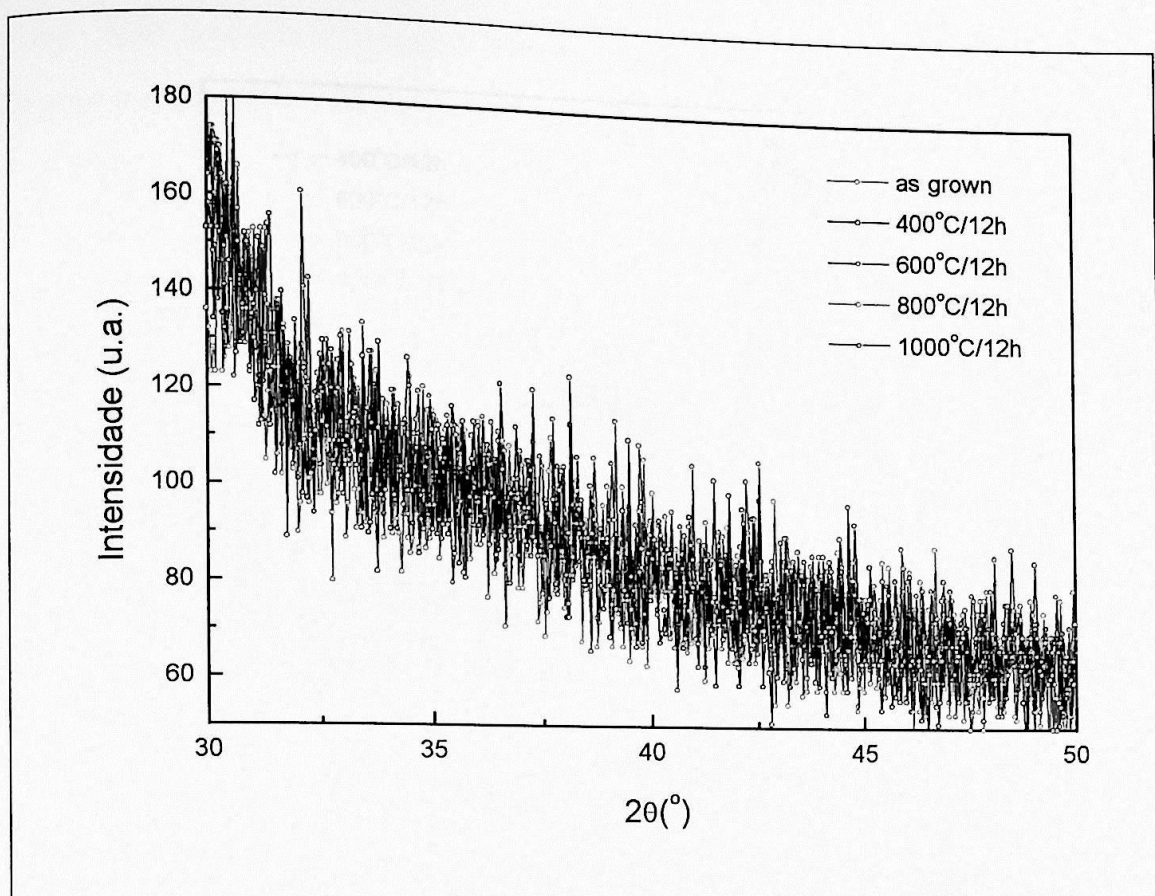


Figura 27: Difratomogramas da amostra 15998h4p, crescida sobre Si [111], medidos na condição "fora do máximo" do substrato, sem a remoção do fundo.

Os difratogramas das medidas efetuadas na condição de "máximo" do substrato, após a remoção do fundo, se encontram na figura 28, a seguir. Nesse caso, a remoção do fundo foi efetuada ajustando uma parábola a cada espectro, excluindo-se as regiões compreendidas entre  $[30,31]^\circ/2\theta$  e  $[37,47]^\circ/2\theta$ , e em seguida subtraindo a curva ajustada dos dados originais. As bandas observadas nos espectros podem ser associadas à formação de óxidos no material, mas não foi observada nenhuma banda ou reflexão característica do SiC, indicando que os procedimentos de tratamentos térmicos não induziram a formação de cristais nesta amostra.

