



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO

INSTITUTO DE FÍSICA

EFEITOS DA PRESSÃO NAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E
ESTRUTURAIS DE FILMES FINOS DE $a - \text{Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$
DEPOSITADOS POR PECVD

EVANDRO FRANÇA

Cuiabá - Mato Grosso

Março - 2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO

INSTITUTO DE FÍSICA

EFEITOS DA PRESSÃO NAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E
ESTRUTURAIS DE FILMES FINOS DE $a - \text{Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$
DEPOSITADOS POR PECVD

EVANDRO FRANÇA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, do Instituto de Física, da Universidade Federal de Mato Grosso, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Professor Dr. Rogério Junqueira Prado

Cuiabá - Mato Grosso

Março - 2010

FICHA CATALOGRÁFICA

F814e França, Evandro

Efeitos da pressão nas propriedades químicas e estruturais de filmes finos de $a-Si_{1-x}C_x:H$ depositados por PECVD / Evandro França. – 2010.

v, 78 f. : il. : color. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Rogério Junqueira Prado.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Física, Pós-graduação em Física, 2010.

Bibliografia: f. 73-78.

1. Física da matéria condensada. 2. Filmes finos – Técnicas de deposição. 3. Filmes finos – Propriedades químicas – Efeitos da pressão. 4. Filmes finos – Propriedades estruturais – Efeitos da pressão. I. Título.

CDU – 538.9

Ficha elaborada por: Rosângela Aparecida Vicente Söhn – CRB-1/931



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone- 65 615 8734/ 8937 E-mail: pgf@fisica.ufmt.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

Título: “Efeitos da Pressão nas Propriedades Químicas e Estruturais de Filmes Finos de a-Si_{1-x}C_x:H Depositados por PECVD”

Autor: Evandro França

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 12 de março de 2010, pela Banca Examinadora:

Prof. Dr. Rogério Junqueira Prado
Universidade Federal de Mato Grosso – IF/UFMT
Orientador

Prof. Dr. Ricardo Ronbinson Campomanes Santana
Universidade Federal de Mato Grosso – IUNMAT/UFMT
Examinador Externo

Prof. Dr. Ricardo Rodrigues de França Bento
Universidade Federal de Mato Grosso – IF/UFMT
Examinador Interno

Durante toda minha vida, as coisas para mim, nunca foram fáceis, o pouco que tenho custou muito para eu conseguir. Os meus poucos momentos de alegria sempre foram as custas de muitas lutas, dedicação e privações. Às vezes me pego perguntando: "meu Deus, porque as coisas para mim são tão custosas? Porque será que os caminhos por onde eu tenho que trilhar parecem ser mais árduos e penosos do que os dos outros?" Busco respostas para esses questionamentos. Porém, não as acho. E nem as recebo. Logo não me sobra outra alternativa, sem ser a de lutar por aquilo que quero. E nessas constantes lutas, sempre respeitei a Lei de Deus e a lei dos homens. Nunca, em minhas lutas, prejudiquei alguém. Dou graças a Deus por isso. Aprendi, desde muito cedo, a sobreviver nas diversas adversidades. Aprendi a ajudar o próximo quando este se encontra em dificuldades (porque sei o que é ela). Aprendi a estender a mão quando muitos a encolhem. Aprendi, muitas vezes em meu próprio detrimento, a servir. Para eu conseguir o mínimo, tive que dar o meu máximo. Porém, quando paro pra refletir, para olhar pra trás, reconheço que nunca estive só. Pois sempre que veio as lutas e as dificuldades, a providência já estava preparada. Por tudo isso, concluo, que durante toda a minha vida, na maioria das vezes, não tive nada que pedi, mas tive tudo que precisei. Obrigado meu Deus.

...Até aqui o Senhor me Ajudou...

I Samuel 7:12

Dedico este trabalho à aquele que sempre me acompanha em todos os momentos de minha vida - ao Eterno, o Autor e Consumador de todos os meus propósitos. E dedico também, a todos que lembraram de mim em suas orações. Esse gesto me deu força para concluir este trabalho. Assim eu acredito. Obrigado.

Não digas, pois no teu coração: A minha força e o poder de meu braço me adquiriram estas vitórias. Antes, te lembrarás do Senhor, teu Deus, porque é Ele o que te dá força para adquirires vitórias...

Deuteronômio 8:17,18

Agradecimentos

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, por estar sempre comigo e por ser a constante inspiração de minha vida.

Agradeço a minha família, Pai, Mãe, Irmão e Irmãs, pelo apoio incondicional, e por sempre acompanhar os meus trabalhos.

À Alexandra Valentim, pelo apoio, incentivo e compreensão. Por estar sempre ao meu lado e por ser a companheira com quem posso contar. Obrigado.

Ao Jones William Queiroz. Pela amizade, pela companhia e pela valiosa ajuda prestada nas deposições dos filmes finos.

Ao seu Raimundo, dona Lourdes e filhos: Airton, Odair, Volney, Eunice, Jonatas e Vandiclei. Maravilhosa família de Salto/SP. Conhecer vocês me fez novamente acreditar que ainda existem pessoas boas neste mundo. Jamais esquecerei a hospitalidade e bondade de vocês. Espero um dia poder retribuir tamanha benevolência. Deus abençoe a todos vocês.

Aos colegas e amigos que, desde a graduação e também na pós-graduação, somaram comigo e viram como a união torna as coisas mais fáceis.

Ao professor Dr. Alberto Sebastião de Arruda que desde a graduação, por ocasião da iniciação científica, me deu a oportunidade e motivação no caminho da pesquisa.

Ao Ary Adilson Morales Alvarado. A sua ajuda foi significativa na produção deste trabalho, uma vez que me auxiliou na operação do reator, na utilização do FTIR e deu dicas valiosas nas análises dos dados. Obrigado Ary. É bom saber que existe pessoa igual a você.

Ao Marcus Vinícius Pelegrini. O seu auxílio e colaboração na minha segunda viagem ao LME/EPUSP foi muito importante. Que bom ter sido você a pessoa designada para isso.

À Carolina, pela pronta disposição em nos ajudar nas medidas de RBS.

Aos meus amigos e amigas do CEJA - Almira, local onde trabalho lecionando, pela motivação, pelas orações, pelo apoio e por entenderem a importância deste trabalho e nunca terem dito não a qualquer favor pedido, mesmo que este implicasse em dano próprio. Isso ficou explícito nas duas viagens que tive de fazer à USP de São Paulo. Obrigado.

Ao Alexandre Lopes, competente técnico do LME/EPUSP, por ter acompanhado cada deposição realizada, e por ter dado instruções de como operar o reator PECVD. Muito obrigado.

Ao Hudson, por sempre disponibilizar o LAMUTA para efetuar as medidas de UV
- Vis.

À professora Dr^a. Inês Pereyra, pela orientação nas deposições dos filmes finos e pelo suporte dado nas duas viagens que fiz à USP/SP.

À Dulce, eficiente secretária do programa de Pós-Graduação em Física, do Instituto de Física da UFMT. Obrigado pela amizade, e por tornar as partes burocráticas mas fáceis.

Ao professor Sandro Silva e Costa, pela amizade e pelas dicas e ajuda na configuração do editor de textos utilizado para redigir este trabalho. Obrigado professor.

Aos professores: Romildo J.Ramos e Ricardo R. F. Bento, por fazer a crítica, e por dar sugestões que, com certeza, veio enriquecer este trabalho.

Ao meu amigo Alexandre Silva e sua esposa Ediléia, pela gentileza e bondade em emprestar seu computador. Essa atitude foi muito importante para dar o acabamento final deste trabalho. Obrigado.

Ao professor Dr. Rogério Junqueira Prado, pela oportunidade da orientação e pelo profissionalismo com que dirigiu este trabalho. Obrigado por tudo isso, e principalmente por tudo que aprendi durante o tempo de produção desta dissertação.

Resumo

Neste trabalho, investigamos os efeitos da pressão de deposição sobre as propriedades químicas, ópticas e estruturais de filmes finos de carbetos de silício amorfo hidrogenado ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) depositados pela técnica de PECVD (Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma). Para a realização deste trabalho realizamos sete deposições, divididas em duas séries, a primeira efetuada sem diluição de hidrogênio e a segunda com diluição de hidrogênio. Nas duas séries foi variado apenas a pressão de deposição, e os demais parâmetros foram mantidos fixos para cada série. As pressões utilizadas para a primeira série de deposição (sem H_2), foram de 14mTorr, 50mTorr, 220mTorr e 1000mTorr. Para a segunda série de deposição (com H_2), foram utilizadas pressões de 120mTorr, 290mTorr e 1000mTorr. O objetivo foi obter uma liga com características semelhantes às do carbetos de silício cristalino, diminuindo a densidade de ligações fracas (C-H e Si-H) e aumentando a densidade de ligações Si-C. Logo após o término das deposições, os filmes foram caracterizados pelas técnicas de FTIR, UV - Vis, Perfilometria e medidas de Stress. Os resultados experimentais mostraram que um aumento na pressão de deposição promove a incorporação de silício na fase sólida, e que este é um parâmetro de deposição muito útil, que pode variar drasticamente as características químicas, morfológicas e estruturais dos filmes depositados. Todavia, para as amostras não-hidrogenadas, o aumento contínuo da pressão de deposição gera uma alta densidade de ligações de Si-CH_n e Si-H_n e uma forte redução na intensidade de ligações de Si-C.

Abstract

In this study, we investigated the effects of the deposition pressure in the chemical, optical and structural properties of amorphous hydrogenated silicon carbide thin films ($\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) deposited by PECVD technique (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Seven depositions, divided in two series, were done. The first series (with four depositions) was performed without hydrogen dilution and the second one (with three depositions) with hydrogen dilution (300sccm) of the gaseous mixture. The deposition pressure was varied from the lowest value possible to 1000mTorr, and other parameters were kept fixed for each series. The objective was to obtain an alloy with chemical and structural characteristics similar to those of the crystalline silicon carbide, decreasing the density of weak bonds (C-H and Si-H) and increasing density of Si-C bonds. After the deposition, the films were characterized by FTIR, UV - Vis, Profilometry and Stress. The experimental results have shown that an increase in deposition pressure promotes silicon incorporation in the solid phase. Also, this work shows that deposition pressure is a very useful deposition parameter, and can change drastically the chemical, structural and morphological properties of the deposited films, besides the utilization of the same gaseous mixture. However, for non-hydrogenated samples, the continuous increase of deposition pressure generates a high density of Si-CH_n and Si-H_n bonds and a high reduction in the density of Si-C bonds.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Os Materiais Semicondutores	4
1.1.1	Bandas de Energia e o Princípio de Exclusão de Pauli	6
1.1.2	Densidade de Estado e Defeitos	7
1.2	Os Materiais Amorfos	9
1.2.1	Os Semicondutores Amorfos	11
1.2.2	O Pseudo-Gap	14
1.3	Ligas de ($\mathbf{a} - \mathbf{Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$)	16
2	Técnicas de Deposição de Filmes Finos	19
2.1	Filmes Finos	19
2.1.1	Técnicas de Deposição de Filmes Baseados no Processo CVD	22
2.2	Reator de Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma - PECVD	24
2.2.1	Elementos Principais do Reator de PECVD	26
2.3	A Produção das Amostras de Filmes Finos de $\mathbf{a} - \mathbf{Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$	28
2.3.1	Os Gases Utilizados	30
3	As Técnicas de Caracterização Empregadas Neste Trabalho	32
3.1	FTIR	32
3.2	O Ultra Violeta e Visível - (UV - Vis)	38
3.3	O Stress em Filmes Finos	38
3.4	A Perfilometria	41

4	Resultados Obtidos - Discussão	43
4.1	Espessura dos Filmes - Taxa de Deposição	43
4.2	Análise das Medidas de Stress	45
4.3	Análise das Medidas de UV - Vis	47
4.4	Análise das Amostras por FTIR	51
5	Conclusões	71
	Referências	73

Lista de Figuras

1.1	Ilustração das bandas de energia, juntamente com o nível de Fermi E_F , em um material[12]	7
1.2	(a) Estrutura de ligação de um monocristal. (b) Representação de um policristal. (c) Estrutura de ligação de um material amorfo[13]	10
1.3	Modelo contínuo de uma rede aleatória de silício amorfo contendo uma ligação pendente[23]	12
1.4	Diagrama de banda de energia do silício amorfo[27]	16
1.5	Representação do efeito da adição de hidrogênio sobre os estados localizados do a - Si [27]	16
2.1	Reator PECVD utilizado na confecção de filmes finos de carbetto de silício amorfo hidrogenado (a - Si_{1-x}C_x : H)	26
3.1	Modos vibracionais de átomos de hidrogênio ligados à silício ou carbono[3] 34	
3.2	Esquema de um equipamento FTIR[3]	36
3.3	Representação de stress compressivo e tensivo[56]	41
4.1	Gráfico da taxa de deposição vs. pressão - 1 ^a série	44
4.2	Gráfico da taxa de deposição vs. pressão - 2 ^a série	45
4.3	Gráfico da medida de stress para as amostras da primeira série	46
4.4	Gráfico da medida de stress para as amostras da segunda série	46
4.5	Gap-Óptico. Amostra 1	47
4.6	Gap-Óptico. Amostra 2	47

4.7	Gap-Óptico. Amostra 3	48
4.8	Gap-Óptico. Amostra 4	48
4.9	Gap-Óptico. Amostra 5	49
4.10	Gap-Óptico. Amostra 6	49
4.11	Gap-Óptico. Amostra 7	50
4.12	Espectro de infravermelho para a primeira série de deposição	52
4.13	Deconvolução do espectro de FTIR - Primeira série.	54
4.14	Deconvolução do espectro de FTIR - Segunda série.	54
4.15	Densidade de ligações para o pico deconvoluido Si-C (1ª Série)	55
4.16	Área do segundo pico da deconvolução, referente as ligações de Si - C (1ª Série)	56
4.17	Posição dos picos Si-C e Si-CH ₂ -Si (Série não-hidrogenada).	57
4.18	Posição dos picos Si-C e Si-CH ₂ -Si (Série hidrogenada).	57
4.19	Densidade de ligações Si-H _n (1ª Série)	59
4.20	Espectro de infravermelho para a segunda série de deposição	60
4.21	Densidade de ligações para o pico deconvoluido Si-C (2ª Série)	61
4.22	Densidade de ligações Si-C para a primeira e segunda série de deposição.	62
4.23	Densidade de ligações para o pico deconvoluido Si-H _n (2ª série)	64
4.24	Densidade total de ligações Si-H _n referente a primeira e segunda série de deposição	66
4.25	Posição dos picos de Si-H _n - Série não-hidrogenada.	67
4.26	Posição dos picos de Si-H _n - Série hidrogenada.	67
4.27	Número total de átomos de hidrogênio ligado a silício, normalizado pelo número de átomos de carbono ligado a silício, como função da pressão de deposição para as duas séries.	68
4.28	Número total de átomos de hidrogênio ligado a carbono, normalizado pelo número de átomos de carbono ligado a silício, como função da pressão de deposição para as duas séries.	69

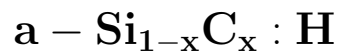
Lista de Tabelas

1.1	Dispositivos eletrônicos confeccionados a partir de materiais semicondutores.	6
2.1	Tipos de processos utilizados na confecção de Filmes	21
2.2	Comparação das eficiências e deficiências entre as técnicas de deposição	24
2.3	Dimensões e finalidades de cada material utilizado como substrato. . .	29
2.4	Condições de deposição da primeira série. Sem adição de H ₂	29
2.5	Condições de deposição da segunda série. Com adição de H ₂	30
3.1	Comparação entre o infravermelho dispersivo e o FTIR	37
4.1	Condições de deposição e espessura dos filmes da primeira série.	43
4.2	Condições de deposição e espessura dos filmes da segunda série.	44
4.3	Sistematização do resultados obtidos (até aqui analisados)em função da pressão de deposição	51
4.4	Tabela com valores do coeficiente de proporcionalidade (A_{j-i}) para ligações Si-H, C-H, e Si-C encontrados na literatura.	55

1

Introdução

O objetivo deste trabalho foi confeccionar e analisar os efeitos da pressão de deposição em filmes finos de carvão de silício amorfo hidrogenado. E depois de obtidos, foram investigadas as suas propriedades ópticas, mecânicas, químicas e estruturais (qualitativamente e quantitativamente) através de técnicas de caracterização que serão descritas, com maiores detalhes, no decorrer desta dissertação. A liga de carvão de silício amorfo hidrogenado, é um material composto por átomos de silício, carbono e hidrogênio, e sua representação é descrita pela sigla;



Onde cada termo que a constituem, significam;

- **a** \implies Indica ser um material amorfo
- **Si** \implies É o elemento silício.
- **1-x** \implies É o conteúdo de silício presente na amostra.
- **C** \implies É o elemento carbono.
- **x** \implies Conteúdo de carbono presente na amostra.
- **:H** \implies Indica a adição de um outro elemento, neste caso o hidrogênio.

As ligas de **a - Si_{1-x}C_x : H** foram obtidas através da técnica de deposição química a vapor assistida por plasma (**PECVD**-Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)[1],

que é uma técnica baseada no sistema **CVD**. A técnica de **PECVD** tem um desempenho satisfatório para a produção industrial de dispositivos de silício amorfo em grandes áreas. Desde o trabalho pioneiro de Anderson e Spear (1977)[2], essa técnica tem sido utilizada, por exemplo, na preparação de filmes finos de $\mathbf{a - Si_{1-x}C_x : H}$ através da decomposição de gases que contêm átomos de silício (Si) e carbono (C), como por exemplo: silano (SiH_4) ou disilano (Si_2H_6), hidrocarbonetos (tais como: CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 ...) e gases que contêm tanto átomos de silício quanto de carbono (como por exemplo disilylmetano, trisilylmetano, tetrasilylmetano e tetramethylsilano) além da utilização ou não de gases diluentes durante o processo de deposição (como: Ar, He ou H_2)[3].

Durante o processo de produção dos filmes finos de $\mathbf{a - Si_{1-x}C_x : H}$, foram variados alguns parâmetros físicos, tais como: pressão (para cada deposição que compõe as duas séries), radiofrequência (diferente para cada uma das duas séries) diluição com gás hidrogênio (na segunda série de deposição). Essas variações, durante o processo de deposição, se deu com o objetivo de verificar as propriedades de materiais depositados em diferentes condições, com o intuito de se confeccionar materiais que possam ser utilizados na fabricação de dispositivos eletrônicos. De uma forma geral, o fator de distinção entre materiais que possam, ou não, ser utilizados na fabricação de dispositivos optoeletrônicos é a presença, ou não, de hidrogênio na composição das ligas amorfas. O hidrogênio é responsável pela passivação das ligações químicas não satisfeitas ou ligações pendentes (*dangling bonds*) existentes no material, diminuindo a densidade de estados localizados[3].

Os materiais amorfos, como é o caso do $\mathbf{a - Si_{1-x}C_x : H}$, não dispõem de um modelo físico-matemático para investigar suas propriedades. Isso se deve a algumas características intrínsecas dos materiais amorfos. Características essas que serão abordadas no decorrer deste trabalho. O fato dos materiais amorfos não possuírem um modelo físico-matemático dificulta algumas previsões funcionais referente a esses materiais. Diferentemente, os materiais cristalinos possuem modelos (como o teorema de Bloch) que permitem obter informações funcionais relacionadas às propriedades dos

materiais com estruturas cristalinas.

As aplicações dos materiais semicondutores cristalinos em dispositivos eletrônicos só foi possível com os estudos de suas propriedades físicas através do teorema de Bloch que, por meio da periodicidade dos átomos na rede cristalina, descreve perfeitamente os fenômenos de transporte de cargas elétricas e da absorção óptica[4]. Como os materiais amorfos não possuem uma estrutura periódica ou uma ordem de longo alcance, fica impossibilitado o uso do teorema de Bloch, conseqüentemente a extração de algumas informações funcionais relacionadas às propriedades físicas dos materiais amorfos. As descrições dos fenômenos relacionados aos materiais amorfos são feitas fazendo-se uma analogia com os materiais cristalinos, de maneira que os fenômenos novos são relacionados à física dos sistemas amorfos[4].

Existem atualmente inúmeras aplicações de dispositivos eletrônicos semicondutores a base de semicondutores amorfos. Em especial, as ligas de $\mathbf{a} - \mathbf{Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$ 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 ($\mathbf{a} - \mathbf{Si} : \mathbf{H}$). Para estas aplicações é necessário uma condutividade muito baixa e um *gap* óptico alto.

O carbeto de silício aparece pela primeira vez, como material em potencial de variadas aplicações, nos trabalhos de Jöns Jacob Berzelius, onde relatou a presença de ligações entre átomos de Si-C quando tentava sintetizar diamantes[5]. Oitenta e quatro anos depois deste trabalho, Henry Joseph Round fabricou o primeiro diodo emissor de luz de SiC ao aplicar uma tensão de 10V nos contatos colocados em um cristal de carbeto de silício, observando luminescências amarela, verde e laranja no catodo[6]. Em seguida ao trabalho de Henry Joseph Round, Jan Anthony Lely desenvolveu um processo para crescer pequenos cristais de SiC de alta qualidade para aplicações em dispositivos semicondutores[7].

Os exemplos acima, citados cronologicamente, vem corroborar as importantes propriedades do SiC para aplicações na indústria eletrônica, aplicando-o principalmente na

fabricação de dispositivos que possam operar em ambientes desfavoráveis, tais como: altas temperaturas, altas potências, altas frequências e radiativos. Como exemplo, podemos citar a fabricação de sensores de gás, baseados em transistores de efeito de campo MOSFET utilizando o 4H-SiC[8], os quais podem trabalhar em altas temperaturas (até 1000°C) e em ambientes quimicamente agressivos[9]. Tudo isso justifica a importância de reproduzir as características e propriedades desse material (SiC) por um similar amorfo.

