



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

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

---

JONES WILLIAN SOARES DE QUEIRÓZ

CUIABÁ-MT

2010

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO  
INSTITUTO FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

PROPRIEDADES QUÍMICAS E ESTRUTURAIS DE FILMES FINOS  
DE a – Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> : H DEPOSITADOS POR PECVD

---

Jones Willian Soares de Queiróz

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: Prof. Dr. Rogério Junqueira Prado

CUIABÁ-MT

2010

DIGITE A DEDICATÓRIA AQUI.

PÁGINA RESERVADA PARA EXERCITAR SUA CRIATIVIDADE

PÁGINA RESERVADA PARA EXERCITAR SUA CRIATIVIDADE

## Agradecimentos

Agradeço a DEUS pela vida plena que Ele tem me proporcionado, pelo desejo de aprender, pelos acertos e erros, pelo amor às pessoas e ao trabalho.

Agradeço a minha família pela ajuda, compreensão, pela paciência e pelo carinho dispensado à minha pessoa.

À Raquel, pelo incentivo, apoio, carinho, alegria e principalmente por sua compreensão.

Ao *Mestre Evandro França* e Rafael Pazim, pela ajuda nos laboratórios, pelas discussões do trabalho e principalmente pela amizade.

Ao professor Dr. Rogério Junqueira Prado, pela orientação, oportunidade, aprendizado e principalmente pela confiança depositada.

À professora Dra. Inês Pereyra, pela colaboração dada ao trabalho, e pelo suporte dado nas duas viagens que fiz à USP/SP.

Aos professores Alberto Sebastião de Arruda, Jorge Luiz Brito de Faria (Hulk), Ricardo Rodrigues de França Bento, Edson Ferreira Chagas, Teldo Anderson da Silva Pereira e Romildo Jerônimo Ramos, pela contribuição dada em minha formação, muito obrigado a todos.

Aos amigos do mestrado, Wesley, Lucas, Vinicius, Leodécio, Pamela, Alexandra,

Clarice, Gustavo (Guga), Ademar e Tiago, que fizeram com que este período se tornasse menos difíceis.

Ao amigo Fábio Dias Lopes que, na caminhada, sabiamente optou por cuidar da saúde.

Ao amigo Roney Carlos da Silva pelo incentivo, apoio e amizade.

À Dulce, secretária do programa de Pós-Graduação em Física, do Instituto de Física da UFMT. Sempre se preocupando com nosso bem estar. Obrigado pela amizade.

Ao Hudson de Almeida Queiroz, por ter estado sempre a disposição e pelo auxílio nas medidas de UV- Vis.

Ao Marcus Vinícius Pelegrini, pela ajuda e colaboração no LME/EPUSP.

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.

0,6cm Ao pessoal técnico do Laboratório de Microeletrônica (LME) Tereza, Rita, e João, pelo apoio no processamento das lâminas.

À Marcel Dupret Lopes Barbosa e Marcos Rodrigues Antonio pela orientação e medidas de RBS.

À agência de fomento CAPES pelo apoio financeiro.

## Resumo

Este trabalho reporta estudos sobre a ordem química e estrutural de filmes finos de carbeto de silício amorfo hidrogenado ( $\mathbf{a} - \mathbf{Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$ ) depositados por PECVD nas condições de plasma faminto por silano, utilizando uma mistura gasosa de metano, silano e hidrogênio. Para a realização deste trabalho realizamos sete deposições, todas com adição de hidrogênio na câmara de deposição e com temperaturas fixas de 300°C, divididas em quatro séries. O objetivo foi obter filmes com características semelhantes às do carbeto de silício cristalino, diminuindo a densidade de ligações fracas (C-H e Si-H) e aumentando a densidade de ligações Si-C. Foram analisadas e correlacionadas as propriedades ópticas, morfológicas e composicionais de filmes depositados em diferentes condições de deposição como, fluxo de silano, fluxo de metano, potência de rf e pressão de deposição. Os resultados não apenas confirmaram dados anteriores obtidos em filmes de ( $\mathbf{a} - \mathbf{Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$ ) similares, mas possibilitaram uma melhor compreensão das características deste material em função das condições de deposição. Conseguiu-se, com a utilização de baixo fluxo de silano (0,9 sccm) e alta pressão (1000 mtorr) durante o processo de deposição, a obtenção de um filme estequiométrico com densidade de ligações Si-C comparável à do carbeto de silício cristalino.