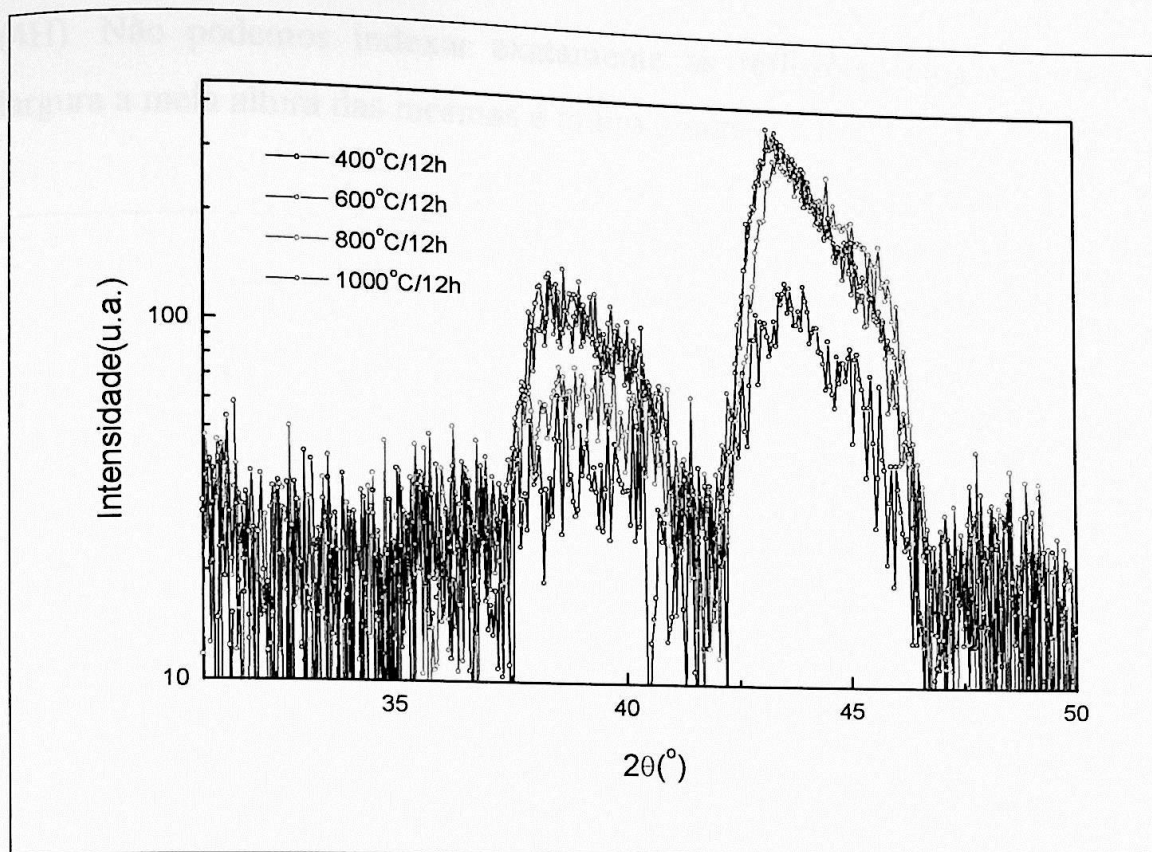


Figura 28: Difratoogramas da amostra 15998h4p, crescida sobre Si [111], medidos na condição de "máximo" do substrato, após a remoção do fundo.

Os resultados apresentados até o momento indicam que a cristalização do carbeto de silício amorfo depende não somente da temperatura de tratamento térmico, mas também da estequiometria do material amorfo de partida e depende fortemente do substrato sobre o qual é depositado.

### **Amostra 36902h2p**

Os resultados obtidos na amostra 36902h2p crescida sobre Si[100], após a remoção do fundo, efetuada similarmente à das amostras anteriores nas mesmas condições, são apresentados na figura 29. Os cálculos do tamanho de grão encontram-se na tabela 17. Observamos um aumento progressivo do tamanho do grão com uma posterior separação de fase a 1000°C, das reflexões a 33,26° relativas ao SiC hexagonal (2H e 4H) e à reflexão a 34,1°, associada ao SiC hexagonal (5H e 6H) ou SiO<sub>2</sub> e SiC hexagonal

(4H). Não podemos indexar exatamente as reflexões, uma vez que a largura a meia altura das mesmas é muito grande.