Este trabalho foi desenvolvido em colaboração com o Grupo de Novos Materiais e Dispositivos (**GNMD**) da Escola Politécnica da **USP (EPUSP)**. Tanto a etapa de deposição, bem como a etapa de caracterização (com exceção do **UV-Vis**), foram realizados com equipamentos localizados nos laboratórios de microeletrônica da **EPUSP**. As medidas de **UV-Vis** foram efetuadas no laboratório multiusuário de técnicas analíticas da Universidade Federal de Mato Grosso (**LAMUTA-UFMT**).

1.1 Os Materiais Semicondutores

Os materiais semicondutores apresentam resistividade elétrica (ρ) entre a de um condutor e a de um isolante, podendo variar segundo as condições físicas a que forem submetidos. A faixa típica de resistividade elétrica para semicondutores, na temperatura ambiente, está entre: 10^{-4} a $10^7 \Omega \text{ m}$ [10]. Os semicondutores se diferenciam também dos outros materiais, condutores e isolantes, pelo número de elétrons livres disponíveis para a condução elétrica. Enquanto que nos metais esse número é da ordem de 10^{22} elétrons por cm^3 , nos semicondutores esse número é de 10^{12} a 10^{19} elétrons livres por cm^3 . Daí tiramos que nos metais cada átomo do material contribui com cerca de um elétron, e nos semicondutores cerca de um elétron para cada 10^3 a 10^{10} átomos do material[11].

Os semicondutores podem ser classificados de duas maneiras: semicondutor *intrínseco* e semicondutor *extrínseco ou impuro*. A diferença entre os dois consiste em sua natureza constituinte. Os semicondutores *intrínsecos* são aqueles que não contêm átomos de um outro elemento em sua formação. Ou se tiver, que este não venha al-

ter as propriedades do material. É interessante ressaltar que em um semicondutor *intrínseco* o número de elétrons é igual ao número de buracos. Os semicondutores *intrínsecos* são poucos utilizados em dispositivos, entre outras razões, porque sua condutividade é pequena e depende muito da temperatura.

O semicondutor *extrínseco* é aquele dopado com impurezas. Através da dopagem é possível fazer com que o número de elétrons seja maior que o de buracos, ou vice-versa. Os semicondutores com predominância de elétrons são chamados do tipo **-n**, enquanto que os de maior concentração de buracos são do tipo **-p**. Os semicondutores dopados têm condutividade que varia pouco com a temperatura e cujo valor é controlado pela concentração de impurezas. O controle das propriedades dos semicondutores através da dopagem é que possibilita a utilização destes materiais para fabricação de uma grande variedade de dispositivos eletrônicos[12].

Atualmente os materiais semicondutores desempenham um papel muito importante, uma vez que a eletrônica está no cotidiano de cada um de nós. Dos materiais semicondutores, em especial o silício, originam diversos dispositivos aplicados em eletrônica. A possibilidade de confecção de dispositivos eletrônicos a partir de semicondutores é devida ao comportamento elétrico desses materiais. Ou seja, a dinâmica de distribuição dos portadores de carga nas bandas. Essa dinâmica de distribuição pode ser entendida a partir do conceito de bandas de energia e do princípio de exclusão de Pauli. Os principais processos dinâmicos são a criação de pares elétron-buraco, a recombinação de pares e o movimento coletivo desses portadores. Esse último, ocasiona a corrente elétrica, que consiste no principal mecanismo de transmissão de informação nos dispositivos, e que pode ser analisado de uma forma teórica por equações que advêm do eletromagnetismo[13]. Vejamos na Tabela 1.1 alguns dos dispositivos, e características, que originam de materiais semicondutores.

Tabela 1.1: Dispositivos eletrônicos confeccionados a partir de materiais semicondutores.

Dispositivos Semicondutores e Suas Características	
Dispositivo Semicondutor	Característica
Diodos	Processo de condução baseado na existência de uma junção P-N
LED (<i>Light Emitting Diode</i>)	Diodos que emitem luz por consequência do processo de recombinação
LDR (<i>Light Dependent Resistor</i>)	Dispositivos que variam sua condutividade elétrica (densidade de portadores) quando sobre ele incide luz
MOSFET (<i>Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor</i>)	Fabricado a partir de um material semicondutor do tipo P

1.1.1 Bandas de Energia e o Princípio de Exclusão de Pauli

As diferentes propriedades entre materiais condutores, isolantes e semicondutores está diretamente ligada ao surgimento de uma estrutura de bandas de energia nesses materiais, a qual por sua vez resulta da interação elétrons-rede (essa interação é desprezada pelo modelo de elétrons livres), e do preenchimento dos níveis de energia eletrônicos, obedecendo ao princípio de exclusão de Pauli. De acordo com esse princípio, dois férmions idênticos não podem ocupar simultaneamente o mesmo estado quântico. Entende-se por férmions cada uma das partículas de *spin* semi-inteiro sujeitas à estatística de Fermi-Dirac e que estão sujeitas ao princípio de exclusão de Pauli. Sendo assim, se uma banda fica cheia, a banda seguinte passa a ser ocupada. Na classificação de um material em condutor, semicondutor e isolante, a determinação do valor do *gap* de energia, ou banda proibida, é crucial. Na Figura 1.1 temos uma representação simples das bandas de valência, condução e banda proibida, ou simplesmente "*gap*" de energia.

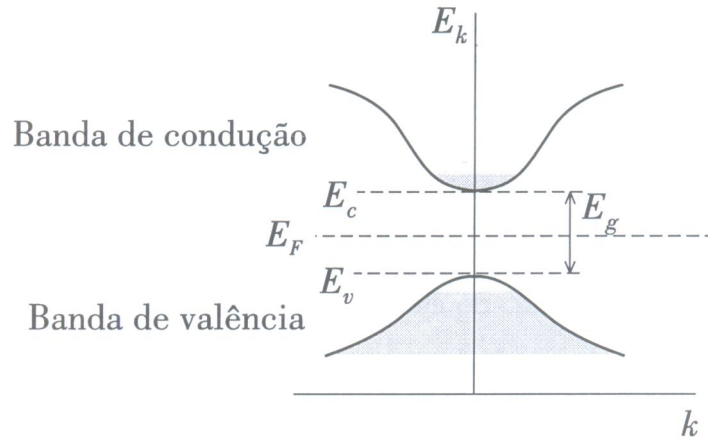


Figura 1.1: Ilustração das bandas de energia, juntamente com o nível de Fermi E_F , em um material[12]

A origem das bandas de energia em um sólido não é devido, apenas, às interações de átomos próximos um dos outros, podemos dizer também que é uma consequência direta da natureza ondulatória dos elétrons nos cristais. Sendo assim, o movimento dos elétrons em uma rede periódica pode ser estudado a partir do teorema de Bloch, conforme enfatizamos no início deste capítulo.

1.1.2 Densidade de Estado e Defeitos

Em mecânica estatística considera-se que os elétrons são partículas indistinguíveis umas das outras e que obedecem ao princípio de exclusão de Pauli. Em $T = 0$ (escala absoluta) os elétrons ocupam os estados de menor energia no cristal. A dinâmica de distribuição dos elétrons nos estados de energia, para $T > 0$, é descrita pela mecânica estatística através da distribuição de Fermi-Dirac, que matematicamente é dada pela expressão[14]

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/K_B T}} \quad (1.1)$$

onde:

- E_F é o nível de Fermi, o mais alto nível de energia ocupado por elétrons num sólido[12]
- K_B é a constante de Boltzmann, cujo valor é: $K_B \approx 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$.

Para temperaturas acima do zero absoluto, a distribuição de Fermi-Dirac altera-se, de maneira significativa, nas proximidades do nível de Fermi (E_F), com isso, devido a excitações térmicas, a probabilidade dos estados com $E > E_F$ estarem ocupados deixa de ser zero.

A compreensão das propriedades eletro-ópticas de um semicondutor implica em conhecermos sua densidade de estados. Em física, a densidade de estados é a medida do número de estados quânticos contidos numa faixa de energia por unidade de volume. A obtenção da densidade de estados é mais fácil para materiais cristalinos, e mais difícil de se obter para os semicondutores amorfos. No caso dos materiais cristalinos a facilidade está no fato de a sua periodicidade contribuir para a solução do problema por meio de aproximações. A densidade de estados para semicondutores amorfos é descrita através de modelos, os primeiros foram propostos por: Cohen, Fritzsche e Ovshinsky no ano de 1969. Esse modelo é conhecido como CFO[15]. Além do modelo CFO, temos também o modelo de Mott e Davis[16].

Os defeitos têm grande influência nas propriedades elétricas e ópticas de semicondutores amorfos. Podemos entender os defeitos como sendo as ligações pendentes neutras que introduzem estados localizados próximo ao meio da banda proibida, e que atuarão como armadilhas profundas para os portadores de carga.

Em ligas de carbetos de silício amorfo hidrogenado ($\mathbf{a} - \text{Si}_{1-x}\text{C}_x : \mathbf{H}$) o conhecimento da densidade de estados no pseudo-*gap* de energia, como uma função da concentração de carbono no filme, é essencial para desfazer a origem e natureza dos defeitos, e também para compreender as propriedades elétricas de transporte.

1.2 Os Materiais Amorfos

Os materiais amorfos (também conhecidos na literatura como não-cristalinos ou vítreos) e os cristalinos, diferem entre si por um aspecto essencial, que é, no caso dos materiais cristalinos, a presença de uma ordem estrutural de longo alcance, e, no caso dos materiais amorfos, a ausência dessa ordem de longo alcance[17]. A presença da ordem estrutural de longo alcance, no caso dos materiais cristalinos, é representada por um arranjo regular repetitivo da cela unitária ao longo das três dimensões da rede. No caso dos amorfos, a principal ordem estrutural presente é imposta pela separação aproximadamente constante entre as moléculas ou átomos vizinhos mais próximos.

Para entendermos a diferença entre os dois tipos de materiais, vamos considerar os exemplos da sílica (SiO_4) e da alumina (Al_2O_3). As ligações atômicas nesses materiais têm um caráter misto de iônica e covalente, e dependendo da forma de preparo, pode resultar em sólidos amorfos ou cristalinos. Se o resfriamento da solução fundida for lento o material tende a ficar cristalino. No caso da sílica isto ocorre com uma rede cúbica ou hexagonal de átomos de oxigênio, ficando os íons de Si entre eles com ligações tetraédricas. Quando a cristalização é feita a partir de uma semente, forma-se um monocristal de SiO_2 , chamado quartzo. Entretanto, se não houver uma semente única, a cristalização ocorrerá simultaneamente a partir de muitos pontos no material. Neste caso formam-se grãos cristalinos orientados aleatoriamente, constituindo um policristal. Por outro lado, se o resfriamento for rápido, os átomos não terão tempo para encontrar as posições de menor energia e não será formada uma rede cristalina. Neste caso não haverá ordem de longo alcance e o material será amorfo. As ilustrações da Figura 1.2 representam as estruturas de materiais amorfos e cristalinos.

Os materiais amorfos são também caracterizados pela ausência de uma temperatura bem definida de fusão. Do ponto de vista da condutividade elétrica, os materiais amorfos podem ser metálicos, isolantes ou semicondutores. Atualmente o silício cristalino está sendo substituído pelo amorfo em vários dispositivos eletrônicos[12].

Os sólidos amorfos têm sido utilizados em uma variedade de aplicações. Há algum tempo, apenas um tipo de material era utilizado. Porém, descobertas recentes

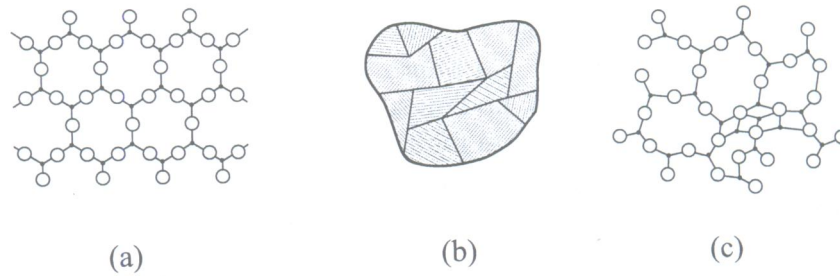


Figura 1.2: (a) Estrutura de ligação de um monocristal. (b) Representação de um policristal. (c) Estrutura de ligação de um material amorfo[13]

mostraram que muitos outros tipos de materiais podem ser produzidos na forma amorfa, principalmente na forma de filmes finos, o que levou a uma rápida expansão da utilização desses materiais em aplicações eletrônicas, magnéticas e ópticas.

Materiais amorfos levam vantagens sobre os seus equivalentes cristalinos, em geral, os sólidos amorfos são relativamente fáceis de preparar, e podem ser preparados em grandes áreas. Filmes finos amorfos de (**a-Si:H**) podem ser preparados para a confecção de células solares ou transistores. Além disso, materiais amorfos são, muitas vezes, estruturalmente homogêneos e isotrópicos em uma escala macroscópica. Como resultado, suas propriedades físicas são também isotrópicas e homogêneas, ao contrário de materiais cristalinos para os quais o comportamento intrínseco do cristal pode ser anisotrópico, e a presença de grãos no limiar das amostras policristalinas pode dominar o seu comportamento global. A ausência de defeitos estruturais, tais como: grãos no limiar ou luxações, também tem um efeito dramático sobre o comportamento mecânico, e na utilização de materiais amorfos em aplicações de engenharia mecânica.

Materiais amorfos têm uma outra e distinta vantagem sobre os seus equivalentes cristalinos. Fases amorfas homogêneas podem, muitas vezes, ser formadas em sistemas mistos com uma vasta gama de componentes e de composição, não necessariamente, restritos a valores estequiométricos. Por esta razão, propriedades físicas dos materiais amorfos podem ser, em geral, variadas continuamente, simplesmente variando a composição do sistema de origem. Por exemplo, a intensidade de coloração em vidros

ornamentais pode ser controlada pela variação da concentração de corantes na matriz vítrea. Igualmente, as propriedades ópticas intrínsecas, ou seja, o pseudo-*gap* de semicondutores amorfos pode ser variado sistematicamente, alterando a composição do sistema de uma liga, como no caso do $\mathbf{a} - \mathbf{Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$ [18].

Existe uma grande diversidade de aplicações eletrônicas envolvendo os materiais amorfos, quase todas envolvendo materiais semicondutores. Esses materiais passaram a ser utilizados, especialmente, após a descoberta de Spear e Le Comber (1975) que o silício amorfo hidrogenado ($\mathbf{a} - \mathbf{Si} : \mathbf{H}$) poderia ser dopado, quer tipo-**n** ou tipo-**p** mediante a incorporação de PH_3 ou B_2H_6 na mistura gasosa de silano, usando a técnica de descarga luminescente[19]. Em muitos casos, os materiais amorfos são utilizados, simplesmente, como elementos passivos em dispositivos eletrônicos a partir de semicondutores cristalinos convencionais (Si). Por exemplo, o $\mathbf{a} - \mathbf{SiO}_2$ ou $\mathbf{a} - \mathbf{Si}_3\mathbf{N}_4$ são utilizados como fina camada de película isolante em transistores de várias configurações. Os materiais amorfos também têm sido utilizados como elementos ativos em dispositivos eletrônicos, como mostra Hamakawa (1987)[18].

Finalmente, a visão mais presente da estrutura dos materiais amorfos é derivada dos postulados de Zachariasen (1932)[20], que argumentou que, sendo a energia mecânica do vidro da mesma ordem da energia do cristal, então os átomos nos materiais amorfos são ligados por forças que são essencialmente as mesmas dos cristais. Os átomos devem oscilar em torno de posições de equilíbrio definidas[4].

1.2.1 Os Semicondutores Amorfos

Como já foi citado, não existe uma ferramenta teórica para analisar estruturas amorfas, igual existe para as estruturas de materiais cristalinos. Porém, para compreender os fenômenos físicos relacionados aos materiais amorfos é feita uma analogia com os materiais cristalinos. Essa analogia é válida devido a existência de fatores universais aos dois sistemas (cristalino e amorfo), fatores esses que estão relacionados à estrutura eletrônica desses materiais[4]. A partir disto, muitos dos resultados obtidos para sistemas cristalinos se aplicam também para sistemas desordenados ou amorfos.

No que diz respeito aos materiais e ligas amorfas, existem dois tipos de desordem em sua estrutura que tem uma importante relevância, são elas[21]:

- **Translacional** que ocorre em materiais amorfos
- **Composicional** que ocorre em ligas amorfas

É importante observar que nenhum material, inclusive os amorfos, é perfeitamente desordenado, a não ser aqueles representados pelos modelos de gás perfeito e da liga de átomos em posição aleatória (que não condizem com a realidade). Em todos os casos reais existe uma ordem de curto alcance a ser considerada, e em semicondutores amorfos esta pode se manter por algumas distâncias de separações interatômicas[21].

A ordem de curto alcance é responsável pela observação de propriedades em semicondutores, como por exemplo a absorção óptica na borda e também uma ativada condutividade térmica[22]. Na Figura 1.3 ilustramos um modelo de uma rede aleatória contínua de silício amorfo.

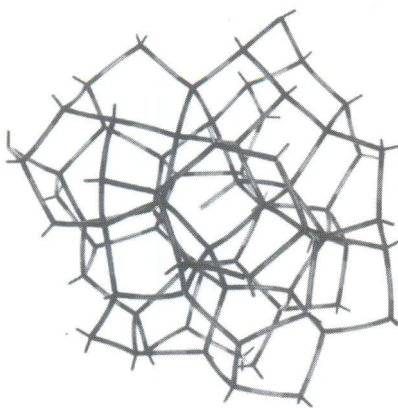


Figura 1.3: Modelo contínuo de uma rede aleatória de silício amorfo contendo uma ligação pendente[23]

Em semicondutores amorfos existe um número significativo de ligações pendentes (*dangling bonds*). Neste caso as ligações tentam se emparelhar, mas se existe localmente um número ímpar de ligações interrompidas, as ligações pendentes continuam[22].

Sendo assim, a hidrogenação de semicondutores amorfos é de grande relevância, uma vez que as ligações pendentes podem ser passivadas por átomos de hidrogênio.

Neste trabalho, em todas as deposições de $\mathbf{a} - \mathbf{Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$ efetuadas, havia hidrogênio na câmara de deposição com o objetivo de passivar as ligações pendentes.

No processo de passivação, átomos de hidrogênio irão se ligar às ligações pendentes, diminuindo significativamente a densidade de defeitos. Assim, as propriedades estruturais dos filmes obterá um relevante melhoramento[24] devido ao efeito de corrosão exercido sobre a superfície em crescimento, que elimina ligações mais fracas (C-H_n e Si-H)[25], aumentando a quantidade de ligações mais estáveis (Si-Si e Si-C) juntamente com a densidade do material[3].

Parte do hidrogênio utilizado durante a deposição, no entanto, não completará sua função de passivar defeitos, e pode ser eliminado durante a própria deposição, ou permanecerem aprisionados sob a forma isolada ou de aglomerados no interior de vacâncias e poros presentes no filme. Esses arranjos não são desejáveis, uma vez que átomos, ou aglomerados de átomos de hidrogênio, indica a existência de um material não homogêneo e altamente poroso. No entanto, é possível fazer com que muitas destas espécies de hidrogênio migrem e efetuem ligações com os átomos de silício. Algo desejável no processo. Estas ligações podem ser conseguidas mediante a realização de tratamentos térmicos pós-deposição.

É interessante, e conveniente, fazermos uma comparação descritiva entre semicondutores amorfos e cristalinos, do ponto de vista físico-estrutural e da estrutura de bandas de energia. De início, como já foi comentado, as diferenças entre materiais semicondutores amorfos e cristalinos (tomamos como parâmetro o Si) permeiam suas propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e também seus comportamentos enquanto dispositivos[26]. A ênfase, nesse caso, reside no fato de que a física que rege os semicondutores amorfos é diferente daquela desenvolvida para o equivalente cristalino.

O silício cristalino tem uma estrutura atômica tipo a do diamante, em forma de um tetraedro regular, possui quatro átomos de silício posicionados em cada vértice da estrutura, e que estão ligados, covalentemente, com um átomo de silício no centro da estrutura tetraédrica. A estrutura desse cristal é regular, com uma constante de rede de 5,421Å[27]. No que tange a estrutura física do silício amorfo (**a-Si**) este não

possui uma ordem periódica de longo alcance ou simetria na sua estrutura. Embora os átomos não estejam posicionados regularmente na rede, um átomo individual é ligado covalentemente com outros átomos ao redor.

O número de ligações, ângulos de ligações e comprimento de ligações de cada átomo são análogos ao caso cristalino. Porém, analisando o arranjo ao longo de vários átomos, a periodicidade não é preservada[26], e devido a essa falta de periodicidade (aleatoriedade) algumas ligações estão insatisfeitas ou pendentes (*dangling bonds*). Com relação à estrutura da banda de energia, o silício cristalino tem uma energia de *gap* de aproximadamente 1,1 eV. O silício amorfo apresenta flutuações nas ligações Si-Si, levando a uma diferença no pseudo-*gap*, especialmente nas caudas das bordas, portanto a magnitude exata ou o alcance da cauda é difícil de determinar[27]. Os níveis de energia presentes na banda proibida (pseudo-*gap*, no caso dos materiais amorfos) do **a-Si** são chamados de estados localizados.

Condução entre estados localizados são realizadas por saltos (hopping), ocasionando uma diminuição na mobilidade dos portadores de carga. Se a mobilidade é expressa como função da energia, a região em que a mobilidade diminui pode ser observada[28]. A determinação do coeficiente de absorção é usada para determinar, em muitos casos, o valor do pseudo-*gap* do silício amorfo.