## Abstract

This work reports studies on the chemical and structural order of amorphous hydrogenated silicon carbide ( $\mathbf{a-Si_{1-x}C_x:H}$ ) thin films deposited by PECVD at the silane starving plasma conditions, using a gaseous mixture of silane, methane and hydrogen. To accomplish this we developed seven depositions, all with the addition of hydrogen in the deposition chamber and fixed temperatures of 300 °C, divided into four series. The objective was to obtain an alloy with characteristics similar to those of crystalline silicon carbide, reducing the density of weak bonds (C-H and Si-H) and increasing the density of Si-C. The optical, morphological and compositional properties of films deposited under different silane flow and methane concentration were analyzed and correlated. The results not only confirmed previous data obtained on similar ( $\mathbf{a-Si_{1-x}C_x:H}$ ) films, but improved the comprehension of their characteristics as a function of the deposition conditions. Using low silane flow (0,9 sccm) and high deposition pressure (1000 mtorr), a stoichiometric film with Si-C bond density comparable to that of the crystalline silicon carbide was obtained.

# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução e Objetivos</b>	<b>1</b>
1.1	Introdução . . . . .	1
1.2	Objetivos . . . . .	5
1.3	Organização da Dissertação . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Revisão Teórica</b>	<b>7</b>
2.1	Materiais Semicondutores . . . . .	8
2.1.1	Teoria de Bandas em Cristais . . . . .	9
2.1.2	Níveis de Energia . . . . .	11
2.2	Semicondutores Amorfos . . . . .	12
2.2.1	Estrutura dos Sólidos Amorfos . . . . .	13
2.2.2	Densidade de estados . . . . .	14
2.2.3	Gap Óptico . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Crescimento dos Filmes e o Reator PECVD</b>	<b>16</b>
3.1	Sistema de Funcionamento do Reator PECVD . . . . .	18
3.2	Substratos utilizados e procedimentos de limpeza . . . . .	20
3.3	Amostras produzidas . . . . .	20
<b>4</b>	<b>Métodos e Técnicas Experimentais</b>	<b>22</b>
4.1	Perfilometria . . . . .	22
4.2	Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR) . . . . .	23
4.2.1	Modos Normais de Vibração . . . . .	27

---

4.2.2	Classificação dos Modos Normais de Vibração . . . . .	28
4.2.3	A Deconvolução dos Picos . . . . .	29
4.3	Espectroscopia na Região do Ultra-Violeta e Visível (UV-Visível) . . .	30
4.3.1	Método de Tauc . . . . .	30
4.4	Espectroscopia por Retroespalhamento de Rutherford (RBS) . . . . .	33
<b>5</b>	<b>Resultados Obtidos</b>	<b>37</b>
5.1	Taxa de deposição dos filmes . . . . .	37
5.2	UV-Visível → Determinação Gap óptico . . . . .	40
5.3	Análise das Ligações Químicas . . . . .	44
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>61</b>
	<b>Referências</b>	<b>63</b>

# Lista de Figuras

2.1	Representação bidimensional da sílica: a) cristalina e b) amorfa . . .	7
2.2	Formação de bandas de energia devido a aproximação dos átomos em um sólido [21]. . . . .	10
2.3	(a) Energia potencial (V) de um elétron ao longo do eixo x do cristal mostrado em (b)[21] . . . . .	10
2.4	Formação de bandas de valência e condução. . . . .	11
2.5	Curva de distribuição radial para o silício amorfo (linhas tracejadas) e cristalino (linhas contínuas). . . . .	13
2.6	Densidade de estados de um semicondutor (a) cristalino e (b) amorfo [20]. . . . .	14
3.1	Formação dos filmes. . . . .	17
3.2	Representação esquemática do reator PECVD utilizado para as deposições dos filmes de carbeto de silício amorfo hidrogenado [32]. . . . .	18
4.1	Equipamento Tencor Alpha Step 500, utilizado para determinar as espessuras dos filmes neste trabalho. . . . .	23
4.2	Degrau definido para medir espessura filme [32] . . . . .	23
4.3	Espectro de Absorção na região infravermelho da amostra 0990H100W deste trabalho. . . . .	25