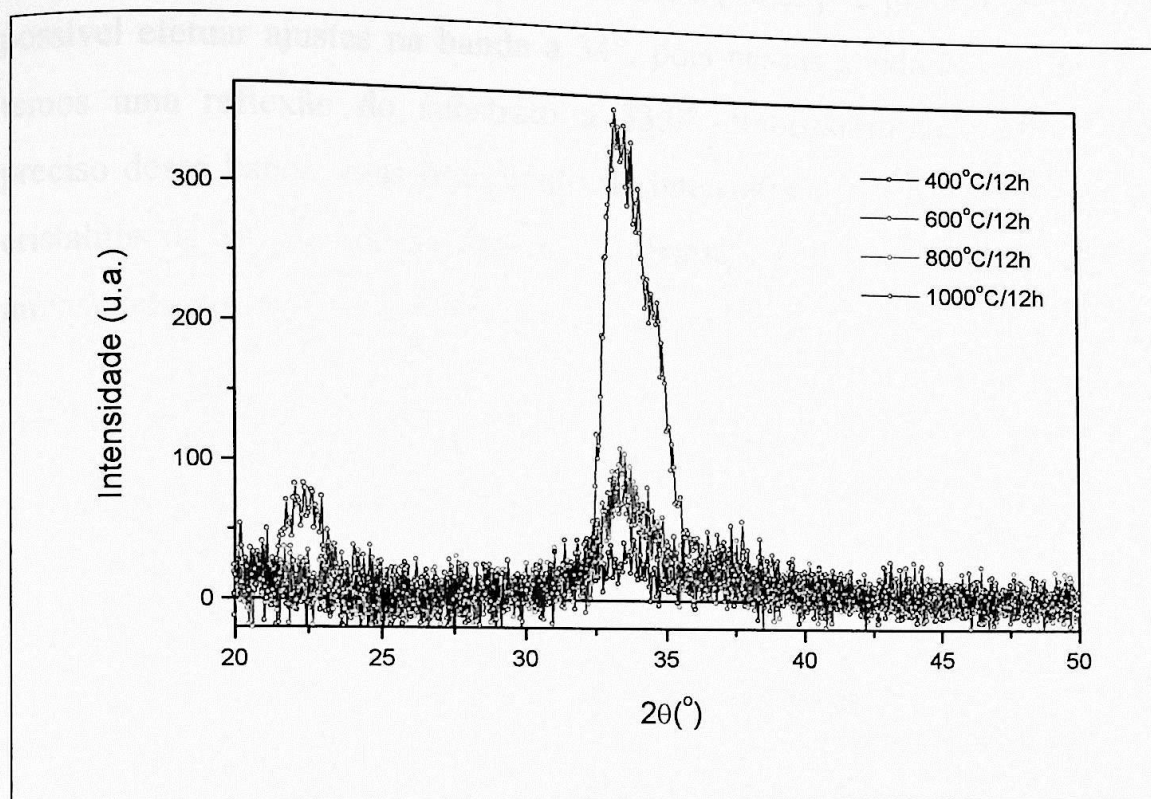


Figura 29: Difrátogramas da amostra 36902h2p, crescida sobre Si [100], medidos na condição "fora do máximo" do substrato, após a remoção do fundo.

Tabela 17: Temperatura, ângulo máximo, largura a meia altura, tamanho de grão, para as medidas de DRX da amostra 36902h2p sobre Si [100] na condição "fora do máximo" do substrato.

T(°C)/12h	SiC		
	$2\theta_{\text{máx}}(^{\circ})$	w(°)	D(Å)
400	33,62	5,6	15(5)
600	33,70	2,4	35(6)
800	33,59	1,7	48(6)
1000	33,26	0,82	101(14)
	34,21	1,66	49(5)

Os resultados das medidas efetuadas na condição de "máximo" do substrato, após a remoção do fundo, apresentadas na figura 30, indicam a presença de óxido no material (bandas entre  $[20,23]^\circ$  e  $[43,48]^\circ$ ). Não foi possível efetuar ajustes na banda a  $34^\circ$ , pois nessas condições de medida temos uma reflexão do substrato a  $33,0^\circ$ , impossibilitando um ajuste preciso dessa banda, mas o aumento de intensidade indica a formação de cristalitos de SiC devido ao tratamento térmico. A  $600^\circ\text{C}$ , observa-se uma intensidade razoável na banda em torno de  $33,0^\circ$ .