1.2.2 O Pseudo-Gap

O que diferencia, de forma significativa, os materiais isolantes dos materiais semicondutores é o valor *gap* de energia. Ou seja, a largura da banda proibida que separa a banda de valência da banda de condução. Em semicondutores cristalinos, o *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.

Inicialmente vamos analisar o comportamento do *gap* de energia dos materiais cristalinos. Em $T = 0\text{K}$, o *gap* de energia é relativamente pequeno, e diminui com o aumento de T . Para se ter uma idéia da relação entre o *gap* de energia e a temperatura, observemos a seguinte informação: o silício cristalino apresenta, a zero Kelvin,

um *gap* de energia de[14]:

$$E_g = 1,17eV$$

e a 300K apresenta um E_g de;

$$E_g = 1,12eV$$

É oportuno falar que, para os semicondutores amorfos, ao invés de *gap* de energia, utiliza-se o termo *gap óptico*, que nada mais é do que uma medida aproximada da largura do pseudo-*gap* de energia, permitindo comparações entre diferentes amostras. O *gap óptico* não tem o mesmo significado físico do *gap* de energia de um semicondutor cristalino[4].

Na literatura podemos encontrar os efeitos da diluição do hidrogênio sobre o pseudo-*gap* de semicondutores amorfos. Atualmente o silício amorfo utilizado em dispositivos são hidrogenados ($\mathbf{a} - \mathbf{Si} : \mathbf{H}$), com cerca de 5% a 15% de átomos de hidrogênio[27] e também as ligas de $\mathbf{a} - \mathbf{Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$. O efeito global da adição de hidrogênio em $\mathbf{a-Si}$ é o aumento do *gap óptico* do material. O *gap óptico* do $\mathbf{a-Si}$, com cerca de 10% de \mathbf{H}_2 , gira em torno de 1,7eV, e a absorção característica mostra que as transições são diretas[29]. Os valores do *gap* de energia podem ser obtidos experimentalmente.

Neste trabalho utilizamos a técnica de absorção no ultravioleta e visível (UV-Vis) para determinar os valores do *gap óptico* das amostras de $\mathbf{a} - \mathbf{Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$ pelo método de Tauc[30]. Esse método consiste na extrapolação da reta do gráfico até o eixo da energia. No capítulo 4 explanaremos com maiores detalhes o método e os resultados obtidos.

Em materiais amorfos, as análises das bandas de energia são mais complexas que nos materiais cristalinos. Nos semicondutores amorfos, acredita-se que as bandas de energia não possuem uma borda bem definida, apresentando as chamadas caudas de estados localizados. As bandas são formadas por estados estendidos com um caminho livre médio finito devido à simetria de curto alcance. Essa banda não vai ser exatamente igual a uma banda de um semicondutor cristalino, porém, será similar. A Figura 1.4 ilustra as bandas de energia do silício amorfo. A adição do hidrogênio provoca uma



Figura 1.4: Diagrama de banda de energia do silício amorfo[27]

mudança na estrutura das bandas de energia dos materiais amorfos. Ou seja, tem como efeito a diminuição dos defeitos na "banda proibida" (pseudo-gap). Isso é facilmente visualizado na Figura 1.5.

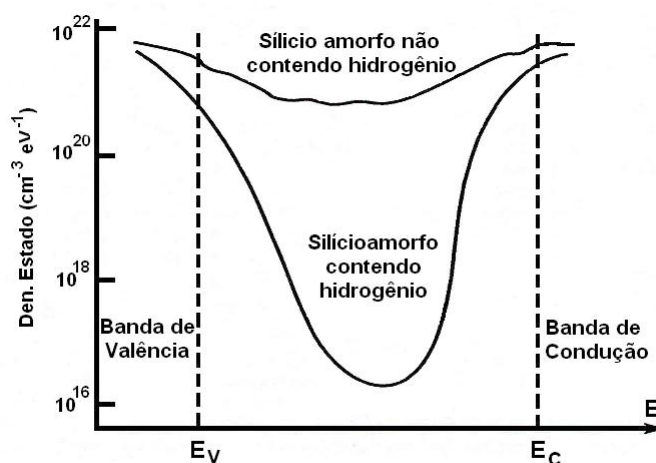


Figura 1.5: Representação do efeito da adição de hidrogênio sobre os estados localizados do a - Si[27]

1.3 Ligas de (a – Si_{1-x}C_x : H)

Confeccionamos as ligas de a – Si_{1-x}C_x : H no regime de baixa densidade de potência. Ou seja, 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*)[21][31][32].

Nessas condições de deposição, filmes estruturalmente similares ao **c-SiC** ou com alto *gap óptico* (em torno de 4eV) foram obtidos, observando-se a formação de ligações carbono-carbono (C-C) do tipo diamante, mesmo com incorporação de carbono de até 70%, com um contínuo aumento do *gap óptico*[9][33][34][35].

Quando diferentes materiais semicondutores são misturados ocorre a formação de ligas de semicondutores, e conseqüentemente algumas situações podem acontecer, como por exemplo[22]:

- Os semicondutores não são miscíveis e com isso as ligas possuem um chamado *gap* de miscibilidade.
- A formação de defeitos é provável.
- Formação de uma estrutura ordenada, que recebe o nome de super-rede.
- Formação de ligas aleatórias.

Filmes finos de ligas de carбето de silício amorfo hidrogenado com alto conteúdo de carbono ($x \approx 0,7$), quando depositados dentro das condições de plasma faminto, apresentam propriedades de materiais isolantes e possuem um *gap óptico* de aproximadamente 4,0eV. Porém, se a proporção de carbono for um pouco menor ($x \approx 0,5$) os filmes de carбето de silício amorfo hidrogenado possuirão um *gap óptico* de aproximadamente 2,5eV e apresentarão características, estrutural e química, muito parecidas com as do **c-SiC**. Para obtermos essas características, a deposição dos mesmos, deve ocorrer no regime de "starving plasma"(plasma faminto). Nesse regime são utilizados baixos fluxos de silano nas deposições, favorecendo as ligações silício-carbono (Si-C) e resultando em uma ordem local muito similar à do carбето de silício cristalino[33].

As ligas de carбето de silício amorfo hidrogenado apresentam outras características importantes, como alta dureza e grande resistência a corrosões químicas. O $\mathbf{a} - \mathbf{Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$ é um material muito utilizado no recobrimento e proteção de superfícies, são utilizados como camada passivante sobre dispositivos jato de tinta e como máscara para micromaquinação do silício[3][36][37][38]. Uma outra possibilidade de aplicação, que parece ser promissora, é a utilização de filmes de $\mathbf{a} - \mathbf{Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$ como material de membrana em litografia de raios X[3].

Outras possíveis aplicações das ligas de $\mathbf{a} - \mathbf{Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$ na fabricação de dispositivos semicondutores de alto *gap óptico* são:

- Na fabricação de células solares com estrutura **P-i-N**[39]
- Em fotodiodos com estrutura **P-i-N**[40]
- Em diodos de junção **P-N**[41]
- Como camada isolante em transistores de filmes finos (TFTs)[21]
- Em diodos emissores de luz de filmes finos (TFLEDs) com estrutura **P-i-N**[42]
- Em sensores de cores baseados em fototransistores com estrutura **P-i-N**[43]
- Em dispositivos eletroluminescentes[44]

Nos próximos capítulos iremos descrever o processo de produção das amostras de $\mathbf{a} - \mathbf{Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$, e posteriormente as técnicas de caracterização, a análise de resultados e as conclusões.

2

Técnicas de Deposição de Filmes Finos

Neste capítulo vamos tratar das técnicas de deposição mais utilizadas para a confecção de filmes finos, principalmente sobre a técnica de deposição química a vapor assistida por plasma (**PECVD**), que foi a técnica de deposição usada na produção deste trabalho. A sigla, **PECVD**, vem do inglês: *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*. Inicialmente, iremos falar da relevância dos filmes finos, e seu importante papel na fabricação de dispositivos eletrônicos a base de materiais semicondutores.

2.1 Filmes Finos

Muitos materiais, inclusive os amorfos, empregados em dispositivos eletrônicos e circuitos integrados, podem ser confeccionados na forma de filmes finos, isto é, camadas com espessuras que variam desde alguns angstroms até dezenas de microns. Os filmes finos podem ser: metálicos, isolantes, semicondutores ou supercondutores. Dependendo da aplicação desejada, os filmes finos podem ser utilizados em: resistores, capacitores, contatos metálicos em dispositivos semicondutores, camadas magnéticas em dispositivos de gravação, camadas dielétricas em dispositivos opto-eletrônicos, nas conexões das regiões ativas de um dispositivo, na comunicação entre dispositivos, no acesso externo aos circuitos, para isolar camadas condutoras, como elementos estruturais dos dispositivos, para proteger as superfícies do ambiente externo, como fonte de dopante e como barreira para dopagem. Ou seja, os filmes finos desempenham um papel de relevância na indústria eletrônica.

A produção de filmes finos envolvem diferentes métodos, que dependem da composição, estrutura, espessura e aplicações, porém, todos esses métodos funcionam pelo mesmo processo, isto é, deposição gradual de átomos ou moléculas do material desejado sobre a superfície de outro material que serve de apoio (substrato). Dentre os métodos mais empregados estão as deposições em alto vácuo para filmes mais finos, a deposição eletroquímica de vapor e a epitaxia de fase líquida para filmes mais espessos.

A evolução nas técnicas de vácuo proporcionaram o aprimoramento dos processos de deposição de filmes muito finos. Hoje em dia é possível fazer um bom vácuo em câmaras com volumes da ordem de 1m^3 , atingindo pressões tão baixas quanto 10^{-11} à 10^{-9} Torr[12]. As implicações de uma pressão tão baixa são vastas. Por exemplo, a fabricação de filmes finos através da deposição de camadas individuais de átomos ou moléculas, uma superposta à outra, por meio de diversas técnicas. Em todas as técnicas o processo é feito numa câmara de alto vácuo, e consta de três etapas: na primeira etapa os materiais que servem de matéria prima são fragmentados em átomos neutros, íons ou moléculas, por meio da ação de fontes térmicas, ou de plasma, ou um laser, ou bombardeio por elétrons ou íons acelerados; Na segunda etapa o vapor físico formado pelos fragmentos da matéria é transportado na direção do substrato; Na terceira etapa, os fragmentos depositados no substrato interagem física e quimicamente entre si, nucleando e formando porções maiores de material, resultando nos filmes finos. Resumidamente o processo de formação dos filmes se dá por:

- **Nucleação** - Arranjos agrupados e interativos entre átomos formando núcleos sobre a superfície do substrato
- **Formação de ilhas** - Quando mais de um núcleo, afastados uns dos outros, começam a se formar.
- **Coalescência** - Quando os vários núcleos formados entram em contato um com os outros
- **Formação de filme contínuo** - Quando não há lacunas entre os núcleos. Ou seja, o filme fino propriamente dito.

Com relação aos processos de confecção dos filmes, podemos citar dois tipos conforme Tabela 2.1:

Tabela 2.1: Tipos de processos utilizados na confecção de Filmes

Sem reação com o substrato	Reação do substrato com o ambiente do processo
<ul style="list-style-type: none"> • Deposição química a partir da fase vapor. • Deposição física a partir da fase vapor. • Deposição a partir de líquidos 	<ul style="list-style-type: none"> • A oxidação e a nitratação térmica do silício e a obtenção de silicetos pela reação do silício com filmes metálicos depositados

Para a confecção dos filmes finos de carbeto de silício amorfo hidrogenado utilizamos um processo de **CVD** modificado, mais especificamente **PECVD**. Podemos descrever o processo **CVD** através de uma sequência de fases listadas abaixo:

1º - Reagentes específicos e gases diluentes inertes são introduzidos em determinada quantidade (com fluxo controlado) em uma câmara de reação.

2º - Os gases difundem até a superfície do substrato.

3º - Os reagentes são adsorvidos na superfície.

4º - Os átomos adsorvidos reagem formando o filme.

5º - Os subprodutos da reação são dessorvidos e removidos da câmara.

As fontes de energia para que ocorra a reação podem ser o calor assim como os fótons, porém, a energia térmica é a mais utilizada. O processo **CVD** implica em reações químicas que transformam moléculas gasosas, os chamados precursores, em material sólido na forma de filmes sobre o substrato.

A seguir comentaremos sobre o processo de **CVD**, e daremos ênfase sobre à técnica de **PECVD**.

2.1.1 Técnicas de Deposição de Filmes Baseados no Processo CVD

Todas as técnicas de deposição de filmes, com base no processo CVD, usam gases que se decompõem (quando aquecidos, por exemplo e reagem) para produzir os filmes. O equipamento responsável pela produção dos filmes é chamado de reator. As técnicas de deposição mais utilizadas, baseados no processo, CVD são:

- **APCVD** - *Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition* (Deposição Química a Vapor de Pressão Atmosférica).
- **LPCVD** - *Low Pressure Chemical Vapor Deposition* (Deposição Química a Vapor de Baixa Pressão).
- **PECVD** - *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma).
- **RPECVD** - *Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma Remoto).
- **ECRPECVD** - *Electron Cyclotron Resonance Plasma Enhanced Chemical vapor Deposition* (Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma de Ressonância Ciclotron Eletrônica).

A técnica de deposição por **APCVD** consiste nos primeiros reatores utilizados pela indústria microeletrônica. Esse reator não apresenta uma complexa estrutura física e

tem a vantagem de operar com altas taxas de deposição, porém apresenta uma pobre cobertura de degrau e necessita de uma limpeza frequente.

Os reatores de baixa pressão, **LPCVD**, apresentam melhores resultados que os reatores **APCVD** no que tange uniformidade do filme depositado, cobertura de degrau e contaminação por partículas[45]. O processo de deposição ocorre, predominantemente, no regime limitado pela taxa de reação devido a pressão média utilizada, entre 0,25Torr e 2,0Torr, e alta temperatura, entre 550°C e 600°C[46].

O reator de plasma remoto, **RPECVD**, tem uma característica peculiar, a câmara onde o plasma é gerado está separada da câmara de reação onde se encontram os substratos, e estes não ficam expostos diretamente ao plasma e portanto não são bombardeados pelos íons de alta energia[47]. Nesse tipo de reator, as espécies excitadas são transferidas para a câmara de reação por difusão. A técnica de **RPECVD** foi inicialmente proposta por Lucovsky 1986[48] para a deposição de filmes finos dielétricos de (**a – SiO₂ : H**) e (**a – Si₃N₄ : H**). Com este método, moléculas de silano são excitadas por colisões com espécies metaestáveis de gases raros, ou pelos átomos de gases que participam da formação da liga (hidrogênio, nitrogênio, amônia e oxigênio) excitados no plasma. Os filmes produzidos por esta técnica apresentam alta fotocondutividade. Entre esses tipos de reatores destaca-se o reator **ECRPECVD** que produz o plasma através de radiações com frequência de 2,45GHz e campos magnéticos com intensidade de 875G à pressões menores que 10⁻¹mTorr. Essas interações provocam a ressonância ciclotron do elétron. Deste modo, consegue-se um plasma até 100 vezes mais denso em espécies reativas.

No reator **ECRPECVD** a cavidade para o plasma é separada da câmara de deposição e a densidade e distribuição do plasma podem ser controladas variando-se a pressão e o campo magnético[49]. Uma importante característica dessa técnica é a alta taxa de crescimento com a manutenção de alta qualidade dos filmes.

A Tabela 2.2 mostra uma comparação entre as técnicas de deposição já estudadas, enfatizando a eficiência e deficiência de cada uma delas.

Tabela 2.2: Comparação das eficiências e deficiências entre as técnicas de deposição

Técnica	Eficiência	Deficiência
APCVD	Alta taxa de deposição e baixa temperatura	deficiente cobertura de degraus
LPCVD	Uniformidade e pureza	Alta temperatura de operação e baixa taxa de deposição
ECRPCVD	Alta qualidade dos filmes depositados	alto custo do equipamento
PECVD	Opera em baixa temperatura, alta taxa de deposição	Contaminação química, como H_2 e por particulados

Além das técnicas citadas acima, há também a técnica de epitaxia de feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy* - **MBE**). Nessa técnica, o filme é confeccionado através de um feixe, atômico ou molecular, que incide sobre o substrato, os filmes confeccionados por essa técnica são de altíssima qualidade[12], porém, o custo desse equipamento é muito alto.

2.2 Reator de Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma - PECVD

Os reatores **PECVD** tem algumas características peculiares. Ou seja, o processo é seco, limpo e permite o crescimento de filmes a baixas temperaturas, menores que

400°C. Além disso possuem uma alta taxa de deposição (dependendo das condições escolhidas) e apresentam uma boa cobertura de degrau. O método permite também obter filmes uniformes, homogêneos, livres de defeitos e com propriedades fortemente dependentes das condições de deposição[50].

O primeiro artigo relatando o estudo de ligas de carbono e silício obtidas pela técnica de **PECVD** são de 1968[51]. Na ocasião Weinreich e Ribner fizeram um estudo das propriedades ópticas e elétricas de filmes de **a-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[21].

Na produção deste trabalho utilizamos o reator **PECVD** que está instalado no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (**LME/Poli/USP**). Esse reator, em específico, é dito capacitivamente acoplado, trabalhando em uma frequência de 13,6MHz e usando configuração tipo triodo com eletrodos planos e paralelos. A densidade de potência usada foi de 50mW/cm² (20W) e 250mW/cm² (100W) para a primeira e segunda série de amostras depositadas, respectivamente. O fluxo dos gases foi medido em centímetros cúbicos por minuto (sccm). Na Figura 2.1 está a representação deste reator.

O reator de deposição química a vapor assistida por plasma possibilita o controle de vários parâmetros de deposição, tais como: fluxo dos gases, potência de rádio frequência, pressão e temperatura do substrato. Neste trabalho, dos parâmetros citados, variamos apenas a pressão de deposição para amostras de uma mesma série.

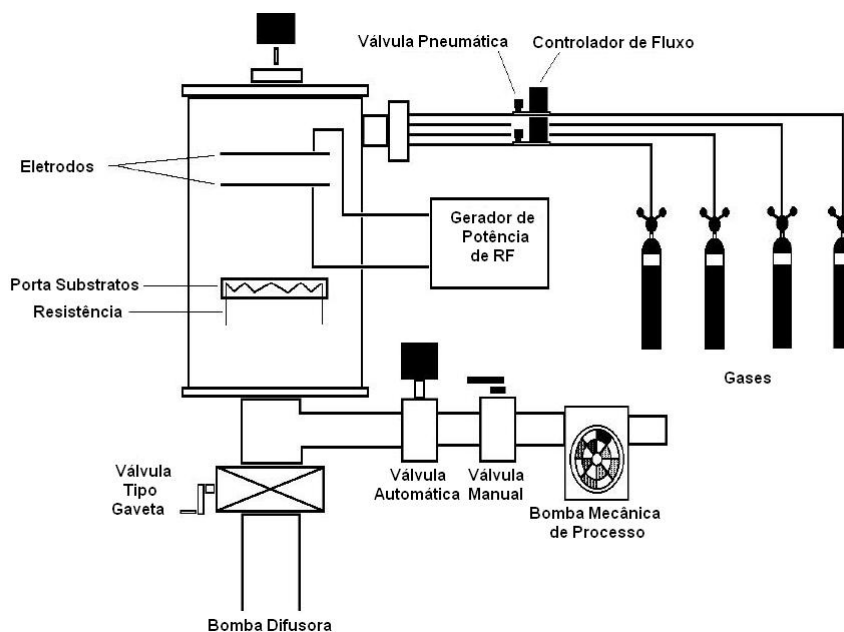


Figura 2.1: Reator PECVD utilizado na confecção de filmes finos de carbeto de silício amorfo hidrogenado ($\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$)

2.2.1 Elementos Principais do Reator de PECVD

O reator de **PECVD** existente no **LME/Poli/USP** é constituído por um complexo arranjo de peças e equipamentos mecânicos e eletrônicos. Em fim, uma gama de elementos que visam dar versatilidade e eficiência no rendimento da máquina, afim de produzir filmes de qualidade, facilitando assim os estudos e pesquisas relacionados à tecnologia de filmes finos. Dentre essa gama de elementos, podemos citar a câmara de deposição, porta substrato, o sistema de gases, os elementos de geração de plasma por radiofrequência, válvulas (automáticas, pneumáticas e manuais), bomba difusora e bombas mecânicas... etc. Dos constituintes do reator, citados acima, convém comentar sobre alguns de maneira que a função deles no funcionamento do reator fique destacada.

A Câmara de Deposição do Reator PECVD

A câmara de deposição é totalmente construída de aço inoxidável polido, tem características tais que, em função de suas dimensões, deve permitir a deposição evitando que

partículas desorvidas pela superfície interna sejam incorporadas pelo filme, além disso, a câmara permite fácil acesso para o carregamento das amostras e limpeza interna. Todos os componentes (mecânicos ou eletrônicos) trabalham com o objetivo de garantir o processo de deposição (no interior da câmara) perfeito. Todos os componentes do reator **PECVD** trabalham em função da câmara.

O Porta-Substrato

O porta-substrato é fixado no topo da câmara de deposição, e foi projetado de maneira que os substratos, nele fixados, ficam com a superfície na qual se realiza a deposição voltada para baixo. Com isso, evita-se a deposição de partículas por efeito da gravidade. A matéria prima do qual é feito o porta-substrato é o cobre, um bom condutor de eletricidade e calor. Na produção das amostras de filmes finos de carbetto de silício amorfo hidrogenado, o porta-substrato foi submetido a uma temperatura de 300°C. Além disso, o porta-substrato, por ser construído a partir de cobre, permite sua polarização em relação aos eletrodos de radiofrequência na configuração triodo. Esse tipo de configuração permite ao porta-substrato funcionar como um terceiro eletrodo, podendo ser polarizado positiva ou negativamente em relação ao eletrodo ativo da fonte de radiofrequência[9].