4.4	Diagrama esquemático de um equipamento FTIR, onde destacamos principalmente a fonte de radiação infravermelha ( <i>IR source</i> ), um espelho móvel ( <i>interferometer</i> ), um separador de feixe ( <i>beamsplitter</i> ), o detector, e a amostra ( <i>sample</i> ) [8] . . . . .	26
4.5	Representação de modos normais de vibração [8]. . . . .	28
4.6	Espectrofotômetro UV-Visível do LAMUTA/UFMT utilizado neste trabalho. . . . .	31
4.7	Espectro UV-Visível esquemático. . . . .	31
4.8	Representação esquemática do arranjo experimental de RBS. . . . .	33
4.9	Espectro típico de RBS de uma amostra de $\mathbf{a - Si_{1-x}C_x : H}$ . . . . .	36
5.1	Taxa de deposição 1ª Série . . . . .	39
5.2	Taxa de deposição 3ª Série . . . . .	39
5.3	Extrapolações de $T_{auc}$ para a primeira série de deposição . . . . .	41
5.4	Extrapolação de $T_{auc}$ para a segunda série de deposição. . . . .	42
5.5	Extrapolação de $T_{auc}$ para a terceira série de deposição. . . . .	42
5.6	Extrapolações de $T_{auc}$ para a quarta série de deposição . . . . .	43
5.7	Espectros de infravermelho das séries crescidas neste trabalho. . . . .	45
5.8	Espectros de FTIR da primeira série de deposição . . . . .	47
5.9	Espectro de FT-IR deconvoluído da primeira deposição . . . . .	48
5.10	Posição dos picos Si-C e Si-CH <sub>2</sub> -Si para a primeira série de deposição . . . . .	48
5.11	Densidade de átomos de H ligados a silício $[H]_{Si}$ no filme. . . . .	49
5.12	Densidade de ligação C-H <sub>n</sub> da primeira série de deposição . . . . .	50
5.13	Número total de átomos de hidrogênio ligado a silício, normalizado pelo número de átomos de carbono ligado a silício, como função da variação do fluxo de silana . . . . .	51
5.14	Densidade de ligações para primeira série de deposição . . . . .	52
5.15	Espectros de infravermelho da segunda série de deposição . . . . .	52
5.16	Densidade de ligação C-H <sub>n</sub> da segunda série de deposição . . . . .	53
5.17	Densidade de átomos de H ligados a silício $[H]_{Si}$ para a segunda série. . . . .	54

---

5.18	Posição dos picos Si-C e Si-CH <sub>2</sub> -Si para a segunda série de deposição. . . . .	55
5.19	Espectros de infravermelho da terceira série de deposição. . . . .	55
5.20	Densidade de ligações C-H <sub>n</sub> para a terceira série de deposição. . . . .	56
5.21	Densidade de ligações Si-C para a terceira série de deposição. . . . .	57
5.22	Densidade de átomos de H ligados a silício [H] <sub>Si</sub> no filme na terceira série de deposição. . . . .	58
5.23	Espectro de infravermelho da quarta série de deposição . . . . .	58
5.24	Densidade de ligações Si-C para a quarta série de deposição . . . . .	59
5.25	Densidade de ligação C-H <sub>n</sub> da quarta série de deposição . . . . .	59
5.26	Densidade de átomos de H ligados a silício [H] <sub>Si</sub> para a quarta série de deposição. . . . .	60

# Lista de Tabelas

4.1	Tabela com valores do coeficiente de proporcionalidade ( $A_{j-i}$ ) para ligações Si-H, C-H e Si-C encontrados na literatura. . . . .	29
5.1	Condições de deposição e espessura dos filmes crescidos. . . . .	38
5.2	Composição química dos filmes, resultados em porcentagens, e conteúdo de carbono. . . . .	40
5.3	Modos Vibracionais do $\mathbf{a} - \mathbf{Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$ [6]. . . . .	44
5.4	Área, densidade de ligações Si-C, <i>gap óptico</i> e conteúdo de carbono das amostras analisadas neste trabalho. . . . .	46



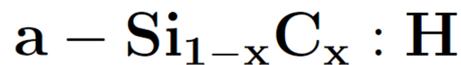
# 1

---

## Introdução e Objetivos

### 1.1 Introdução

A presente dissertação reporta o crescimento de ligas de carbetos de silício amorfo hidrogenado ( $\mathbf{a - Si_{1-x}C_x : H}$ ) pela técnica PECVD e suas caracterizações ópticas, químicas, estruturais e morfológicas, as quais descreveremos mais adiante.



Abaixo o significado de cada termo da sigla:

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

O estudo do carbetos de silício data o ano de 1824 quando o químico Jöns Jacob Berzelius tentava sintetizar diamantes [1] e registra a presença de ligações entre átomos de silício e carbono em seu material. No ano de 1881 já com a invenção do forno de

fundição elétrica para aplicação em compostos de carbono, Edward Goodrich Acheson [2] na intenção de produzir material abrasivo e de corte encontrou uma substância a qual deu o nome de *carborundum* e cuja fórmula era SiC. A invenção teve um grande impacto e muito material foi produzido usando este processo, principalmente para fins de corte e abrasivos. Anos depois, outras propriedades e aplicações do SiC começaram a ser investigadas.