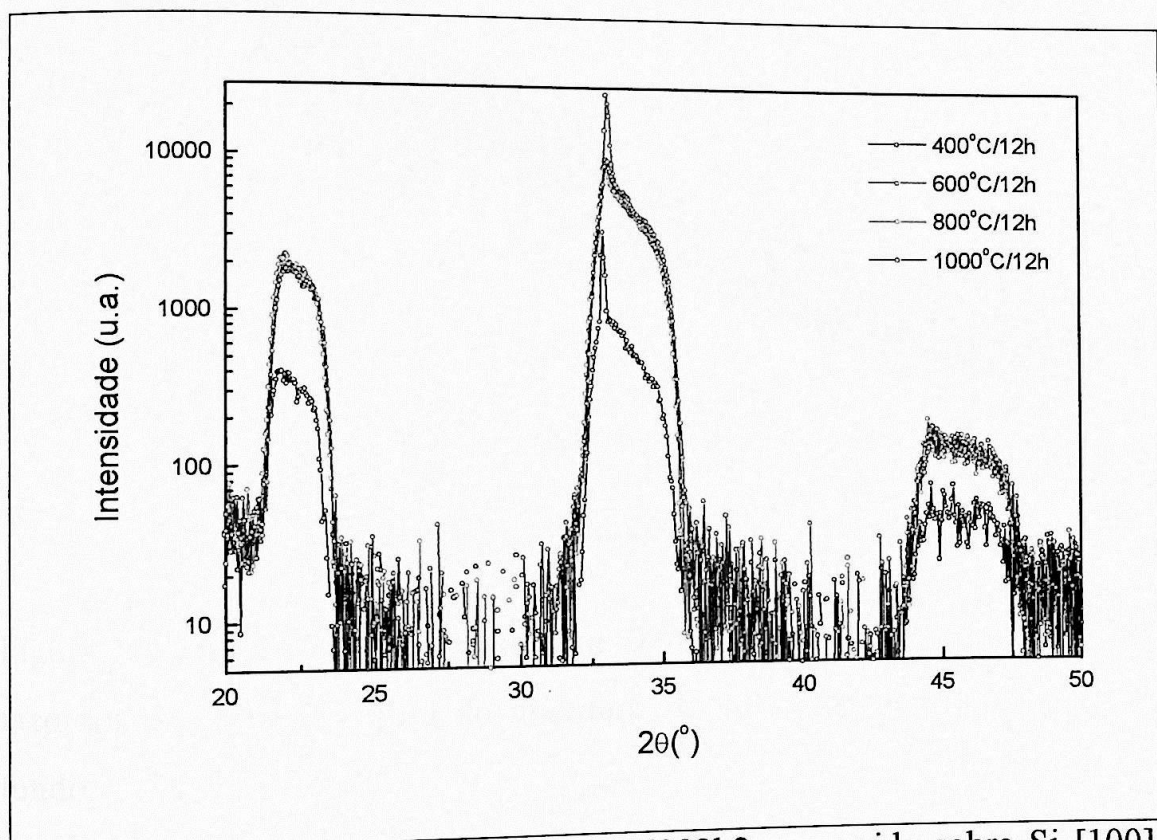


Figura 30: Difractogramas da amostra 36902h2p, crescida sobre Si [100], medidos na condição de "máximo" do substrato, após a remoção do fundo.

Não se observa a reflexão em  $41,5^\circ/2\theta$ , associada à difração dos planos (200) do SiC cúbico e ao plano (104) do SiC hexagonal (6H), conforme visto na amostra 36906h2p. Esse resultado é atribuído ao fato de essa amostra não ser perfeitamente estequiométrica (vide tabela 1).

Os espectros das medidas de DRX efetuadas na amostra sobre Si [111] encontram-se na figura 31, sem a remoção do substrato para se poder observar a ausência de bandas de difração no material, em concordância com o resultado obtido para a amostra 15998h4p.