As Bombas Mecânicas e Difusora

As bombas mecânicas e difusora, são os componentes responsáveis pela produção de vácuo no interior da câmara do reator de **PECVD**. Inicialmente realiza-se o procedimento pré-vácuo e posteriormente o procedimento de alto-vácuo. No primeiro procedimento alcança-se uma pressão da ordem de 10^{-3} Torr, já no segundo procedimento (alto-vácuo) é possível alcançar pressões da ordem de 10^{-5} Torr.

As bombas mecânicas (rotatória e boosters) são responsáveis pela realização do pré-vácuo, a bomba rotatória é um compressor que extrai os gases do sistema lançando-os na atmosfera. Ela pode ser de um ou dois estágios. Nas bombas de dois estágios, estas

estão em série e, portanto, o rotor do primeiro estágio trabalha contra uma pressão bastante baixa, enquanto que o do segundo trabalha contra a atmosfera[52]. A bomba booster é formada por dois rotores em forma de oito que rodam em eixos paralelos e em sentidos contrários. Durante o ciclo da bomba os rotores "entram"um no outro ajustando-se sem se tocarem. Antes e depois do processo de deposição é utilizado o processo de pré-vácuo para evacuar os restos dos gases da câmara, diluindo-os em argônio e posteriormente liberando-os para a atmosfera.

A bomba difusora, responsável pela produção do alto-vácuo, é constituída por um invólucro cilíndrico, dentro do qual existe um vaporizador para o líquido da bomba e sobre este uma chaminé que conduz o vapor aos vários andares de ejetores. As moléculas do vapor do fluido, ao saírem dos ejetores, arrastam as moléculas de gás existentes dentro da bomba para baixo e de encontro às paredes da mesma. Como estas são arrefecidas, por circulação de água ou ar, dá-se uma condensação do fluido que volta ao vaporizador. O gás arrastado é comprimido na parte inferior, de onde é retirado pela bomba rotatória associada à bomba de difusão. A pressão final dos gases permanentes é tão baixa que o vácuo atingido só é determinado pela tensão de vapor do fluido da bomba[52].

2.3 A Produção das Amostras de Filmes Finos de $\mathbf{a - Si_{1-x}C_x : H}$

Nesta seção iremos discutir o processo de produção das amostras, desde o momento de preparação dos substratos, até a confecção final dessas amostras. Os materiais utilizados como substrato para a produção dos filmes finos foram: silício, carbono liso, vidro comum e corning (tipo especial de vidro). Cada um desses substratos, depois de realizadas as deposições, tem uma finalidade específica para a caracterização. Inicialmente, o silício, o vidro, o corning e o carbono liso estavam dispostos em forma de placas, ou discos, com mais ou menos 5cm de diâmetro. Por isso, antes da deposição, há a necessidade que esses materiais passem por um processo de corte (para ficar nas

dimensões apropriadas), e posteriormente, por um processo de limpeza (para a retirada de qualquer impureza ou contaminantes), de maneira que no final eles estejam em condições para, finalmente, serem utilizados no processo de deposição do material desejado, no nosso caso, ligas de $\mathbf{a - Si_{1-x}C_x : H}$. Os processos de corte e limpeza dos substratos foram feitos por técnicos do laboratório da **EPUSP**. Na Tabela 2.3, especificamos os tipos de substratos utilizados, dimensões e finalidades para a caracterização.

Tabela 2.3: Dimensões e finalidades de cada material utilizado como substrato.

Substrato	Dimensões	Finalidade
Silício	1" x 1/2"	Medidas de STRESS
Silício	1/2" x 1/2"	Análise de FTIR
Corning	1" x 1/2"	Medida do <i>Gap Óptico</i>
Vidro	1" x 1/2"	Medidas de Espessura

Logo em seguida ao processo de limpeza e corte, os substratos foram fixados na superfície de um bloco de metal, conhecido como porta-substrato, e imediatamente levados para dentro da câmara do reator de PECVD. Depois disso o reator foi programado para realizar as deposições com as condições desejadas. Para este trabalho, foram realizadas um total de sete deposições, divididas em duas séries, cujas condições, para a primeira série, estão expressas na Tabela 2.4:

Tabela 2.4: Condições de deposição da primeira série. Sem adição de H_2 .

Deposição	Pressão	R. F	Fluxo CH_4	Fluxo SiH_4
1 ^a	14mTorr	20W	14, 4sccm	3, 6sccm
2 ^a	50mTorr	20W	14, 4sccm	3, 6sccm
3 ^a	120mTorr	20W	14, 4sccm	3, 6sccm
4 ^a	1000mTorr	20W	14, 4sccm	3, 6sccm

E para a segunda série, as condições de deposição está na Tabela 2.5:

Tabela 2.5: Condições de deposição da segunda série. Com adição de H_2 .

Deposição	Pressão	R. F	Fluxo CH_4	Fluxo SiH_4	Fluxo H_2
5 ^a	120mTorr	100W	32, 4sccm	3, 6sccm	300sccm
6 ^a	290mTorr	100W	32, 4sccm	3, 6sccm	300sccm
7 ^a	1000mTorr	100W	32, 4sccm	3, 6sccm	300sccm

Além dos parâmetros citados acima, existem ainda mais dois que são programados no reator, o tempo e a temperatura de deposição. O tempo de cada deposição oscilou entre 2 : 30h e 4 : 00h, e os dispositivos responsáveis pela temperatura foram programados para alcançar 300°C . A temperatura dos substratos durante o crescimento dos filmes têm se mostrado um fator muito importante nas propriedades opto-eletrônicas do material, uma vez que está intimamente ligada com a coalescência e com o conteúdo de hidrogênio incorporado ao filme. Além disso, a temperatura exerce grande influência sobre as reações superficiais no filme e, conseqüentemente, na sua taxa de deposição[4]. Depois de alcançada a temperatura desejada, e com o marcador da pressão de alto vácuo registrando valores da ordem de 10^{-5}Torr , foram liberados os gases, com seus fluxos conforme as Tabelas 3.2 e 3.3. O começo efetivo da deposição se deu quando foi ligado o aparelho que gera a radiofrequência, e o término se dava com o desligamento do referido aparelho. Após cada deposição os substratos, já com o filme fino de carbeto de silício amorfo hidrogenado depositado sobre sua superfície, eram retirados para as medidas iniciais.

2.3.1 Os Gases Utilizados

Dentro da câmara do reator, os materiais utilizados como substrato ficaram imersos em uma mistura gasosa que, quando submetida a uma radiofrequência, com uma potência definida, passava para o estado de plasma, estado esse que consiste de elétrons, moléculas ionizadas, moléculas neutras, fragmentos de moléculas neutras e ionizadas, moléculas excitadas e radicais livres (extremamente reativos). Com isso, reações químicas

cas transformam moléculas gasosas, chamadas precursor, em material sólido na forma de filmes sobre o substrato. Na confecção dos filmes finos de $\mathbf{a - Si_{1-x}C_x : H}$ foram utilizados os gases: metano (CH_4), silano (SiH_4) e o hidrogênio (H_2). Outros gases, como: argônio (Ar) e o nitrogênio (N_2) estavam envolvidos no processo. Porém, atuaram apenas na limpeza da câmara. Alguns destes gases são tóxicos e pirofosfóricos, o que exige cuidados especiais. Os cilindros que comportam estes gases são colocados dentro de cabines de segurança que possuem sistema de exaustão forçada e, em seus painéis, contam com válvulas "corta chama". Depois de passarem pela câmara de deposição, os gases são exauridos pelas bombas e são arrastados por um fluxo de argônio até um neutralizador (scrubber) onde, ao se encontrarem com uma coluna de água, produzem resíduos atóxicos que, finalmente, são então liberados para o meio externo.

3

As Técnicas de Caracterização Empregadas Neste Trabalho

É importante descrevermos as técnicas de caracterização que foram empregadas durante a realização deste trabalho juntamente com os seus objetivos. Ou seja, o que se deseja investigar? O que se quer obter? Quais as informações contidas em cada amostra produzida? Descreveremos nas próximas seções deste capítulo as técnicas de espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (**FTIR**), no Ultravioleta e Visível (**UV - Vis**), Perfilometria e as medidas de **stress**.

3.1 FTIR

A espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (conhecida como **FTIR**), é uma técnica analítica de grande importância. Através dessa técnica podemos obter informações referentes a cada uma das ligações químicas presentes nas amostras. No sistema de **FTIR** usa-se o conceito de transformada de Fourier, que podemos entender como o processo matemático pelo qual o interferograma é analisado em seus componentes de frequência com suas amplitudes correspondentes. Para esse processo ser conseguido rápida e eficientemente, utiliza-se o chamado algoritmo de Cooley-Tukey, o qual requer que o interferograma contenha $2n$ pontos, e forneça a metade desse número como pontos no espectro final.

Para uma radiação monocromática, a amplitude do sinal no detector do equipamento **FTIR** é uma função co-seno da posição do espelho, devido à interferência cau-

sada pela diferença na distância percorrida por cada um dos feixes, enquanto que, 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. Isto resulta num interferograma da intensidade obtida pelo detector como função da posição do espelho, dado por:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu) \cos(2\pi x\nu) d\nu \quad (3.1)$$

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

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(X) \cos(2\pi x\nu) dx \quad (3.2)$$

A região do infravermelho no espectro eletromagnético é definida, aproximadamente, entre $3,8 \times 10^{14}$ e $3,0 \times 10^{11}$ Hz, e a absorção dessa radiação é uma consequência das vibrações atômicas presentes nas amostras. Para entendermos as vibrações atômicas temos que falar dos modos normais de vibração. Um modo normal de vibração pode ser entendido como uma oscilação coletiva e sincronizada de átomos ou grupos de átomos de uma molécula ou sólido que pode ser excitada sem que nenhum outro modo normal seja também excitado. No caso de uma molécula ou sólido harmônico.

Podemos identificar os vários tipos diferentes de modos normais de vibração através da direção desta em relação às ligações químicas, sendo assim, uma das classificações é a vibração de valência, ou seja, aquela que ocorre na direção da ligação química (**stretching**), e a outra é vibração de deformação (**bending, wagging, scissoring, twisting** ou **rocking**) que ocorre perpendicularmente às ligações químicas. Uma outra forma de classificar os diferentes tipos de modos normais de vibração seria através da quebra ou não de simetria. Podemos dizer que: se o modo vibracional não altera qualquer das características de simetria do conjunto de átomos envolvido na vibração, ele é dito simétrico, e se ocorrer o contrário ele é dito assimétrico[3].

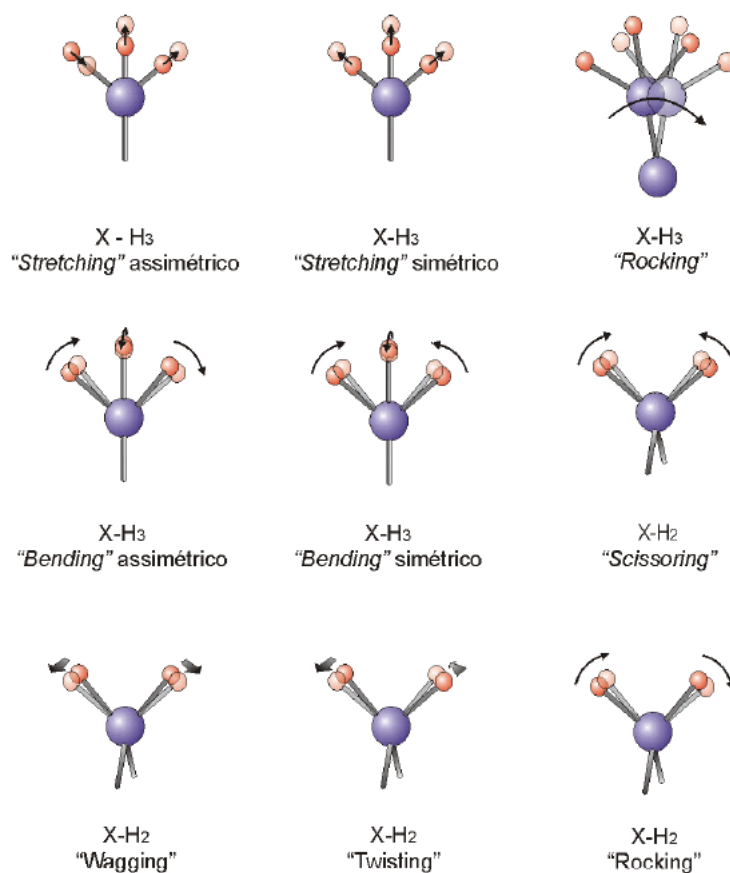


Figura 3.1: Modos vibracionais de átomos de hidrogênio ligados à silício ou carbono[3]

É importante descrevermos como os modos normais de vibração interagem com a radiação de infravermelho. Quando a frequência da radiação incidente na amostra se aproxima de uma das frequências naturais de vibração da rede (modos vibracionais), pode ocorrer absorção de energia, e conseqüentemente o aumento da energia vibracional do sólido relacionado a um modo normal de vibração específico. Enquanto a frequência de absorção depende das frequências de vibração da rede, a intensidade da absorção depende especificamente da eficiência com a qual a onda eletromagnética incidente pode ser absorvida pelo material, ou seja, da capacidade de cada modo normal de vibração para absorver um fóton de uma determinada energia. Essa capacidade é representada pela mudança no momento de dipolo elétrico das ligações, que ocorre em função das vibrações da rede. O momento de dipolo é definido como o produto entre o módulo da carga contida num dos centros e o vetor distância entre eles.

Como o comprimento de onda da radiação infravermelha é muito maior que a dimensão da maioria das moléculas existentes, podemos considerar o campo elétrico de um fóton numa determinada localidade da rede como sendo uniforme. Esse campo elétrico atua induzindo e remarcando momentos de dipolo elétrico da rede, tentando fazê-los vibrar com uma frequência igual à sua. Todavia isso é possível apenas se sua energia é aproximadamente a mesma de um dos modos vibracionais presentes na rede.

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 elétrico induzido pela onda eletromagnética é pequeno para promover uma maior interação com a molécula. Este é em geral o caso para ligações atômicas entre átomos iguais. Porém, é possível detectar mais facilmente um modo vibracional entre átomos idênticos quando temos uma rede distorcida, o que facilita a indução de dipolos elétricos devido à desordem da rede.

Além do espectrômetro **FTIR**, existe um outro, conhecido como infravermelho dispersivo, cujo princípio de funcionamento é baseado na separação dos comprimentos de onda da radiação por dispersão. O espectrômetro de **FTIR** apresenta duas vantagens significativas quando comparado ao espectrômetro dispersivo: maior intensidade e maior razão sinal-ruído. Mais adiante faremos uma comparação mais elaborada entre o espectrômetro **FTIR** e o dispersivo, enfatizando vantagens e desvantagens. Neste trabalho, foi utilizado para análise das amostras, o espectrômetro **FTIR**. O espectrômetro **FTIR** possui três componentes básicos, que são:

- Interferômetro de Michelson
- Fonte
- Detector

A Figura 3.2 ilustra o espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier, juntamente com os seus acessórios, e o caminho percorrido (trajetória) pela radiação infravermelha.

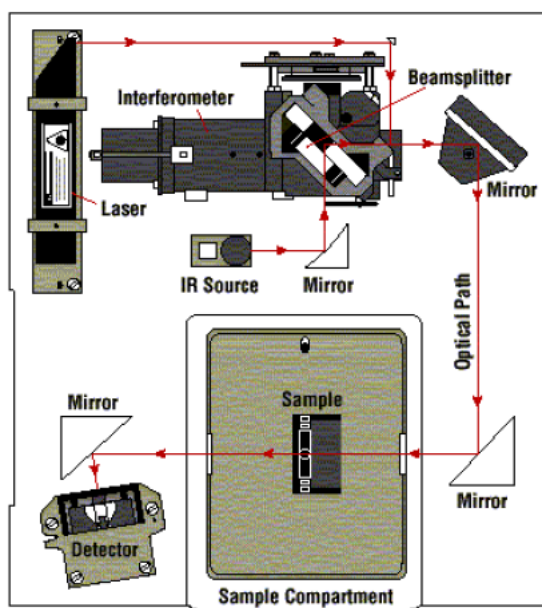


Figura 3.2: Esquema de um equipamento FTIR[3]

A técnica de FTIR é baseada no interferômetro de Michelson, que inicialmente tinha seu uso muito limitado, porém, com o advento da informática, a utilização e aplicação das Transformadas de Fourier foram otimizadas e tornaram esse equipamento comercial.

De um modo geral, o funcionamento prático do **FTIR** consiste em uma radiação emitida por uma fonte passando através de um espelho semitransparente aos raios infravermelho, que transmite metade do feixe a um espelho móvel e reflete a outra metade a um espelho fixo. Em seguida, estes dois feixes são recombinados interferindo construtivamente ou destrutivamente (dependendo do arranjo do espelho móvel). Então, a amostra é colocada no caminho do feixe, e a radiação transmitida pela amostra é detectada.

Geralmente, a fonte de radiação de infravermelho é constituída de óxidos de terras raras moldados em forma adequada, que emitem radiações na região do infravermelho quando aquecidos a altas temperaturas, ou então um globar (pequeno bastão de carvão de silício aquecido eletricamente).

Concluimos os nossos estudos sobre o equipamento **FTIR**, comparando-o o infra-

vermelho por dispersão, conforme Tabela 3.1[53].

Tabela 3.1: Comparação entre o infravermelho dispersivo e o FTIR

Infravermelho Dispersivo	FTIR
Grande número de partes móveis com tolerância mecânica e desgaste associados	Somente um espelho se movimenta durante o experimento
Baixa velocidade de varredura. Não apropriado para experimentos cinéticos	Rápida velocidade de varredura. Permite monitoração de experimentos cinéticos
Aumenta a resolução se apenas uma fração do feixe passar através das fendas	Usa feixe largo. Não há fendas no sistema para definir a resolução. Maior intensidade
Não há referência interna para verificar a exatidão das frequências. É necessária calibração com espectros de referência	O uso de um laser de He-Ne propicia um sistema de calibração interno com exatidão e precisão na faixa de $0,01\text{cm}^{-1}$
Luz espúria no instrumento pode causar leituras inexatas de absorvância	Não há equivalente à luz espúria, porque cada frequência é modulada individualmente
A amostra localiza-se próximo da fonte e, por isso, há maiores chances de ocorrerem problemas térmicos	A amostra é localizada longe da fonte e tem poucos problemas com efeitos térmicos

Para análise das amostras produzidas, durante a realização deste trabalho, utilizamos o espectrômetro **FTIR** modelo **FTS- 40**, marca BIORAD, que se encontra nas instalações do Laboratório de Microeletrônica da **EPUSP**.

3.2 O Ultra Violeta e Visível - (UV - Vis)

O objetivo de analisar as amostras através da técnica de absorção no ultravioleta e visível (**UV - Vis**), é o de calcular o *gap óptico* dos filmes depositados utilizando o método de extrapolação de Tauc. As medidas de **UV-Vis** consistem na emissão de radiação eletromagnética sobre a amostra. Essa radiação (que vai desde a faixa do ultravioleta até a faixa do infravermelho, varrendo assim, toda a faixa do visível) atravessa a amostra e logo é focalizada na entrada de um dispersor para selecionar os comprimentos de onda. Assim, a intensidade de luz transmitida pela amostra é medida para cada comprimento de onda. Por ocasião dessa radiação incidente, o elétron presente na parte superior da banda de valência adquire energia suficiente para vencer a função trabalho do material e conseqüentemente transitar para a parte inferior da banda de condução. Nesse evento (o de transitar da banda de valência para a banda de condução), o portador de carga (elétron) atravessa a banda proibida, que na literatura recebe o nome de *gap* (para o caso de materiais cristalinos), e *pseudo-gap* (para o caso equivalente em materiais amorfos). Com isso, obtêm-se um espectro da radiação absorvida, ou transmitida, em função do comprimento de onda incidente.

A banda proibida, ou *gap*, em materiais cristalinos é bem definida, já no caso de materiais amorfos a banda proibida (*pseudo-gap*) não é bem definida, como discutido na seção 1.2.2.

Nas análises de **UV - Vis** utilizamos o espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo: **UV-1650** que permite trabalhar com comprimentos de onda na faixa de: $1,1 \times 10^{-6} \text{m}$ até $2 \times 10^{-7} \text{m}$. As medidas foram efetuadas no **LME/EPUSP**, e posteriormente no **LAMUTA/UFMT**. De posse dos dados obtidos através do espectrofotômetro, determinamos o *gap óptico* utilizando o método de Tauc.

3.3 O Stress em Filmes Finos

O aparecimento de **stress** em filmes finos, durante a sua fabricação, é algo comum. Porém, a ocorrência original de **stress** está diretamente ligada a certos fatores, que

podem ser: *intrínsecos* (relacionados à estrutura interna da amostra como um todo) e *extrínsecos* (relacionados a influências externas às quais a produção das amostras está submetida). Uma das causas principais da ocorrência de **stress** em filmes finos está relacionada, principalmente, pela diferença de expansão térmica, devido ao coeficiente de dilatação entre o substrato e o filme crescido (também conhecido como **stress** mecânico térmico), que é um tipo de stress extrínseco. Ou seja, as condições externas (como a temperatura) irão determinar a ocorrência do mesmo. Esse tipo de **stress**, conhecido também como tensão mecânica térmica, pode ser calculado através da equação:

$$\sigma_t = \left(\frac{E}{1 - \nu} \right) (\alpha_f - \alpha_s) (T_d - T_a) \quad (3.3)$$

Onde;

- σ_t é o stress ou a tensão mecânica térmica.
- α_f é o coeficiente de dilatação térmica do filme.
- α_s é o coeficiente de dilatação térmica do substrato.
- T_d é a temperatura de deposição do filme.
- T_a é a temperatura ambiente.
- E é o módulo de elasticidade.
- ν é o número de Poisson do filme.

Com relação ao **stress** intrínseco, não existe uma equação matemática que permita o seu cálculo. Isso se deve à complexidade de fatores envolvidos durante a deposição, o que torna incerta a construção de qualquer modelo matemático. Quando dizemos **stress** em filmes finos, já estamos levando em consideração tanto as contribuições do **stress** intrínseco, bem como as contribuições do stress extrínseco. Na literatura, o stress em filmes finos, é conhecido também como stress mecânico ou tensão mecânica residual.

Com relação a natureza do **stress** mecânico residual, este pode ser: compressivo ou tensivo. O stress compressivo produz uma curvatura convexa e o stress tensivo causa uma curvatura côncava na amostra. O surgimento de stress em filmes finos, durante o início do processo **CVD**, pode ser compressivo tendendo a expandir paralelamente ao substrato e podendo causar deformações no filme. Analogamente o **stress** pode ser tensivo, tendendo a contrair o filme de uma forma paralela ao substrato. Isto pode causar rachaduras ou trincas no filme. Um subsequente rearranjo dos átomos, devido a continuação da deposição, ou adição de processamento térmico, tal como recozimento, por exemplo, pode modificar o **stress** tensivo ou compressivo, respectivamente[54]. A tensão mecânica residual também pode danificar microestruturas, rompendo estruturas biengastadas, como pontes.

O **stress** em filmes finos pode ser determinado pela medição da curvatura do substrato antes e depois da deposição. Neste procedimento, levamos em consideração que todo substrato possui uma curvatura natural associada, e a diferença dessas curvaturas dos substratos (antes e depois da deposição) nos dá a medida de **stress** nos filmes finos. Para este fim introduzimos a equação de Stoney[55], que é dada por:

$$\sigma = \pm \left| \frac{E}{6(1-\nu)} \frac{d^2}{t} \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_i} \right) \right| \quad (3.4)$$

Onde:

- σ é o stress mecânico residual do filme
- E é o módulo de elasticidade do substrato.
- ν é o número de Poisson do substrato
- R_f é o raio de curvatura do substrato depois da deposição
- R_i é o raio de curvatura do substrato antes da deposição.
- d é a espessura do substrato
- t a espessura do filme

- \pm denota a natureza do **stress**. Isto é, tensivo ou compressivo

A Figura 3.3 ilustra as duas naturezas de stress.

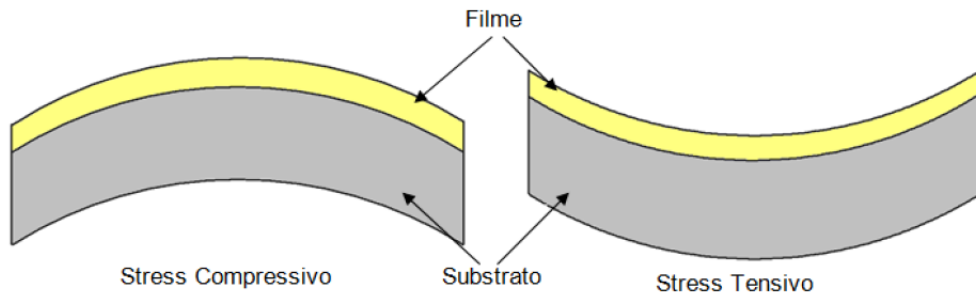


Figura 3.3: Representação de stress compressivo e tensivo[56]

Existem outros métodos, mais avançados por sinal, para se medir o **stress** em filmes finos, entre eles destacamos: raios-X, microscopia acústica, espectroscopia Raman, e técnicas de difração de elétrons.

3.4 A Perfilometria

O objetivo da técnica de **perfilometria** é determinar a espessura dos filmes. Com esta técnica podemos observar também as variações da "topografia" nas superfícies de materiais sólidos. Para realização desta medida usa-se um aparelho (**perfilômetro**), que mede a espessura do filme através de um desnível entre o material depositado (filmes finos de $\mathbf{a - Si_{1-x}C_x : H}$) e o substrato. O **perfilômetro** possui uma agulha cuja função é varrer o substrato com o objetivo de sofrer variações verticais devido aos desníveis filme/substrato existentes na amostra. Os desníveis não ocorrem de maneira natural nas amostras, ou seja, eles têm seu aparecimento de forma induzida. Na prática, esses desníveis recebem o nome de degrau.

Para obtermos esse degrau, procedemos do seguinte modo: utilizamos um pedaço de silício como cobertura de uma parte de outro pedaço de silício ou vidro (substrato), de maneira que apenas a parte não coberta do substrato seja depositada, formando assim um degrau. Feito isso, o substrato segue para o reator onde a deposição acontecerá normalmente. A altura do degrau vai fazer a agulha do **perfilômetro**, ao varrer a amostra, sofrer deslocamentos verticais. Esses deslocamentos ou variações são transformados, por um computador, em sinais digitalizados que possibilitam determinar a espessura dos filmes. O equipamento responsável pelas análises de **perfilometria** foi um **perfilômetro** modelo **Alpha Step 500**, marca Tencor. As medidas de **perfilometria** foram realizadas no laboratório de microeletrônica da **EPUSP**.

4

Resultados Obtidos - Discussão

Neste capítulo vamos mostrar e discutir os resultados obtidos com as técnicas de caracterização. Inicialmente iremos apresentar os resultados referentes a **perfilometria** (medida de espessura do filme) e **stress mecânico** nos filmes produzidos, em seguida iremos mostrar os resultados das medidas de **UV - Vis**, e logo depois as análises do **FTIR**.

4.1 Espessura dos Filmes - Taxa de Deposição

As amostras produzidas neste trabalho obtiveram uma espessura considerada. As medidas de perfilometria foram feitas nos extremos e no meio do degrau da amostra. Para cada amostra, foram feitas três medidas, e em seguida fizemos uma média para obter o valor da espessura apresentado. Veja as Tabela 4.1 e 4.2

Tabela 4.1: Condições de deposição e espessura dos filmes da primeira série.

Amostra	Fluxo CH ₄	Fluxo SiH ₄	RF	Pressão	Espessura
1	14,4sccm	3,6sccm	20W	14mTorr	795nm
2	14,4sccm	3,6sccm	20W	50mTorr	830nm
3	14,4sccm	3,6sccm	20W	220mTorr	814nm
4	14,4sccm	3,6sccm	20W	1000mTorr	793nm

Tabela 4.2: Condições de deposição e espessura dos filmes da segunda série.

Amostra	Fluxo CH ₄	Fluxo SiH ₄	Fluxo H ₂	RF	Pressão	Espessura
5	32,6sccm	3,6sccm	300sccm	100W	120mTorr	637nm
6	32,6sccm	3,6sccm	300sccm	100W	290mTorr	645nm
7	32,6sccm	3,6sccm	300sccm	100W	1000mTorr	866nm

Para compreendermos melhor a relação entre o crescimento dos filmes, ou seja a taxa de deposição, e a variação da pressão, plotamos o gráfico taxa de deposição (nm/min) vs. pressão de deposição (mTorr) conforme as Figuras 4.1 e 4.2.

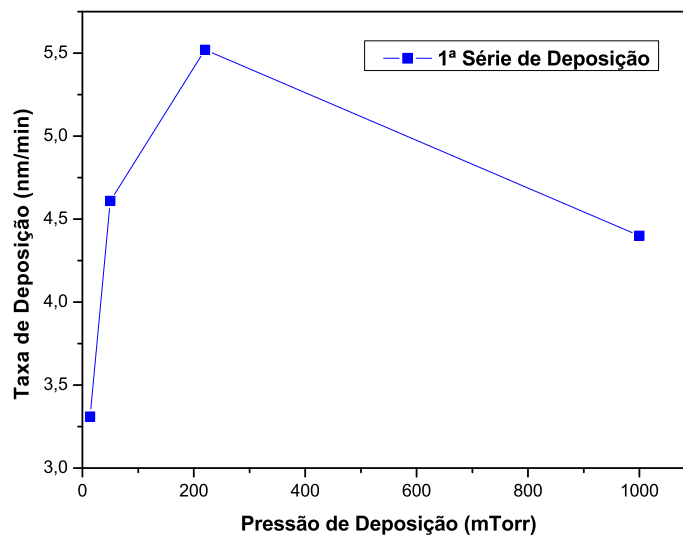


Figura 4.1: Gráfico da taxa de deposição vs. pressão - 1ª série

Para a primeira série, nota-se que a taxa de deposição apresenta um máximo para pressão em torno de 220mTorr (5,5nm/min). A taxa de deposição foi mínima para a menor pressão utilizada (14mTorr), atingindo cerca de 3nm/min.

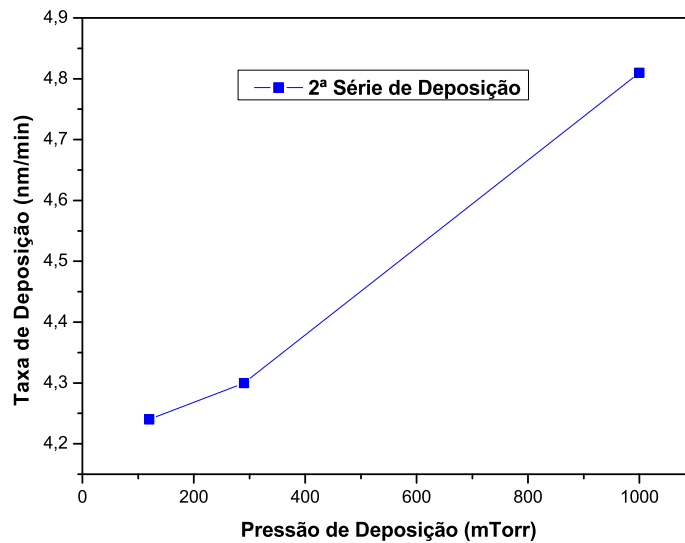


Figura 4.2: Gráfico da taxa de deposição vs. pressão - 2ª série

Com relação a segunda série, observamos um comportamento diferente da taxa de deposição conforme a Figura 4.2. O gráfico indica um crescimento contínuo da taxa de deposição na faixa de pressões analisada (entre 120 e 1000mTorr).

4.2 Análise das Medidas de Stress

É importante efetuarmos medidas de stress nas amostras produzidas, uma vez que, como já foi discutido, obtivemos filmes bem espessos, o que pode danificar a estrutura do filme. Os gráficos da Figura 4.3 e 4.4 mostram os resultados da medida de stress.

Na série sem hidrogênio não é possível concluir uma pressão com stress nulo. Porém, para a primeira série, o seu efeito (o do stress) é diminuído para uma baixa pressão de deposição, em torno de 0mTorr.

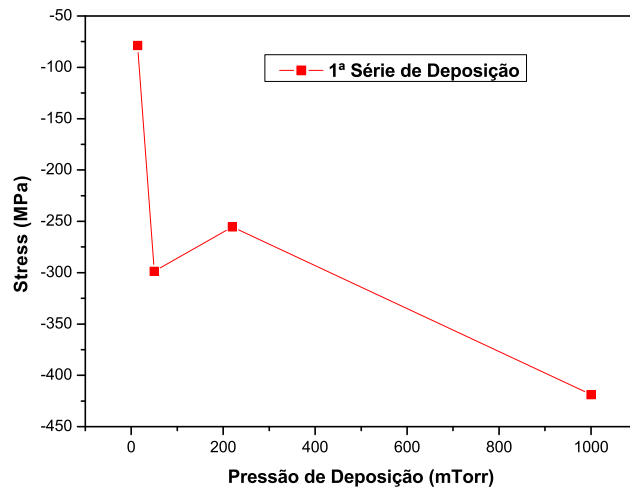


Figura 4.3: Gráfico da medida de stress para as amostras da primeira série

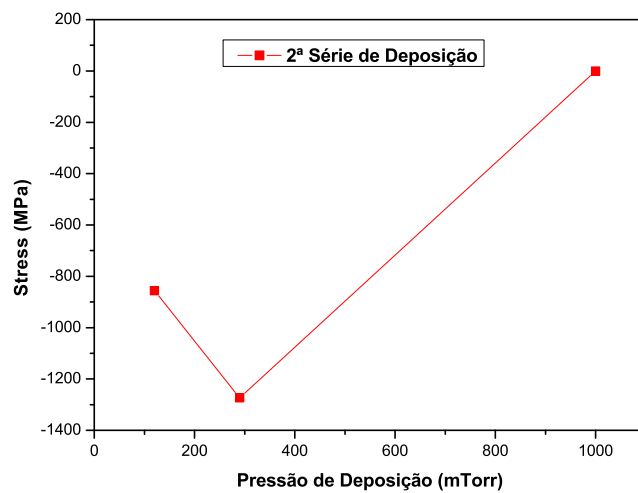


Figura 4.4: Gráfico da medida de stress para as amostras da segunda série

Analisando os gráficos 4.3 e 4.4, observamos um stress bem acentuado em ambas as séries. O que pode comprometer a eficiência e/ou aplicabilidade do material confeccionado, porém, para a segunda série de deposição (série hidrogenada), o stress diminui com o aumento da pressão, chegando a ser nulo em torno de 1000mTorr.

4.3 Análise das Medidas de UV - Vis

Nas medidas de ultravioleta e visível (UV - Vis), obtemos o espectro de transmitância e posteriormente o espectro de absorbância, com isso, utilizamos o método de Tauc.

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} \propto (h\nu - E_g) \quad (4.1)$$

O *gap óptico* (E_g) é obtido de uma extrapolação linear do gráfico de:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} \text{ vs. } h\nu \quad (4.2)$$

Ou seja, fazendo:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} \longrightarrow 0 \quad (4.3)$$

O método de Tauc é baseado na suposição de um constante momento de elemento de matriz e de uma densidade de estado na borda da banda de valência e da banda de condução variando com a raiz quadrada da energia. O método de Tauc dá uma boa estimativa do *gap óptico*, pois o erro no elemento de matriz (que é grande), é aproximadamente compensado pelo erro na suposta distribuição da densidade de estado nas bordas das bandas[57].

Os resultados das medidas de *gap óptico*, utilizando o método de Tauc, para as duas séries de deposição, estão mostrados nas Figuras abaixo.

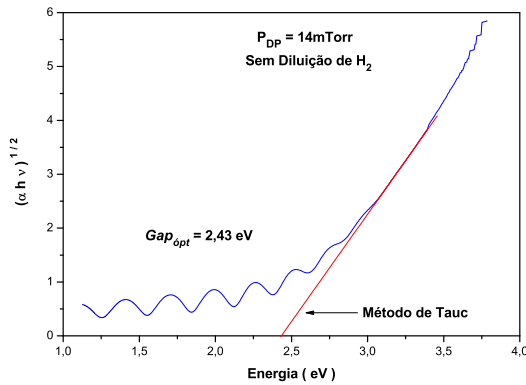


Figura 4.5: Gap-Óptico. Amostra 1

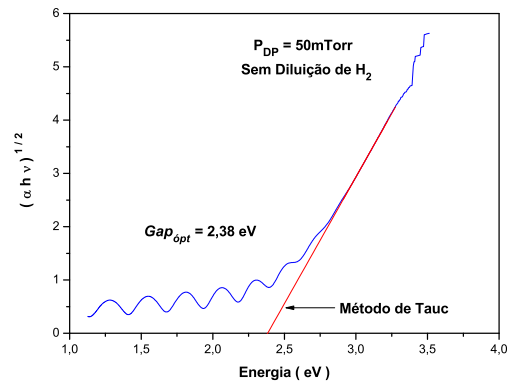


Figura 4.6: Gap-Óptico. Amostra 2

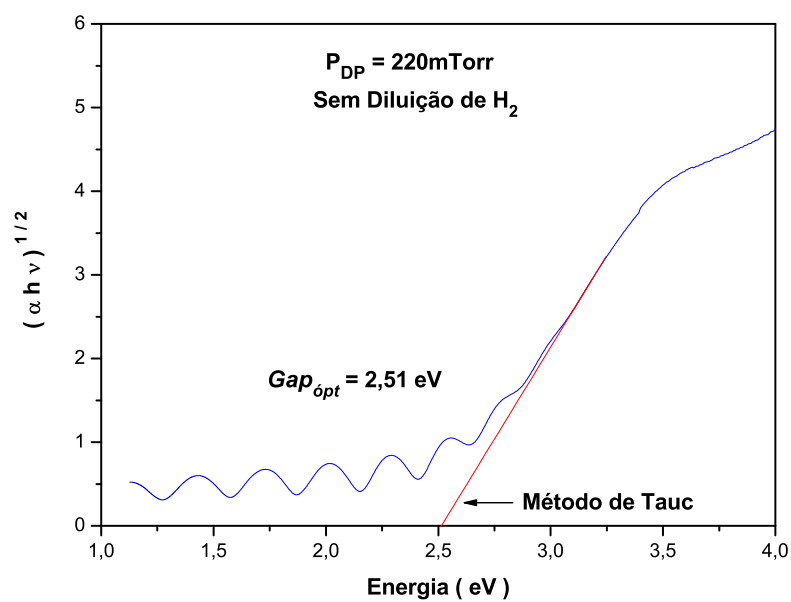


Figura 4.7: Gap-Óptico. Amostra 3

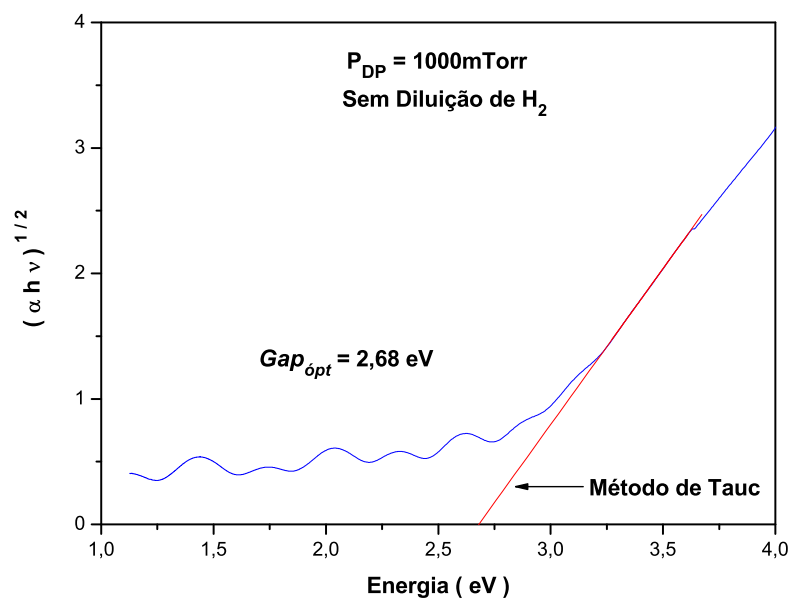


Figura 4.8: Gap-Óptico. Amostra 4

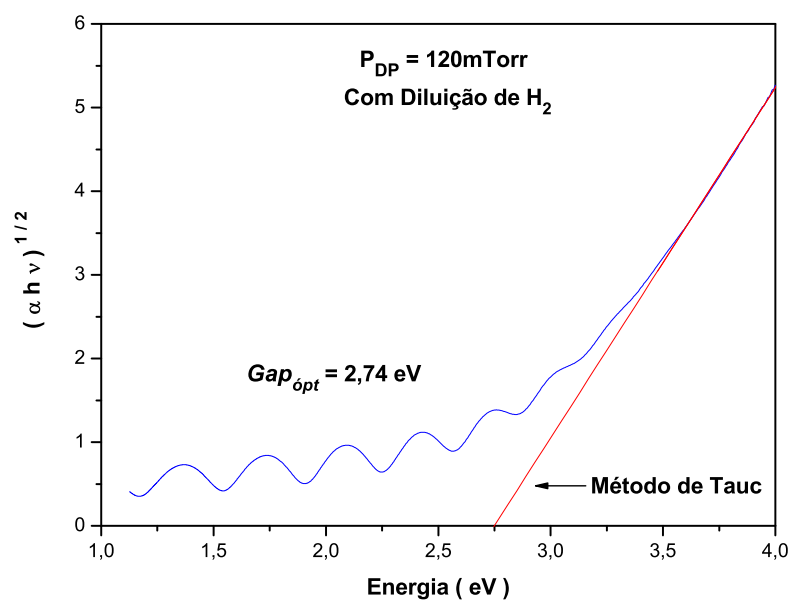


Figura 4.9: Gap-Óptico. Amostra 5

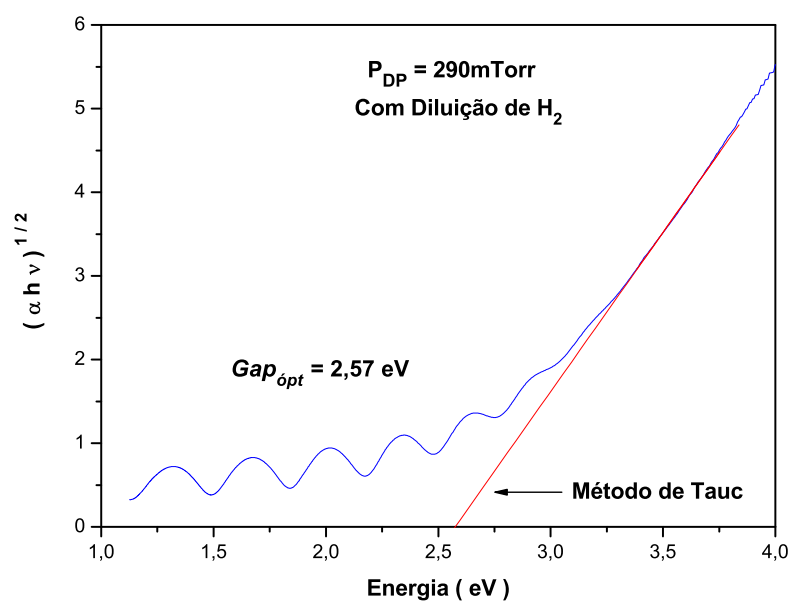


Figura 4.10: Gap-Óptico. Amostra 6

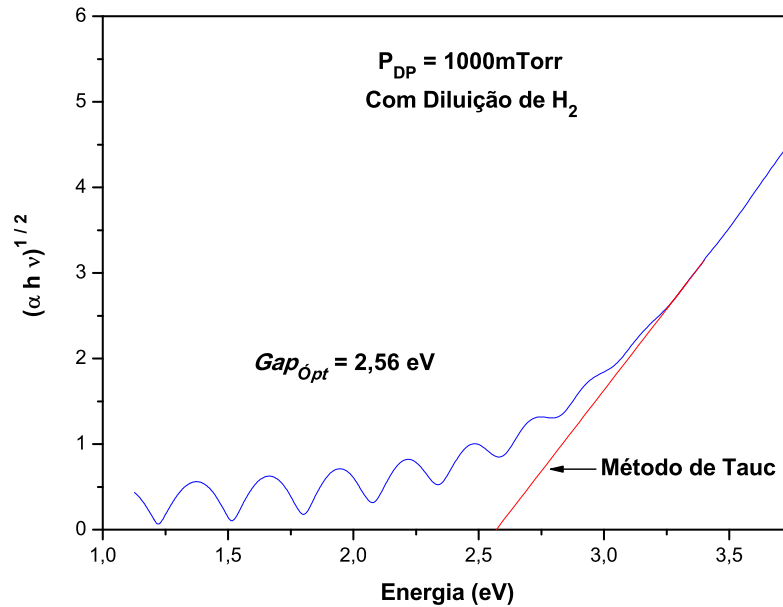


Figura 4.11: Gap-Óptico. Amostra 7

Analisando os gráficos referentes ao *Gap-Óptico* para as amostras produzidas de $\mathbf{a - Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$, podemos ver o efeito da pressão de deposição sobre este parâmetro do material. Os valores de *gap-óptico* obtidos para as amostras produzidas neste trabalho estão, de uma forma aproximada, dentro do esperado para o regime de plasma faminto. Na literatura, encontramos valores de *gap-óptico* (com a proporção de carbono de $x \approx 0,5$) em torno de 2,5eV quando as propriedades químicas e estruturais dos filmes são parecidas com as do **c-SiC**.