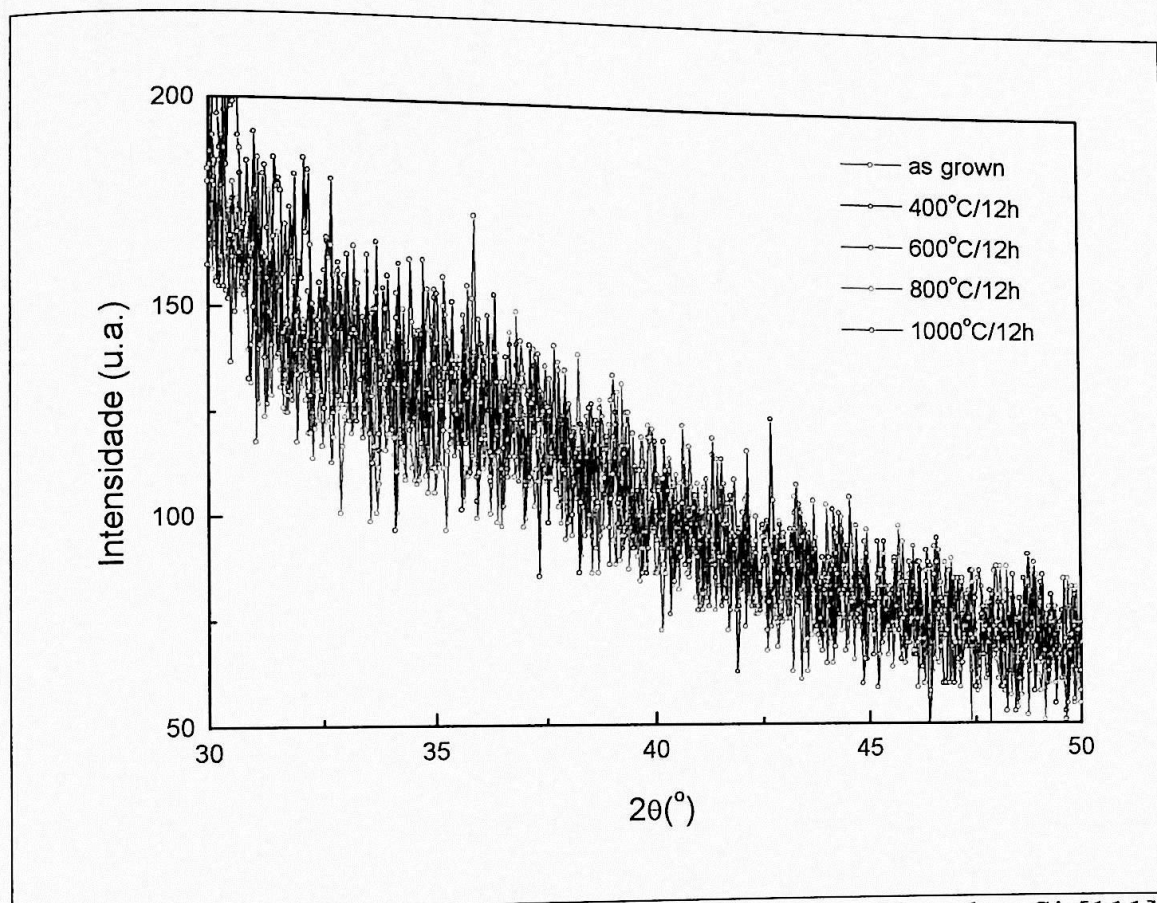


Figura 31: Difrátogramas da amostra 36902h2p, crescida sobre Si [111], medidos na condição "fora do máximo" do substrato, sem a remoção do fundo.

Nas medidas realizadas na condição de "máximo" do substrato, podemos observar somente a presença de bandas relativas à formação de óxidos no material, sem a presença significativa de bandas relacionadas à cristalização do SiC, como mostra a figura 32 a seguir, resultado idêntico ao obtido anteriormente para a amostra 15998h4p.