Para visualizarmos o efeito da pressão de deposição nas propriedades até aqui analisadas, vamos sistematizar esses dados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Sistematização do resultados obtidos (até aqui analisados) em função da pressão de deposição

Amostra	Pressão	Taxa de Dep.	Stress	Gap-Ópt.
1	14mTorr	3,31nm/min	-78,77MPa	2,43eV
2	50mTorr	4,61nm/min	-298,66MPa	2,38eV
3	220mTorr	5,52nm/min	-255,48MPa	2,51eV
4	1000mTorr	4,4nm/min	-418,89MPa	2,68eV
5	120mTorr	4,24nm/min	-856,26MPa	2,74eV
6	290mTorr	4,3nm/min	-1273,5MPa	2,57eV
7	1000mTorr	4,81nm/min	-0,35MPa	2,56eV

4.4 Análise das Amostras por FTIR

A técnica de espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier ou **FTIR** (abreviação em inglês para *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) é utilizada no estudo das ligações químicas presentes nas amostras. Começamos as nossas análises reiterando que, nas duas séries de deposição, o fluxo do gás silano (SiH_4) mantém-se constante, ou seja, 3,6sccm, e variamos outros parâmetros conforme mostrado nas Tabelas 4.1 e 4.2. Fora isso, convém ressaltar que na primeira série de deposição não houve diluição de gás hidrogênio, fato que ocorreu apenas na segunda série de deposição. Para as amostras produzidas neste trabalho, os resultados obtidos pelas medidas de **FTIR** estão plotados nos gráficos das Figuras 4.12 e 4.20.

Conforme mostra a Figura 4.12, é possível identificar, no espectro de **FTIR**, picos relacionados a ligações Si-C (780cm^{-1}), Si-CH₃ (1250cm^{-1}), Si-H_n ($\sim 2100\text{cm}^{-1}$) e C-H_n (~ 2900) com modos vibracionais do tipo stretching, e também o Si-CH₂-Si ($1000\text{-}1100\text{cm}^{-1}$) com modo vibracional do tipo bending. O pico relacionado ao Si-H_n, do tipo bending, em 640cm^{-1} não foi observado. Os dados experimentais mostram, com exceção da quarta deposição (1000mTorr), um claro domínio das ligações, do tipo

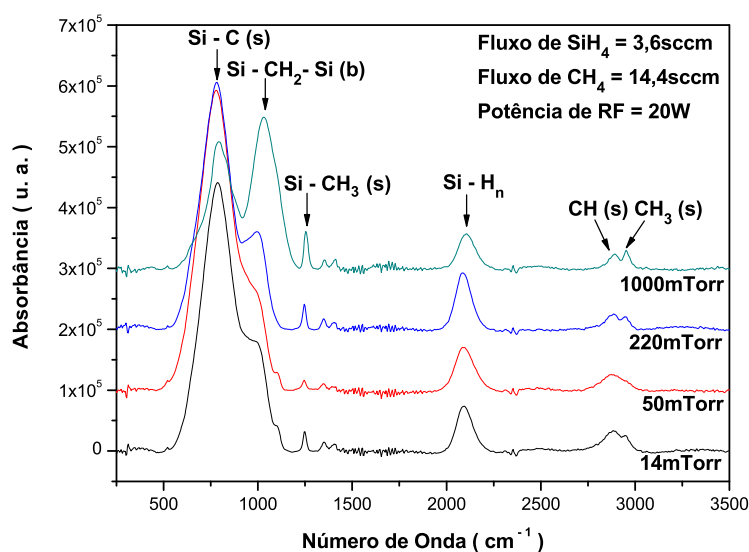


Figura 4.12: Espectro de infravermelho para a primeira série de deposição

stretching do Si-C.

A primeira série de deposição, onde aparece todos os espectros de infravermelho mostrando as ligações químicas presentes nas amostras, revelam também o aparecimento de um "pico/ombro" tanto no pico que representa as ligações de Si-C, bem como no pico que representa as ligações de C-H_n, de uma certa forma, nesse sentido, o comportamento das duas ligações são semelhantes. Isso acontece para as quatro deposições que compõe a primeira série. Inicialmente ele aparece em 14mTorr. Em 50mTorr aparece de uma forma mais suave (menor que em 14mTorr). Em 220mTorr aparece, em maior intensidade, que nas duas pressões anteriores (50mTorr e 14mTorr). Em 1000mTorr, maior pressão de deposição neste trabalho, é onde ocorre o seu ápice, o "pico/ombro", que até então, vinha como uma extensão do pico de Si-C, separa tornando-se um pico que representa ligações de Si-CH₂-Si, superando, até mesmo, o próprio pico de Si-C. Podemos associar esse "pico/ombro" tanto a ligações químicas (Si-CH₂-Si, Si-CH₃ e CH₃), bem como à pressão de deposição e também à estequiometria da amostra.

Dentre as quatro deposições, para esta primeira série, a que parece ser mais es-

tequiométrica é a de 50mTorr, onde temos uma maior quantidade de ligações Si-C. Justamente nessa pressão de deposição, o "pico/ombro" é menos intenso, tanto no pico de Si-C, bem como no pico de CH, onde ele é quase imperceptível. Observe que para esta pressão de deposição (50mTorr), o pico de Si-CH₃ é mínimo em relação ao obtido para as demais pressões para esta série. Enfim, o pico de Si-C, para essa pressão de deposição, é o mais eminente, mesmo se comparado aos outros picos de Si-C das outras deposições, o que indica um filme bem estequiométrico. Ou seja, $x \approx 0,5$, onde temos máxima concentração de ligações carbono-silício.

Partindo para uma investigação mais detalhada, vamos analisar os picos de Si-C e Si-H_n a partir de sua área. A primeira vista, esses dois picos são os que apresentam as maiores áreas. Para essa verificação, fizemos a deconvolução de cada um dos picos mencionados. A deconvolução consistiu em fazer ajuste dos referidos picos por gaussianas. Fizemos o ajuste por duas gaussianas, com isso obtivemos informações mais precisas, tais como a área dos picos e posição, e além disso pudemos calcular a densidade de ligações químicas com o auxílio da equação:

$$N_i = A_{j-i} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (4.4)$$

Onde;

- N_i é a densidade total de ligações atômicas.
- A_{j-i} é o coeficiente de proporcionalidade.
- $\alpha(\omega)$ é o espectro de absorção.

Na equação 4.4 a integral do espectro de absorção, $\alpha(\omega)$, tem que ser normalizado pela espessura das amostras. Alguns dos coeficientes de proporcionalidade (A_{j-1}) utilizados neste trabalho, e outros, estão na Tabela 4.4. Porém, para o cálculo da densidade de ligações Si-C, utilizamos $A_{Si-C} = 2,13 \times 10^{19} \text{cm}^{-1}$ [58].

As figuras 4.13 e 4.14, mostram a deconvolução dos modos vibracionais, gerados por FTIR, de duas deposições (primeira e sétima deposição, respectivamente).

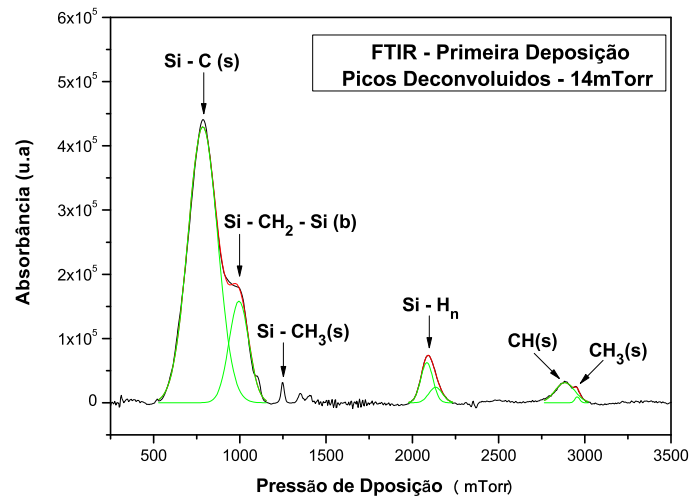


Figura 4.13: Deconvolução do espectro de FTIR - Primeira série.

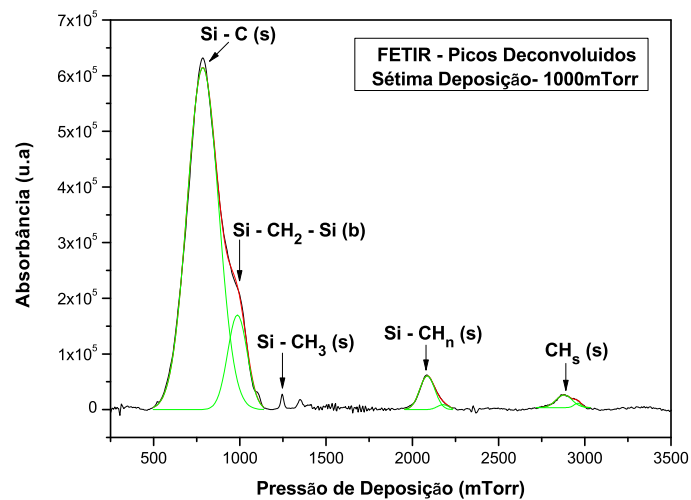


Figura 4.14: Deconvolução do espectro de FTIR - Segunda série.

Nas duas deconvoluções acima, o ajuste por gaussiana é representada pela curva de cor verde. A partir disso, podemos obter mais informações sobre o nosso material, conforme mostraremos a seguir.

Tabela 4.4: Tabela com valores do coeficiente de proporcionalidade (A_{j-i}) para ligações Si-H, C-H, e Si-C encontrados na literatura.

Coeficiente de Proporcionalidade - A_{j-i}			
Ligações	Modos	N. O. (cm^{-1})	A_{j-i} (cm^{-2})
Si-H(a-Si:H)	Stretching	2000	$A_{Si-H}=(9,0 \pm 0,1) \times 10^{19}$ [59]
Si-H ₂ (a-Si:H)	Stretching	2100	$A_{Si-H}=(2,2 \pm 0,2) \times 10^{20}$ [59]
Si-H(a-Si _{1-x} C _x :H)	Stretching	2100	$A_{Si-H}=(9,0 \pm 0,1) \times 10^{19}$ [59][60]
C-H	Stretching	2880	$A_{C-H}=3,85 \times 10^{21}$ [61]
C-H ₂	Stretching	2920	$A_{C-H}=3,85 \times 10^{20}$ [61]
C-H ₃	Stretching	2950	$A_{C-H}=3,65 \times 10^{20}$ [61]
Si-C	Stretching	780	$A_{Si-C}=3 \times 10^{19}$ [1][62]
Si-C	Stretching	780	$A_{Si-C}=2,13 \times 10^{19}$ [58]

Nas Figuras 4.15 e 4.19 estão plotados os gráficos da densidade de ligações Si-C e Si-H_n, obtidos com a deconvolução dos dois picos citados acima e com o auxílio da equação 4.4.

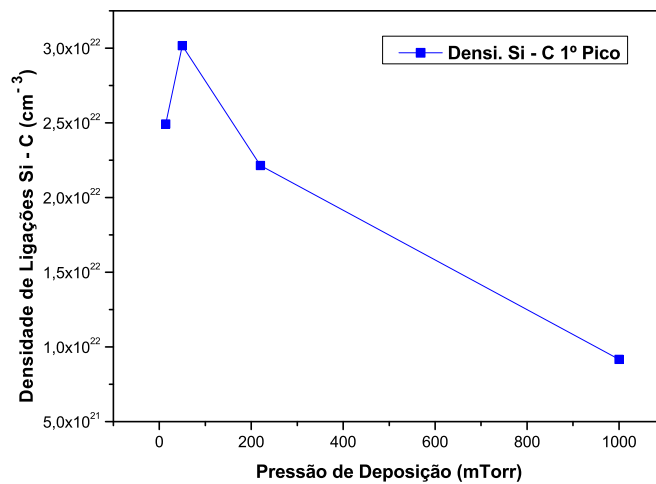


Figura 4.15: Densidade de ligações para o pico deconvoluido Si-C (1ª Série)

E para o segundo pico da deconvolução, plotamos o gráfico da área vs. pressão de deposição, conforme a Figura 4.16.

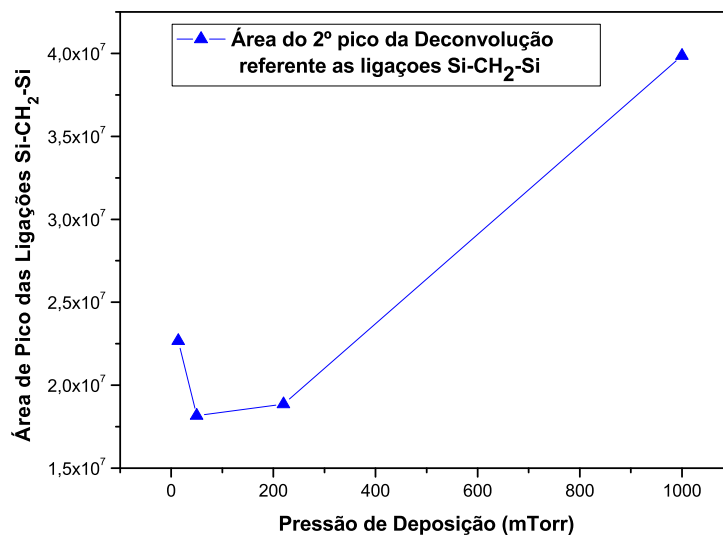
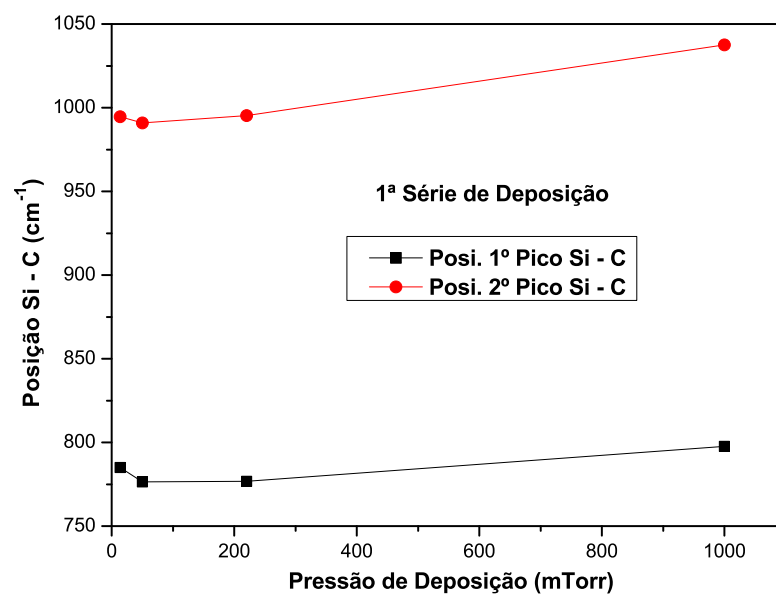
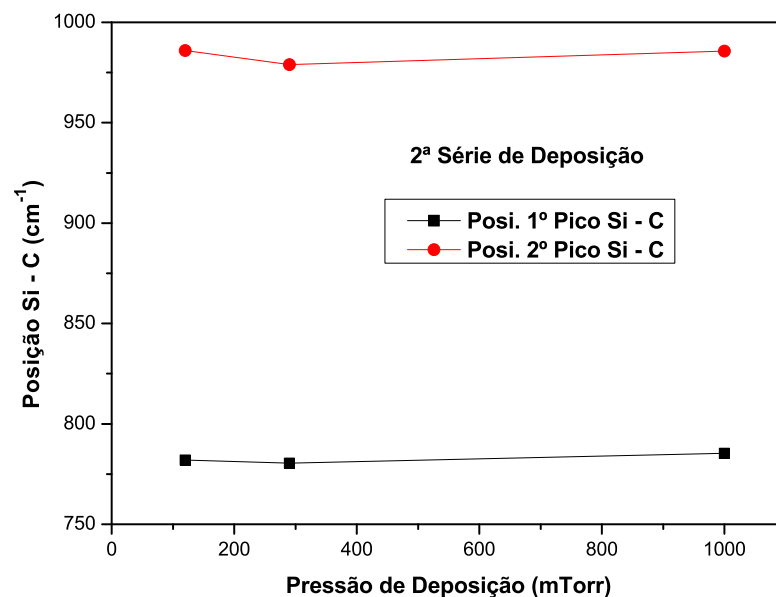


Figura 4.16: Área do segundo pico da deconvolução, referente as ligações de Si - C (1ª Série)

Podemos analisar, pela Figura 4.15, que o pico em torno de 780cm^{-1} é maior para a amostra de 50mTorr, atingindo a maior densidade de ligações Si-C para a primeira série de deposição, depois disso a densidade de ligações cai continuamente, vindo a ser mínima na pressão de 1000mTorr. Para o segundo pico da deconvolução (Figura 4.16), cuja posição está em torno de 1000cm^{-1} , a sua área é mínima em 50mTorr tendo um aumento até 1000mTorr.

A pressão de deposição teve influência, também, sobre as posições dos picos referentes as ligações químicas presentes nas amostras, de filmes finos de carbetto de silício amorfo hidrogenado, produzidas neste trabalho. Começaremos a análise dessa influência, sobre a posição dos picos de Si-C e Si-CH₂-Si conforme mostra os dois gráficos seguintes.

Figura 4.17: Posição dos picos Si-C e Si-CH₂-Si (Série não-hidrogenada).Figura 4.18: Posição dos picos Si-C e Si-CH₂-Si (Série hidrogenada).

As comparações das Figuras 4.17 e 4.18 nos dão uma noção dos efeitos, da pressão e da diluição do hidrogênio durante o processo de deposição, sobre as ligações de Si-C, tanto na primeira, como na segunda série. Na primeira série de deposição, observamos uma variação da posição, ou seja, um deslocamento do pico deconvoluido para maiores números de ondas. Isso indica, segundo a análise a partir da Figura 4.20, uma mudança para outros modos vibracionais. Com relação à Figura 4.17, observe que de 50mTorr à 230mTorr, a posição do pico referente ao Si-C permanece quase que constante, isto é, nessas pressões, o número de onda, para o primeiro pico resultante da deconvolução, fica em torno de 777cm^{-1} , o que caracteriza o modo vibracional de ligações referente ao Si-C. Já o segundo pico da deconvolução, em 50mTorr, apresenta posição em 991cm^{-1} , e a partir daí, um deslocamento importante para maiores números de onda, que pode indicar a existência de outros modos vibracionais além do Si-CH₂-Si.

Vemos também para o segundo pico da deconvolução (localizado em 990cm^{-1} - 1040cm^{-1}), que tem sido geralmente relacionado com o modo vibracional bending do Si-CH₂-Si, uma clara correlação da área do "pico/ombro" com os modos vibracionais de stretching do Si-CH₃ e CH₃, conforme discutiremos mais adiante.

Para a primeira série (sem diluição de hidrogênio) é possível ver que a quantidade de ligações de Si-CH₃ quase desaparece, juntamente com uma importante diminuição na quantidade de modos vibracionais de C-H_n para a amostra, que parece ser, estequiométrica. Esse resultado mostra que todas as configurações de ligação são concorrentes, e que a incorporação de uma alta densidade de ligações Si-C na fase sólida inibe a formação dos outros modos vibracionais (indesejáveis ou não). Além disso, é possível identificar claramente picos de C-H e C-H₃ no espectro das amostras, que não indicam ser estequiométricas, para esta série.

A presença de picos de modos vibracionais de C-H_n, relatado pelo **FTIR**, somente abaixo de 3000cm^{-1} , para ambas as séries (Figuras 4.12 e 4.20), é clara evidência que todo átomos de carbono é incorporado na fase sólida ligado a outros a outros átomos de Si ou C por uma simples ligação sp³.

Na primeira série, podemos ver o aumento na densidade de ligações Si-CH₃ com o aumento da pressão de deposição (conteúdo de carbono), para amostras acima da estequiometria. Este modo vibracional ativo é comumente relacionado à presença de poros nos filmes [60][63], sendo o principal responsável por um material menos denso e menos homogêneo.

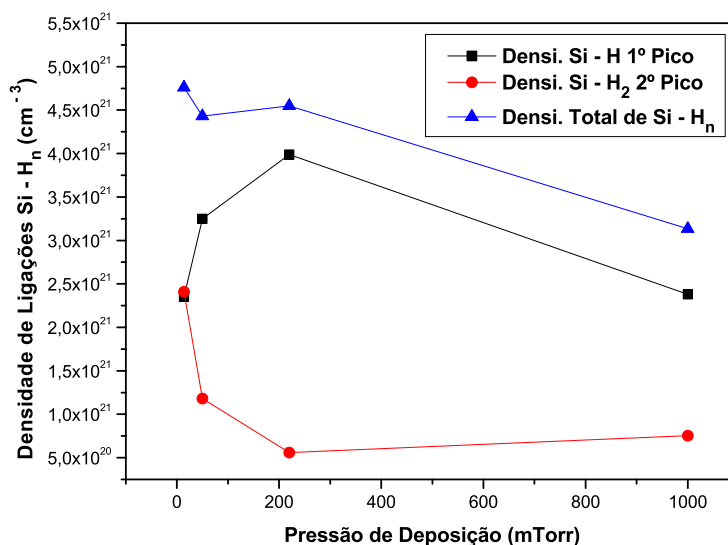


Figura 4.19: Densidade de ligações Si-H_n (1ª Série)

Com relação ao gráfico da densidade de ligações de Si-H_n para esta série, Figura 4.19, podemos observar que o primeiro pico da deconvolução (Si-H), apresenta a menor quantidade de ligações em torno de 14mTorr, e alcança sua máxima densidade em torno de uma pressão de deposição de 220mTorr, onde a partir daí diminui de uma forma linear até 1000mTorr.

Para o segundo pico da deconvolução (Si-H₂) observamos uma diminuição na densidade de ligações Si-H_n, tendo o seu menor valor em, aproximadamente, 220mTorr e a partir daí tendo um suave crescimento com o aumento da pressão. Repare que duas curvas do gráfico da Figura 4.19 são, de uma forma aproximada, simetricamente opostas.

Pode-se também notar que a densidade total de hidrogênio ligado a silício diminuiu com o aumento da pressão de deposição (ou conteúdo de carbono), o que era de se esperar.

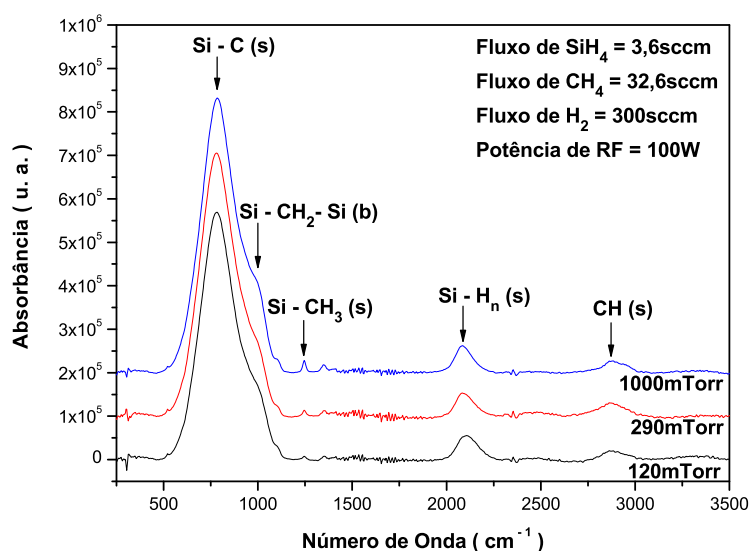


Figura 4.20: Espectro de infravermelho para a segunda série de deposição

No gráfico da Figura 4.20 apresentamos os resultados de **FTIR** referentes à segunda série de deposição. Nessa série utilizamos parâmetros de deposição diferentes dos utilizados na primeira série, mas principalmente, adicionamos H₂ na mistura gasosa com um fluxo de 300sccm, conforme Tabela 4.2. Porém, esses parâmetros ficaram fixos durante as deposições e, conforme aconteceu na primeira série, variamos apenas a pressão de deposição. Fazendo uma análise visual no gráfico da Figura 4.20, podemos observar os mesmos conjuntos de picos presentes nos espectros da primeira série (4.12), porém, podemos notar algumas mudanças em relação ao gráfico da Figura 4.12. A principal diferença entre os espectro de **FTIR** de ambas as séries é a densidade de alguns modos vibracionais.

Os picos que representam as ligações de Si-CH₃ são bem menos intensos se comparados aos mesmos picos para a primeira série. Aqui, os picos de Si-CH₃ praticamente se confundem com a linha de base para uma pressão de 120mTorr e 290mTorr, vindo

a ter um leve aumento em 1000mTorr.

Com relação aos picos de Si-H_n, podemos observar que estes aparecem menos intensos também, se comparados com os da primeira série, aqui eles aparecem de uma forma mais constante.

Em relação aos picos de Si-C e CH_n, os mesmos têm comportamentos análogos em relação a série anterior. O "pico/ombro", que na primeira série, acompanhava, de uma forma mais ativa, os picos de Si-C e CH_n, aqui eles são mais contidos. Nos picos de Si-C eles aparecem mais suaves, e nos picos de CH_n quase não aparecem. Para fazer uma investigação mais detalhada, recorreremos novamente ao recurso da deconvolução e depois à equação 4.4 para calcular a densidade de ligações de Si-C e de CH_n. Começamos a analisar o gráfico da Densidade vs. Pressão, para o pico de Si-C

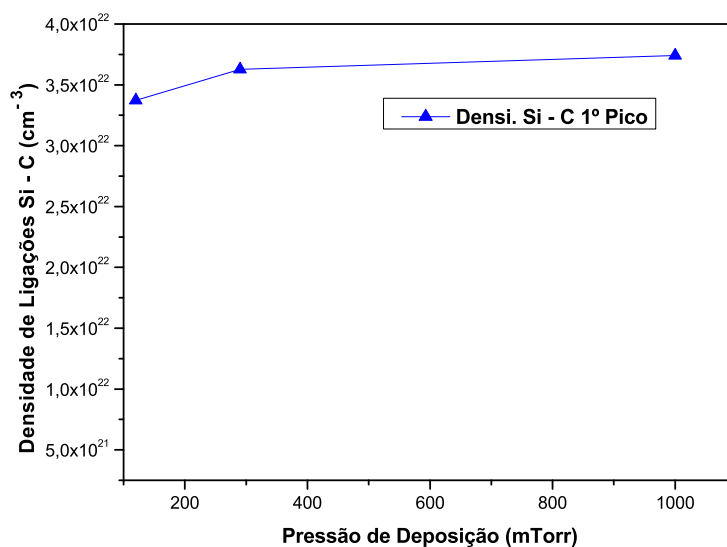


Figura 4.21: Densidade de ligações para o pico deconvoluído Si-C (2ª Série)

Novamente fizemos o ajuste por duas gaussianas, e o primeiro ajuste ou pico deconvoluído apresenta uma alta densidade de ligações Si-C se comparada a mesma situação da primeira série. Observe que para a pressão de 120mTorr a densidade é mínima, segue aumentando até por volta de 290mTorr e a partir daí, aumenta suavemente até a pressão de 1000mTorr.

Com relação ao segundo ajuste, ou pico deconvoluido, podemos observar a baixa densidade para esse ajuste, isso se deve ao fato de não haver uma interferência marcante do "pico/ombro" como houve na primeira série de deposição, ocasionando em um pico melhor definido. Aqui, podemos ver a importância da hidrogenação da mistura gasosa durante a deposição, ocasionando em filmes com características mais apreciáveis. Isto é, o hidrogênio diminuiu a intensidade do "pico/ombro" referente às ligações Si-CH₂-Si em todas as amostras. Na Figura 4.22 temos as densidades de ligações Si-C para ambas as séries de amostras depositadas.

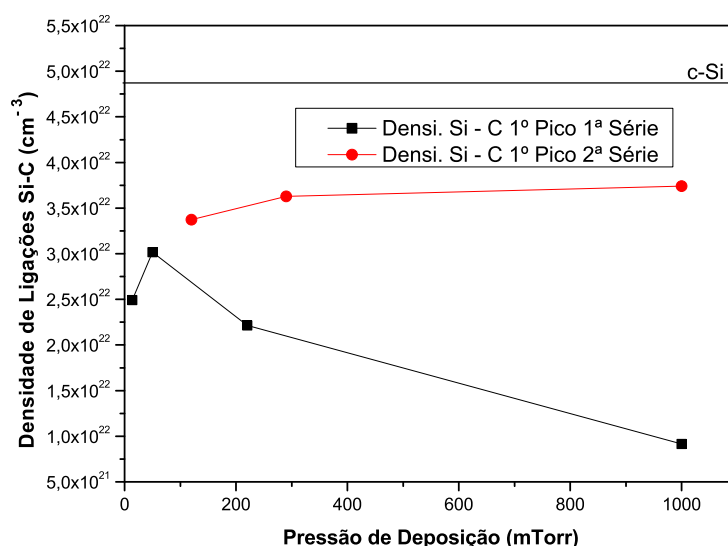


Figura 4.22: Densidade de ligações Si-C para a primeira e segunda série de deposição.

Das análises das densidades de ligações de Si-C para a primeira série, é possível ver que o conteúdo de carbono na fase sólida varia com o aumento da pressão de deposição, passando pela estequiometria na segunda deposição (50mTorr). Essa amostra apresenta a maior concentração de Si-C para a série, e também a menor densidade de modos vibracionais de ligações de: Si-CH₂-Si, Si-CH₃, C-H e C-H₃ para a série em questão (1ª série).

É importante ressaltar que, devido à ausência de uma medida física quantitativa do conteúdo de carbono na fase sólida, neste trabalho consideramos amostra este-

quiométrica aquela que apresenta maior densidade de ligações Si-C, ou seja, a amostra mais similar ao c-SiC para cada série. Para a segunda série, a amostra mais próxima da estequiometria é a amostra referente a sétima deposição (1000mTorr).

A Figura 4.22 mostra que a densidade de ligações obtidas para as amostras da segunda série é sempre mais alta do que as amostra produzidas na primeira série, isto é, a diluição de hidrogênio é importante para obter uma alta densidade de ligações Si-C e conseqüentemente um material mais homogêneo e mais resistente.

A densidade de átomos de silício e carbono no c-SiC é de $4,87 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ nós temos, pelo menos, um erro em torno de 10% na densidade total de ligações Si-C determinado experimentalmente por **FTIR**. Estes dados mostram que a terceira deposição da segunda série, o filme mais estequiométrico para a série hidrogenada, apresenta uma densidade de ligações Si-C de 80% do valor esperado para o c-SiC (Figura 4.22). Para obter esse percentual, nós utilizamos a constante de proporcionalidade igual à $A_{si-C} = 2,13 \times 10^{22} \text{cm}^{-2}$ [65].

Também é possível identificar, claramente, a elevação do conteúdo de carbono com o aumento da pressão de deposição para a segunda série, isso porque a área do pico (ou densidade de ligações) de Si-C aumenta ligeiramente (como mostrado na Figura 4.22), juntamente com a densidade de Si-CH₃ (Figura 4.20).

Este fato experimental não seria verdadeiro se o conteúdo de carbono diminuísse com a pressão de deposição. Esta conclusão é também confirmada pelo decréscimo simultâneo no número total de átomos de H₂ ligados a silício (que é a redução do conteúdo de silício no filme) para ambas as séries, com o aumento da pressão de deposição, como mostramos na Figura 4.19, e também pelo respectivo aumento da posição do pico stretching Si-C de 776 para 798 cm^{-1} para a primeira série (Figura 4.17). Ambos comportamentos são característicos de sistemas aumentando o conteúdo de carbono. A posição do pico de Si-C para a segunda série, Figura 4.18, não teve mudanças significativa, indicando que o conteúdo de carbono das amostras não deve estar variando muito.

Estes resultados experimentais estão de acordo com nosso conhecimento prévio

sobre o processo de deposição, devido ao fato de que o aumento da pressão de deposição aumenta o tempo de permanência dos gases no interior da câmara do reator, acentuando reações entre silano, radicais e moléculas de metano, o que favorece a incorporação de carbono na fase sólida dentro do regime de baixa densidade de potência.

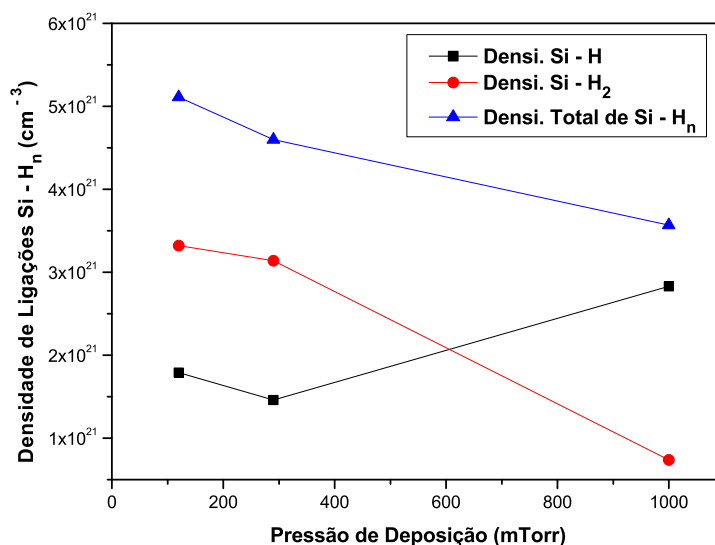


Figura 4.23: Densidade de ligações para o pico deconvolvido Si-H_n (2^a série)

Na Figura 4.23 temos a densidade de ligações Si-H e Si-H₂ para as amostras da segunda série de deposição, podemos ver uma diminuição na densidade de ligações desses modos vibracionais com o aumento da pressão, tendo um mínimo em 1000mTorr, justamente na pressão de deposição que obtemos a amostra, aparentemente, mais estequiométrica para a segunda série. O que mostra o efeito desejável da pressão de deposição na série hidrogenada.

De um modo geral, as Figuras 4.19 e 4.23 mostram a influência da pressão de deposição sobre as densidades de ligações de Si-H e Si-H₂ na fase sólida. O aumento da pressão de deposição reduz o número de Si-H₂ e aumenta o número de ligações de Si-H na fase sólida para as duas séries. Isso é importante, porque essas ligações são também descritas como responsáveis por descontinuidades no material[58][63].

Além disso, pode-se ver que a densidade total de H ligado a Si, decresce continuamente com o aumento da pressão.

Uma outra informação tomada da Figura 4.23 é que a diluição da mistura gasosa com hidrogênio acentua a densidade de modos vibracionais de Si-H₂ na fase sólida para baixa pressão, isto é, a principal quantidade de hidrogênio ligado a silício é ligado como Si-H₂. Entretanto, o mesmo gráfico (Figura 4.23) também mostra que esta proporção pode ser completamente mudada aumentando-se a pressão de deposição.

As mudanças nos espectros de **FTIR** da segunda série são menos evidentes, devido à diluição de hidrogênio e a pequena variação relativa da pressão entre as amostras depositadas, ou seja: somente 8× (120-1000mTorr) para a segunda série, e 71× (14-1000mTorr) para a primeira série. Veja que, para a primeira série, as mudanças entre os espectros de **FTIR** das amostras 1 e 3 (variação relativa de pressão de 14×) é menos evidente, assim como para a segunda série.

Comparando a densidade total de hidrogênio ligado a átomos de silício para ambas as séries, mostrados nas Figuras 4.19 e 4.23, percebe-se que a densidade total de hidrogênio ligado ao silício é diretamente governada pela pressão de deposição, e quase independente da diluição de hidrogênio ou conteúdo de carbono. Todavia, a densidade de hidrogênio ligado a silício é menor nas amostras diluídas, se compararmos amostras diluídas e não-diluídas com o mesmo conteúdo de carbono.

A Figura 4.24 ilustra o gráfico da densidade total de ligações de Si-H_n nas duas séries de deposição, e nesse gráfico fica evidenciado a diminuição, na somatória total desse modo vibracional, com o aumento da pressão de deposição para a série hydrogenada e não-hydrogenada.

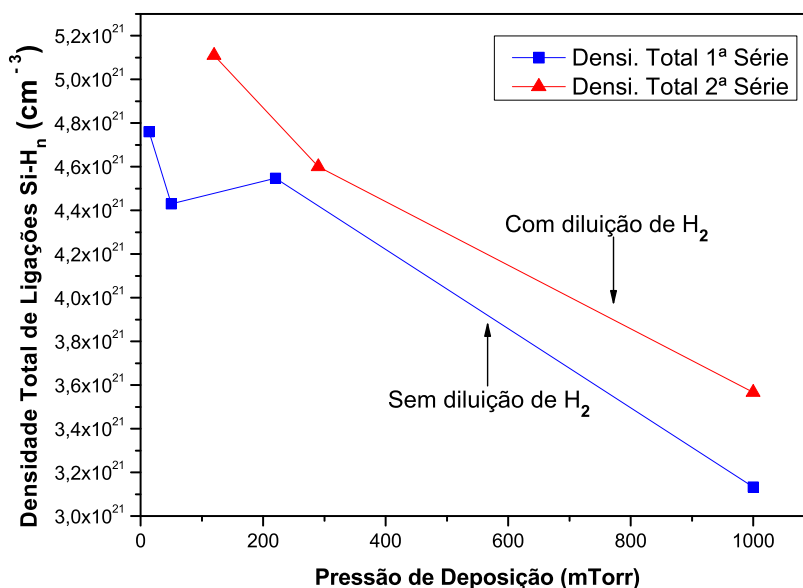
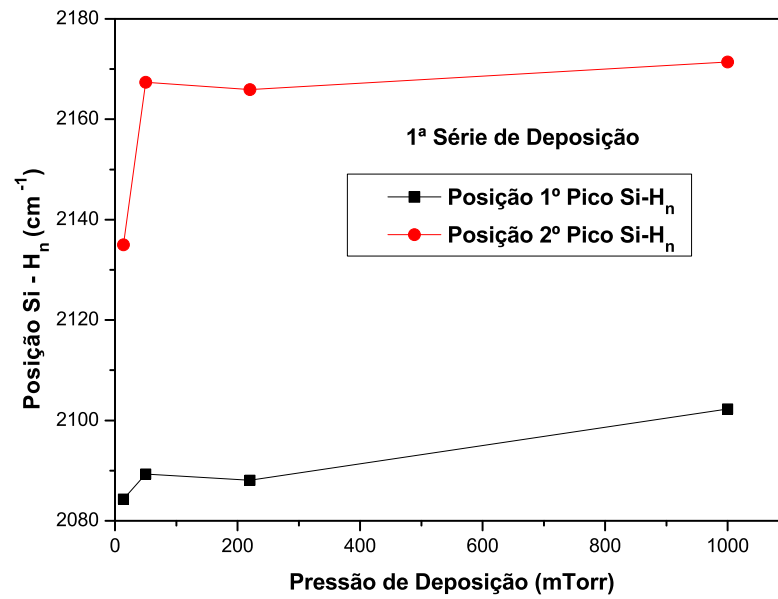
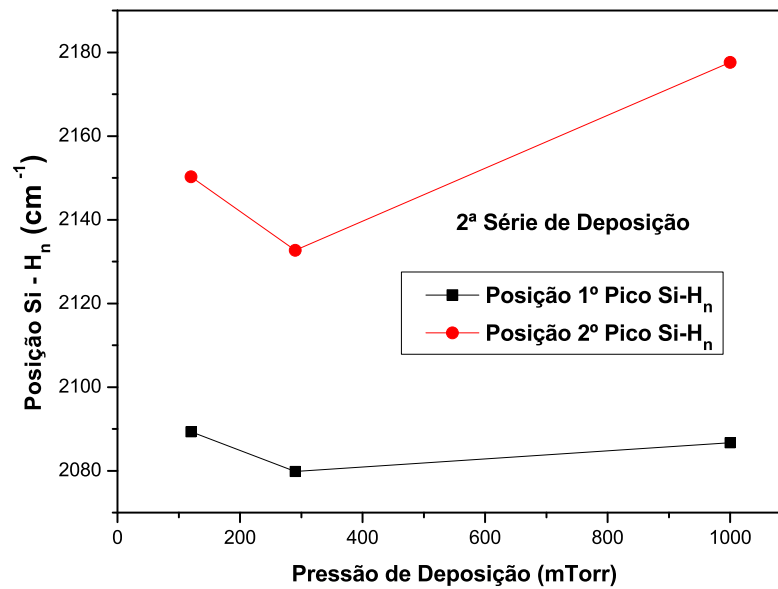


Figura 4.24: Densidade total de ligações Si-H_n referente a primeira e segunda série de deposição

É de nosso conhecimento que picos no infravermelho relacionados às ligações Si-H aparece em 2000cm^{-1} em $a - Si : H$, entretanto, átomos de carbono ($n=1, 2, 3$) ligados a átomos de Si do modo vibracional de Si-H, como $(C_n, Si_{3-n})\text{-Si-H}$, desloca a frequência característica do modo vibracional para um número de ondas[64]. A presença de picos de Si-H acima de 2080cm^{-1} mostra que átomos de silício incorporados nos filmes estão ligados a, pelo menos, um átomo de carbono. Isso é uma consequência do regime de "plasma faminto por silana", em que os radicais de silana quebrados pela radiofrequência encontra uma grande quantidade de moléculas de metano disponível na fase gasosa, reagindo preferencialmente com ela antes de serem incorporados no filme, e consequentemente acentuando a densidade de ligações Si-C na fase sólida.