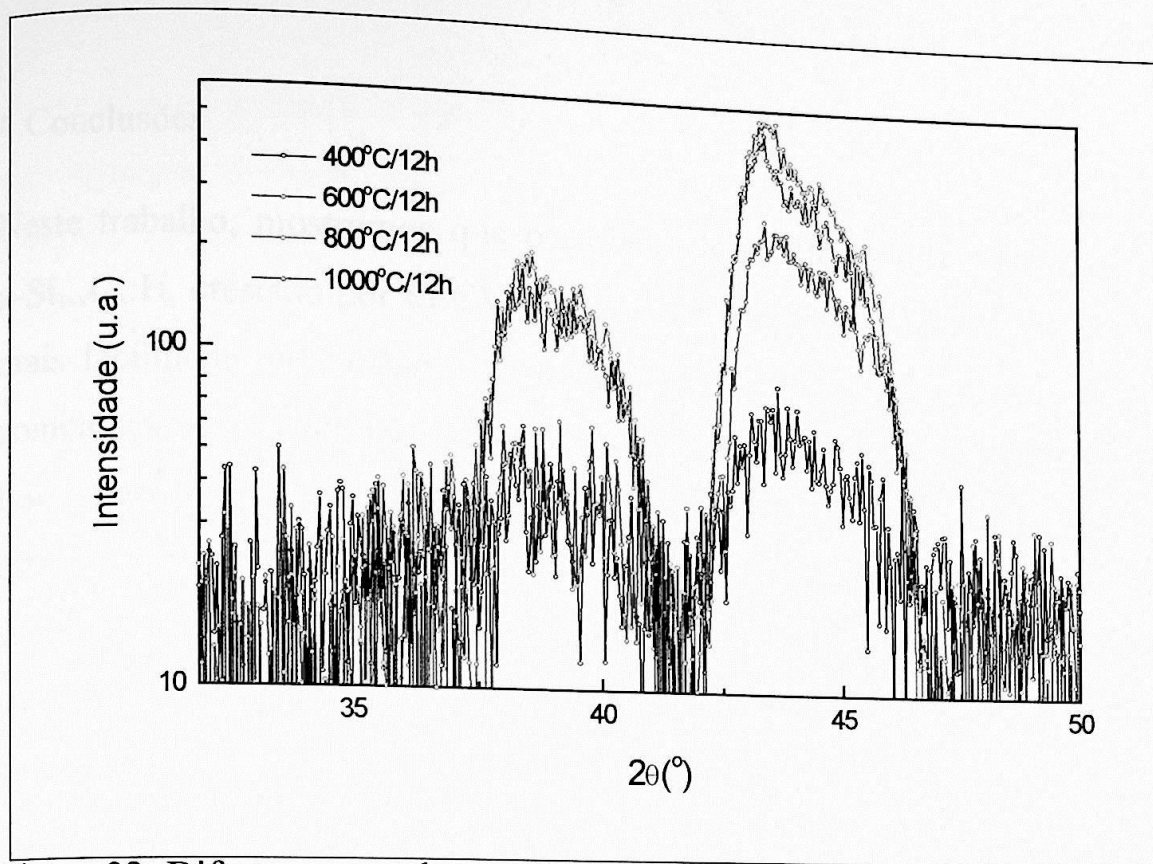


Figura 32: Difratoogramas da amostra 36902h2p, crescida sobre Si [111], medidos na condição de "máximo" do substrato, após a remoção do fundo.

Os resultados de difração de raios X são compatíveis com os dados de FTIR e AFM, pois mostraram mudanças estruturais e composicionais (formação de óxido) mais relevantes nos diferentes filmes para temperaturas de tratamento térmico de 600°C. Além disso, apesar das diferenças no estado *as grown*, as amostras apresentaram características estruturais comuns em decorrência do tratamento térmico:

- formação de SiO<sub>2</sub> para tratamentos térmicos acima de 600°C;
- sobre substrato amorfo a formação de cristalitos de SiC de dezenas de Angstroms;
- sobre substrato de silício monocristalino à formação de cristalitos maiores e possível epitaxia sobre Si [100] em amostras estequiométricas, como relatado na literatura<sup>[34]</sup>.

#### 4. Conclusões

Neste trabalho, mostramos que o carbeto de silício amorfo hidrogenado,  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ , crescido por PECVD no regime de "plasma faminto" pode ser mais facilmente cristalizado em temperaturas entre  $600^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ , em comparação com material similar, crescido fora desse regime de deposição. Isso porque, nessas condições, é possível obter um composto estequiométrico ( $x \sim 0,5$ ), com estrutura de ordem local similar ao SiC cristalino e morfologicamente homogêneo. A literatura aponta a temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  para cristalização do carbeto de silício amorfo hidrogenado.

Nossos resultados indicam que o material sofre oxidação em contato com o ar e em decorrência dos tratamentos térmicos para  $T > 600^\circ\text{C}$ . Observa-se que o processo de oxidação acontece com maior grau e a mais baixa temperatura em filmes fora da estequiometria. Esse resultado concorda com dados da literatura que relatam a formação de um composto mais estável quando estequiométrico<sup>[26]</sup>. A quebra das ligações Si-C, ou o excesso de Si, podem dar origem à formação do óxido, cujo conteúdo cresce à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta.