Figura 4.25: Posição dos picos de Si-H_n - Série não-hidrogenada.Figura 4.26: Posição dos picos de Si-H_n - Série hidrogenada.

Os gráficos das Figuras 4.25 e 4.26 mostram os resultados do efeito da pressão de deposição sobre a posição dos picos referentes aos modos vibracionais de Si-H_n. Vemos que para a série diluída, há uma rápida variação na posição desse modo vibracional quando a deposição ocorre em pressões mais elevadas. Na primeira série (sem diluição de hidrogênio) a inclinação da curva não é tão aparente como na série hydrogenada.

Os resultados experimentais mostram, também, que uma pressão muito alta pode ser prejudicial as propriedades químicas e estruturais das amostras depositadas, pelo menos para as amostras não- hydrogenadas.

Para ilustrar o que foi dito, apresentamos o gráfico da Figura 4.27 que mostra o número total de átomos de hidrogênio ligado a silício ([H]_{Si}), dividido pelo número total de átomos de carbono ligado a silício ([C]_{Si}), como uma função da pressão de deposição para as duas séries ($R = \frac{[H]_{Si}}{[C]_{Si}}$). Feito isso, obtemos o gráfico da Figura 4.27.

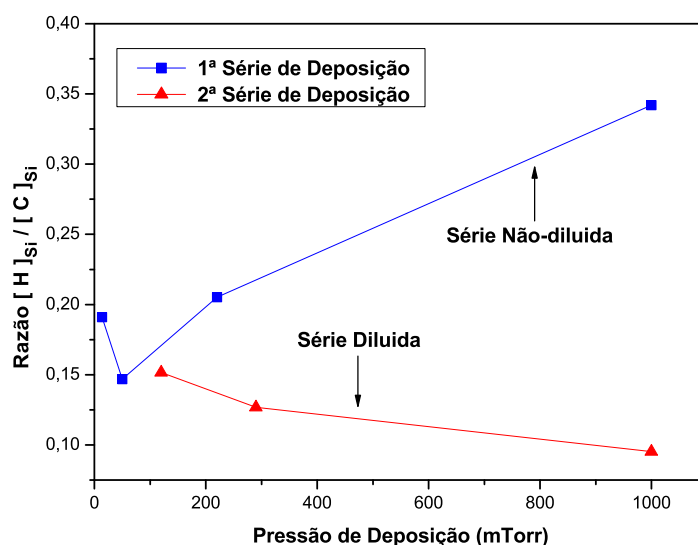


Figura 4.27: Número total de átomos de hidrogênio ligado a silício, normalizado pelo número de átomos de carbono ligado a silício, como função da pressão de deposição para as duas séries.

Podemos ver que a razão $[H]_{Si}/[C]_{Si}$ para a segunda série (diluída), é sempre

menor do que a primeira série (não-diluída). Além disso, a razão aumenta até 0,35 para a primeira série, uma clara evidência de um material estruturalmente pobre e menos homogêneo, obtido, neste caso, com uma alta pressão de deposição. Isto fica claro na Figura 4.12, devido ao intenso pico de Si-CH₂-Si obtido na quarta deposição (1000mTorr) da primeira série.

Plotamos também o gráfico da razão da densidade de ligações dos modos vibracionais de CH_n pelos de Si-C. Fizemos $[H]_C/[C]_{Si}$ vs. pressão de deposição

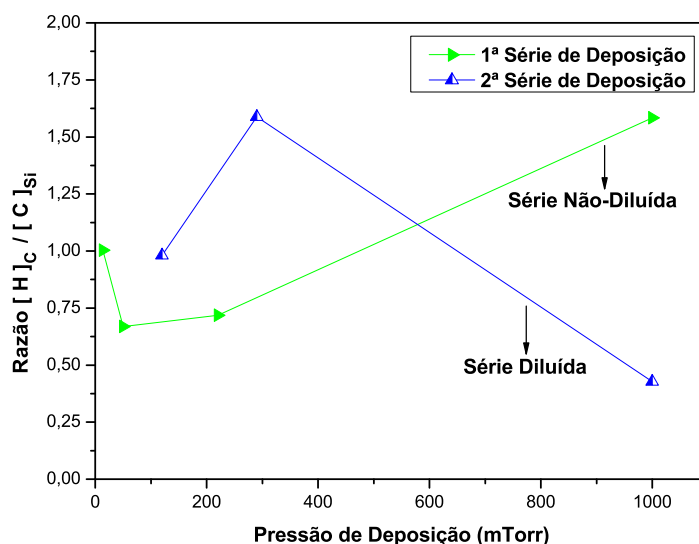


Figura 4.28: Número total de átomos de hidrogênio ligado a carbono, normalizado pelo número de átomos de carbono ligado a silício, como função da pressão de deposição para as duas séries.

Para obtermos o gráfico da Figura 4.28, fizemos uso da relação $R = \frac{[H]_C}{[C]_{Si}}$, que nos dá a densidade dos modos vibracionais. Usamos o valor médio de três constantes de proporcionalidade relacionados ao modo vibracional do tipo stretching do CH_n ($n=1, 2, 3$). Os valores da constante de proporcionalidade (A_{C-H_n}) utilizados foram: $3,85 \times 10^{21}$, $3,85 \times 10^{20}$ e $3,65 \times 10^{20}$ (Tabela 4.4). Analisando o gráfico da Figura 4.28, podemos ver um comportamento análogo ao da Figura 4.27, ou seja, um aumento na razão $[H]_C/[C]_{Si}$ de até 1,58 para a série não-diluída, o que vem a confirmar um material de

menor qualidade quando depositado em pressões elevadas.

Para a série depositada com diluição em hidrogênio notamos que razão $[H]_C/[C]_{Si}$ decresce com o aumento da pressão de deposição, isto é, um aumento na densidade das ligações Si-C em relação aos outros modos vibracionais presentes na amostra. Esse resultado esta de acordo com a quase estequiometria da amostra 7, depositada com pressão de 1000mTorr (maior pressão de deposição neste trabalho) para a série hidrogenada.

Note que a quantidade de hidrogênio ligada a silício e carbono por átomos de carbono, $[H]_{Si}/[C]_{Si}$ e $[H]_C/[C]_{Si}$, diminuem com o aumento da pressão, pelo menos para a série com diluição em hidrogênio. A densidade de ligações Si-C também é maior para esta série.

Aparentemente, pelo menos no caso das amostras depositadas com diluição em hidrogênio, a utilização de uma maior pressão de deposição pode ser interessante para as propriedades químicas, morfológicas e estruturais dos filmes.

Em última análise, podemos comparar os espectros de **FTIR** (Figuras 4.12 e 4.20), e observar o efeito da diluição do hidrogênio sobre as propriedades químicas e estruturais dos filmes. Amostras confeccionadas com diluição de hidrogênio apresentam baixa densidade dos modos vibracionais de: Si-CH₂-Si, Si-CH₃, C-H e C-H₃, exemplificando assim a importância da diluição do hidrogênio para a estrutura e homogeneidade dos filmes, prevenindo uma alta incorporação dos modos vibracionais de ligações C-H_n.

5

Conclusões

Das análises dos resultados obtidos, podemos comprovar, experimentalmente, que a pressão de deposição foi capaz de mudar, de uma forma significativa, o número de ligações Si-C, Si-CH₂-Si, Si-CH₃ e CH_n. Ela também influenciou em outras propriedades, químicas e estruturais dos filmes, conforme vimos no capítulo 4. Após esse estudo, ficou claro que a menor pressão de deposição possível, para o nosso sistema, nem sempre é a melhor condição a ser escolhida.

Os resultados experimentais mostram que pressões muito elevadas podem ser prejudiciais para as propriedades estruturais e químicas do material confeccionado, pelo menos para as amostras não-hidrogenadas, devido ao aumento simultâneo da densidade de ligações de Si-CH₂-Si, Si-CH₃ e CH_n (Figura 4.12) que, juntamente com uma forte redução na intensidade do pico referente ao modo vibracional do Si-C, aponta para fortes evidências de um material estruturalmente pobre (baixa densidade de ligações fortes) e menos homogêneo.

Considerando a presença (ou ausência) de modos vibracionais relacionados com configurações atômicas comumente aceitas como prejudiciais para as propriedades químicas e estruturais dos filmes, os melhores resultados encontrados neste trabalho foram obtidas pelas deposições realizadas no intervalo de 10-100mTorr (isso para as condições adotadas neste trabalho).

Um outro ponto importante a ser abordado, é a diluição do hidrogênio na mistura gasosa durante o processo de deposição dos filmes. A diluição do hidrogênio foi importante para evitar alguns dos efeitos "nocivos", causados pela pressão de deposição nas propriedades estruturais dos filmes. Podemos ver isso ao compararmos os espectros de

FTIR, da primeira com a segunda série de deposição. Na série hydrogenada, as ligações indesejadas (ou fracas) apresenta uma diminuição, em sua quantidade, em relação a série não-hydrogenada.

As melhores amostras que obtivemos neste trabalho, foram: amostra 2 (2^a deposição - primeira série - sem diluição de hidrogênio) e a amostra 7 (7^a deposição - segunda série - com diluição de hidrogênio). Essas duas amostras, dentro de suas respectivas séries, foram as que obtiveram as maiores densidades de ligações Si-C (ligações fortes), e ao mesmo tempo menores quantidades de ligações fracas. Para a amostra 7 (hydrogenada), além de obter a maior densidade de ligações Si-C entre todas as deposições (das séries não-hydrogenada e hydrogenada), obteve também um stress quase nulo, obtendo uma estrutura química e mecânica apreciável. Esses dados experimentais, mostram que a maior pressão de deposição escolhida para este trabalho, 1000mTorr, juntamente com a diluição de hidrogênio e os demais parâmetros de deposição (Potência, Fluxo etc.), nos proporcionaram uma amostra de ótima qualidade, do ponto de vista físico e químico.

Neste trabalho, obtivemos para a amostra, que aparenta ser, estequiométrica (com diluição de H₂), uma densidade de ligações de Si-C com cerca de 80% do total da densidade de ligações Si-C do carbeta de silício cristalino. Para melhorar esse número, é necessário diminuir a densidade dos modos vibracionais do C-H_n na fase sólida durante o processo de crescimento dos filmes. Para atingir este objetivo, sugerimos a utilização de uma mistura gasosa mais adequada de silano e metano, juntamente com a diluição em hidrogênio e a escolha de uma pressão de deposição adequada.

Referências

- [1] J. Bullot e M. P. Schmidt, Phys. Stat. Sol. (b) 143, 345(1987).
- [2] D. A. Anderson e W. E. Spear, Philos. Mag. B 35, 1 (1977).
- [3] Prado, Rogério Junqueira. Tese de Doutorado. USP - São Paulo/SP (2001)
- [4] Bottechia, João Paulo. Dissertação de Mestrado. USP - São Paulo/SP (1996)
- [5] Berzelius, J. J., Ann. Phys. , Lpz., Vol. 1, 1824, p. 169.
- [6] Round, H. J., Electrical World, Vol. 19, 1907, p. 309.
- [7] Lely, J. A., Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft e. V, Vol. 32, 1955, p. 229.
- [8] A. Lloyd Spetz, L. Unéus, H. Svenningstorp, P. Tobias, L. -G. Ekedahl, O. Larsson, A. Göras, S. Savage, C. Harris, P. Mårtensson, R. Wigren, P. Salomonsson, B. Häggendahl, P. Ljung, M. Mattsson, I. Lundström. SiC Based Field Effect Gas Sensors for Industrial Applications, Phys. Stat. Sol. (a) 185, No. 1, 15-25 (2001).
- [9] Alvarado, Ary Adilson Morales. Dissertação de Mestrado. USP - São Paulo/SP (2009)
- [10] Yu, P. Y. and Cardona, M. - Fundamental of Semiconductors. *Physics and Materials Properties* - Third Edition.

-
- [11] Valadares, E. de C. Chaves, A. Alves, E. G. - Aplicações da Física Quântica: do Transistor à Nano Tecnologia - Sociedade Brasileira de Física.
- [12] Resende, S. M. - Materiais e Dispositivos eletrônicos.
- [13] Chuang, S. L. Physics of Optoelectronic Devices.
- [14] Sze, S. M and NG, Kwok K. - Physics of Semiconductor Devices. Third Edition.
- [15] Cohen, M. H. and Fritzsche, H. and Ovshinsky, S. R. (1969). Phys. Rev. 22, 1065.
- [16] Mott, N. F. and Davis, E. A. (1968). Phil. Mag. 17, 1269
- [17] L.J. Chen, S.L. Cheng, C.H. Yu, P.Y. Su, H.H. Lin, and K.S. Chi Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan, Republic of China Structural Evolution in Amorphous Silicon and Germanium Thin Films.
- [18] Elliott, S. R. - Physics of Amorphous Materials - Second Edition.
- [19] Spear, W. E., Le Comber, P.G. (1975) Substitutional Doping of Amorphous Silicon: Solid State Comm., 17, 1193-1196.
- [20] Zachariasen, N. H. (1932). J. Am. Chem. Soc. 31, 1164.
- [21] Prado, Rojério Junqueira. Dissertação de Mestrado. USP - São Paulo/SP (1997)
- [22] Grundmann, M. The Physics of Semiconductors - An Introduction Including Devices and Nanophysics.
- [23] *Amorphous Semiconductors*, M. H. Brodsky ed., Topics in Applied Physics, Vol. 36.
- [24] C. C. Tsai, G. B. Anderson and R. Thompson, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 192, 475.
- [25] M. L. de Oliveira, S. S. Camargo Jr *et al.*, J. Appl. Phys. 71 (3), 1531 (1992).

- [26] N. F. Mott, *Adv Phys*, Vol. 16, 1976, p. 49.
- [27] Elshabini, Aicha e Barlow, Fred D. *Thin Film Technology Handbook*
- [28] S. G. Bishop, U. Strom, and P. C. Taylor, *Phys Rev*, Vol. B 15, 1977, p. 2278.
- [29] A. Madan, in *Silicon Processing for photovoltaics I*, C. P. Khattak and K. V. Ravi, (eds.), North - Holland, Amsterdam, 1985, pp.
- [30] J. Tauc, R. Grigorovici e A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* 15, 627 (1996).
- [31] I. Solomon, M. P. Schimidt and H. Tran-Quoc, *Phys. Rev. B* 38, 9895 (1988).
- [32] Cohen, M. H. - *J. Non-Cryst. Solids* 4, 391 (1970).
- [33] V. Mastelaro, A. M. Flank, M. C. A. Fantini, D. R. S. Bittencourt, M. N. P. Carreño, I. Pereyra. On the structural properties of $a - Si_{1-x}C_x : H$ thin films, *J. Appl. Phys.* 79 (3), 1324, (1996).
- [34] I. Pereyra, M. N. P. Carreño. Wide gap $a - Si_{1-x}C_x : H$ thin films obtained under silane starving plasma deposition conditions, *Journal of Non-Crystalline Solids* 201, 110- 118, (1996).
- [35] I. Pereyra, M. N. P. Carreño, M. H. Tabacniks, R. J. Prado, M. C. A. Fantini. The influence of *starving plasma* regime on carbon content and bonds in $a - Si_{1-x}C_x : H$ thin films, *Journal of Applied Physics*, Vol. 4, No. 5, 2371, (1998).
- [36] Lijun Tong, Mehran Mehregany, William C. Tang. Amorphous Silicon Carbide Films by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, *Proceedings "An Investigation of Micro Structures, Sensors, Actuators, Machines and Systems"*, IEEE, 242-247, (1993).
- [37] Anthony F. Flannery, Nicholas J. Mourlas, Christopher W. Storment, Stan Tsai, Samantha H. Tan, John Heck, Dave Monk, Thomas Kim, Bishnu Gogoi, Gregory T. A. Kovacs. PECVD silicon carbide as a chemically resistant material for micromachined transducers, *Sensors and Actuators A* 70, (1998), 48-55.

- [38] O. K. Porada, V. I. Ivashchenko, L. A. Ivashchenko, G. V. Rusakov, S. N. Dub, A. I. Stegnij. a-SiC:H films as perspective wear-resistant coatings, *Surface and Coatings Technology* 180-181, (2004), 122-126.
- [39] Yoshihisa Tawada, Masataka Kondo, Hiroaki Okamoto, Yoshihiro Hamakawa. Hydrogenated amorphous silicon carbide as a window material for high efficiency a-Si solar cells, *Solar Energy Materials* 6, 299-315, (1982).
- [40] G. de Cesare, F. Irrera, F. Palma, M. Tucci, E. Jannitti, G. Naletto, P. Nicolosi. Amorphous silicon/silicon carbide photodiodes with excellent sensitivity and selectivity in the vacuum ultraviolet spectrum, *Appl. Phys. Lett.* 67 (3), 335, (1995).
- [41] M. M. Rahman, C. Y. Yang, D. Sugiarto, A. S. Byrne, M. Ju, K. Tran, K. H. Lui, T. Asano, W. F. Stickle. Properties and device applications of hydrogenated amorphous silicon carbide films, *J. Appl. Phys.* 67 (11), 7065, (1990).
- [42] Jyh-Wong Hong, Nerng-Fu Shin, Tean-Sen Jen, Sui-Liang Ning, Chun-Yen Chang. Graded-Gap a-SiC:H p-i-n Thin Film Light-Emitting Diodes, *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 13, No. 7, 375, (1992).
- [43] K. C. Chang, Chun-Yen Chang Y. K. Fang, S. C. Jwo. The Amorphous Si/SiC Heterojunction Color-Sensitive Phototransistor, *IEEE Electron Device Letters*, Vol. EDL-8, No. 2, 64, (1987).
- [44] Hiro Munekata, Shigetaka Murasato, Hiroshi Kukimoto. White photoluminescence of amorphous silicon-carbon alloy prepared by glow-discharge decomposition of tetramethylsilane, *Appl. Phys. Lett.* 37 (6), 536, (1980).
- [45] Kern, W., e Schnable, G.L., *IEEE Trans. Electron Devices* ED-26, pag. 647,1979.
- [46] Acesso em: 29 de Novembro de 2009.
<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>
- [47] Granneman, E. H. A., *J. Vac. Sci. Technoi. B*, vol. 12, pag. 2741, 1994.

-
- [48] Tsu, D.V., Lucovsky, G., Mannini, M. (1986). *Phys. Rev.* B33, 7064.
- [49] Watanabe, T., Tanaka, M., Azuma, K., Nakatami, M., Sonobe, T. and Shimada, T. (1987). *J. J. Appl. Phys.* 26, 1215.
- [50] Marc J. Madou. *Fundamentals of Microfabrication*, Second Edition, CRC Press, (2002).
- [51] O. A. Weinreich e A. Ribner, *J. Electrochem. Soc.* 115, 1090 (1968)
- [52] Moutinho, A. M. C., Silva, M. E. F. e Cunha, M. A. *Técologia de Vácuo - Universidade Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia.*
- [53] Nicolet *Analyt. Instrum. Bull.*, P/N 269-721902 (1985).
- [54] Ohring, Milton - *The Materials Science of Thin Films - Stevens Institute of Technology Department of Materials Science and Engineering Hoboken, New Jersey.*
- [55] Stoney, G. G. *The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 82, p. 172-175, 1909.
- [56] Gustavo Pamplona Rehder - *Dissertação*
- [57] W. B. Jackson, S. M. Kelso, C. C. Tsai, and S. J. OH, *Phys. Rev. B* 31, 5187 (1985).
- [58] D.L. Williamson, A.H. Mahan et al., *Appl. Phys. Letters* 55, 783 (1989).
- [59] I. Pereyra, M.N.P. Carreño et al., *J. Appl. Phys.* 84(5), 2371 (1998).
- [60] R.J. Prado, D.R.S. Bittencourt, M.H. Tabacniks et al., *J. Appl. Crystallogr.* 30, 659 (1997).
- [61] A. Klumpp, U. Schaber et al., *Sensors and Actuators A* 41, 310 (1994).
- [62] L.J. Jiang, X. Chen et al., *Thin Solid Films* 352, 97 (1999).

-
- [63] R. J. Prado, M.C.A. Fantini, I. Pereyra et al., *J. Appl. Cryst.* 34 465 (2001).
- [64] E. Gat, M.A.El Khakani, M. Chaker et all, *J. Mater. Res.* 7, 2478 (1992).
- [65] D. K. Basa and F. W. Smith, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 162, 439 (1990).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)