Os tratamentos térmicos em  $T > 600^\circ\text{C}$ , à medida que promovem efusão de hidrogênio, que em nossos filmes parece estar preferencialmente ligado ao Si, contribuem para um aumento no número de ligações Si-C. A  $600^\circ\text{C}$ , pode haver segregação de cristalitos Si, mas há também formação de cristalitos de SiC, da ordem de dezenas de Angstroms, cuja concentração na matriz aumenta com a temperatura de tratamento térmico.

As mudanças químicas e estruturais decorrentes dos tratamentos térmicos mostraram-se dependentes não somente da temperatura, mas também do material de partida e do substrato utilizado, incluindo sua orientação cristalina.

O aparecimento a 1000°C de uma reflexão associada à difração dos planos (200) do SiC cúbico no filme estequiométrico crescido sobre Si [100] indica heteroepitaxia do material sobre substrato de Si, como reportado para filmes crescidos por epitaxia de feixe molecular<sup>[34]</sup>, uma técnica muito mais dispendiosa que PECVD.

Para a obtenção de material cristalino, os resultados obtidos recomendam a deposição de filmes de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H por PECVD em regime de plasma faminto, sobre substrato de Si [100] aquecido a ~300°C, estequiométricos e submetidos a pós-tratamento térmico a vácuo em T~1000°C por 12 horas.

Todos os nossos resultados de caracterização por FTIR, AFM e DRX foram consistentes entre si, mostrando que nosso material de partida possui propriedades estruturais mais adequadas à cristalização.

Referências:

- [1] J. Bullo e M.P. Schmidt, Phys.Stat.Sol. (b) **143**, 345 (1987).
- [2] R.J. Prado, *Propriedades Químicas e Morfológicas de Filmes Hidrogenados de Carbeto de Silício Amorfo*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da USP, 1997.
- [3] D.A. Anderson e W.E. Spear, Philos.Mag. B **35**,1(1977).
- [4] [http://www.clarkson.edu/~thinfilms/5\\_1.html](http://www.clarkson.edu/~thinfilms/5_1.html) (01/11/00).
- [5] <http://www.uni-siegen.de/~ihe/forschung/pecvd-e.htm> (01/11/00).
- [6] J. Perrin, J. Non-Cryst. Solids **137&138**, 639 (1991).
- [7] R.A. Street, J. Non-Cryst. Solids **137&138**, 645 (1991).
- [8] A. Roth and F.J. Comes, J. Non-Cryst. Solids **137&138**, 721 (1991).
- [9] Zhenrui Yu, M.N.P. Carreño, I. Pereyra, T.F. D'Addio-Fazzio and M.C.A. Fantini Braz. J. Phys., 27/A, 105 (1997).
- [10] I. Solomon, M.P. Schmidt and H. Tran-Quoc, Phys. Rev. B **38**, 9895 (1988).
- [11] F. Alvarez and L.R. Tessler, Solid State Phenomena **44-46**, 3 (1995).
- [12] I. Pereyra, M.N.P. Carreño, M.H. Tabacniks, R.J. Prado, M.C.A. Fantini, J.Appl.Phys. **84**, 5, 2371(1998).
- [13] R.J. Prado, M.C.A. Fantini, M.H. Tabacniks, C.A.V. Cardoso, I. Pereyra, A.M. Flank, "Improvements on the local order of amorphous hydrogenated silicon carbide films", J. Non-Cryst.Solids. (2000), aceito.
- [14] R.J.Prado, M.C.A. Fantini,C.A.V. Cardoso, I. Pereyra, "Structure and morphology of amorphous hydrogen-silicon carbide", J. Appl. Cryst. (2000), submetido.
- [15] M.A. Petrich, K.K. Gleason and J. A. Reimer, Phys. Rev. B **36**, 9722 (1987).
- [16] C.Wang, G. Lucovsky and R.J. Nemanich, J. Non-Cryst. Solids **137&138**, 741 (1991).

- [17] F. Demichelis, C.F. Pirri and E. Tresso, *J. Appl. Phys.* **72**, 1327 (1992).
- [18] F. Demichelis, G. Crovini, C.F. Pirri, E. Tresso, M. Fanciulli, T. Piesarkiewicz and T. Stapinski, *Semicond. Sci. Technol.* **9**, 1543 (1994)
- [19] J.D. Ouwens, R.E.I. Schropp and W.F. van der Weg, *Solid State Commun.* **92**, 853 (1994).
- [20] A.H. Mahan, D.L. Williamson, B.P. Nelson and R.S. Crandall, *Solar Cells* **27**, 465 (1989).
- [21] G. DellaMea, F. Demichelis, C.F. Pirri, P. Rava, V. Rigato, T. Stapinski and E. Tresso, *J. Non-Cryst. Solids* **137&138**, 95 (1991).
- [22] F. Demichelis, C.F. Pirri, E. Tresso and G. Benedetto, *Philos. Mag. B* **63**, 1223 (1991).
- [23] F. Demichelis, C.F. Perri and E. Tresso, *Philos. Mag. B* **66**, 135 (1992).
- [24] F. Demichelis, C.F. Perri and E. Tresso, *Philos. Mag. B* **67**, 331 (1993).
- [25] F. Demichelis, f. Giorgis, C.F. Perri and E. Tresso, *Physica B* **225**, 103 (1996).
- [26] A.L. Baia Neto, S.S. Camargo Jr., R. Carius, F. Finger and W. Beyer, *Surface and Coatings Technol.* **120-121**, 395 (1999).
- [27] D.S. Kim and Y.H. Lee, *Thin Solid Films* **261**, 192 (1995).
- [28] W.K. Choi and S. Gangadharan, *Mater. Sci. Eng. B* **75**, 174 (2000).
- [29] T. Fiessnegg, M. Boudreau, J. Brown, P. Mascher, P.J. Simpson and W. Puff, *J. Appl. Phys.* **80**, 2216 (1996).
- [30] S.J. Toal, H.S. Reehal, S.J. Webb, N.P. Barradas, C. Jeynes, *Thin Solid Films* **343-344**, 292 (1999).

- [31] G. De Cesare, S. La Monica, G. Maiello, E. Proverbio, A. Ferrari, M. Dinescu, N. Chitica, I. Morjan and A. Andrei, *Surface and Coatings Technol.* **80**, 237 (1996).
- [32] S. Ulrich, T. Theel, J. Schwan, V. Bartori, M. Scheib and H. Ehrhardt, *Diamond and Related Mater.* **6**, 645 (1997).
- [33] A. Höfgen, V. Heera, F. Eichhorn and W. Skorupa, *J. App. Phys.* **84**, 4769 (1998).
- [34] J-H. Boo, S.A. Ustin and W. Ho, *Thin Solid Films* **324**, 124 (1998).
- [35] A. Carbone, F. Demichelis, G. Kaniadakis, *J. Non-Cryst. Solids*, **128**, 139 (1991).
- [36] E.L.Z. Velásquez, *Caracterização de super-redes semicondutoras amorfas por difração de raios X*, Tese de Doutorado, Instituto de Física da USP, 1995.
- [37] <http://www.wcaslab.com/TECH/TBTFIR.HTM> (17/09/99).
- [38] <http://www.chem.wisc.edu/~hamers/FTIR.html> (17/09/99).
- [39] M.A.G. da Silveira, *Medidas de expoentes Críticos de Filmes de Diamante por meio de Microscopia de Força Atômica*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da USP, 1999.
- [40] Manual de SPM (*Scanning Probe Microscope*), Digital.
- [41] A. Guinier, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, 1ª ed, Dover Publications, Inc., 1994.
- [42] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, *ICDD Powder Diffraction File-2*, Swarthmore, PA, USA, 1992, pdf file 22-1317.
- [43] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, *ICDD Powder Diffraction File-2*, Swarthmore, PA, USA, 1992, pdf file 29-1126.
- [44] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, *ICDD Powder Diffraction File-2*, Swarthmore, PA, USA, 1992, pdf file 29-1127.

- [45] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, *ICDD Powder Diffraction File-2*, Swarthmore, PA, USA, 1992, pdf file 29-1129.
- [46] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, *ICDD Powder Diffraction File-2*, Swarthmore, PA, USA, 1992, pdf file 29-1130.
- [47] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, *ICDD Powder Diffraction File-2*, Swarthmore, PA, USA, 1992, pdf file 29-1131.
- [48] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, *ICDD Powder Diffraction File-2*, Swarthmore, PA, USA, 1992, pdf file 42-1360.
- [49] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, *ICDD Powder Diffraction File-2*, Swarthmore, PA, USA, 1992, pdf file 27-1402.
- [50] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, *ICDD Powder Diffraction File-2*, Swarthmore, PA, USA, 1992, pdf file 14-260.
- [51] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, *ICDD Powder Diffraction File-2*, Swarthmore, PA, USA, 1992, pdf file 18-1169.