O primeiro *Light Emitting Diode* (LED) feito a partir de SiC data o ano de 1907, quando Henry Joseph Round [3], ao aplicar uma tensão no cristal de SiC, produziu luz de cor amarela. Posteriormente, em 1955, Jan Anthony Lely desenvolveu processos para o crescimento de pequenos cristais de alta qualidade para aplicação em dispositivos semicondutores [4]. A pesquisa a respeito deste tema se intensifica a partir da primeira conferência sobre SiC (*First SiC Conference*), realizada em Boston no ano de 1975.

O primeiro artigo relatando o estudo de ligas de carbono-silício obtidas pelo processo PECVD data de 1968, quando 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.

No entanto, o primeiro trabalho a citar especificamente obtenção do carvão de silício amorfo hidrogenado data de 1977, quando **Anderson e Spear** [5] estudaram as propriedades ópticas e elétricas de várias ligas de **a-Si** depositadas pela técnica de PECVD, entre elas o **a-SiC**.

Atualmente existem diversas técnicas para o crescimento dos filmes de **a-SiC:H** como: CVD (*Chemical Vapor Deposition*), deposição física de vapor assistida por laser (*Laser-Assisted physical Vapor Deposition*), CVD por ressonância ciclotron de elétrons (*Electron Cyclotron Resonance CVD*), deposição por remoção a laser, CVD fotoinduzida, Sputtering [6] entre outras.

A técnica de **Sputtering** permite deposições na atmosfera de argônio ou na presença de gás reativo, uma vez que filmes hidrogenados e não-hidrogenados podem ser obtidos, além de possibilitar o crescimento de filmes monocristalinos e policristalinos

de SiC em altas temperaturas.

A técnica de **CVD** (*Chemical Vapor Deposition*) permite deposições entre 1400 e 2000°C, sendo apropriada para o crescimento de materiais cristalinos, já que nessas temperaturas é inviável a presença de hidrogênio.

A técnica de **PECVD** se tornou a mais conveniente para a deposição de a-SiC:H devido a possibilidade de se depositar filmes amorfos hidrogenados em grandes áreas, com temperaturas abaixo de 400°C a baixo custo de produção e sobre diversos substratos. Além disso, há ainda uma grande versatilidade da técnica quanto as condições de deposição, permitindo a variação de uma série de parâmetros como gases precursores e fluxo, pressão na câmara de deposição, geometria do reator, temperatura de deposição e variação de potência de rf. Esta 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 contenham átomos de silício e 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<sub>2</sub>)[6].

O trabalho desenvolvido por **Spear** e **LeComber** [7], demonstrou a importância da hidrogenação em filmes amorfos, que passiva as ligações incompletas (*dangling bonds*), diminuindo a densidade de estados na banda proibida [8], podem assim diminuir o gap do material e aumentar a mobilidade de portadores, sendo sua presença um fator de distinção entre materiais que podem ou não ser utilizados na fabricação de dispositivos optoeletrônicos.

Atualmente há um interesse tecnológico acerca do  $\mathbf{(a - SiC : H)}$  devido a essas ligas estarem relacionadas a algumas características muitas vezes desejáveis, como alta dureza, resistência às corrosões químicas, alta resistência mecânica, elasticidade, possibilidade de controle do gap óptico, entre outras.

A literatura tem reportado a utilização desse material em recobrimento e proteção de superfícies, devido sua resistência à corrosão e a ataques químicos [9]. Outro relato está associado à dureza desse material, que para o silício cristalino é da ordem de 12 GPa enquanto que para uma liga estequiométrica de  $\mathbf{a - Si_{1-x}C_x : H}$  chega a valores

de 33GPa [10].

Trabalhos anteriores foram desenvolvidos visando uma melhor compreensão e controle das propriedades do  $\mathbf{a} - \mathbf{Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$ , porém as condições de deposição têm se mostrado importantes para a obtenção de filmes com propriedades desejáveis. Em especial, a condição de deposição conhecida como regime de plasma faminto por silano (*silane starving plasma regime*) permite a obtenção de ligas com baixa condutividade elétrica ( $< 10^{-14}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), conteúdo de carbono de até 70% (o conteúdo de carbono é dado pela razão entre o número de átomos de carbono e o número total de átomos de silício e carbono), *gap* óptico de até  $\sim 4\text{eV}$  [11] e tendência a ordem química. Estas condições de deposição aparentemente favorecem a formação de ligações C-C tipo diamante, o que explicaria o aumento do *gap* óptico.

As ligas de,  $\mathbf{a} - \mathbf{Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$ , têm sido utilizadas na fabricação de dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e optoeletromecânicos [12], como células solares com estrutura PIN [13], diodos emissores de luz (LED) [14] e como isolante em transistores de filme finos (TFT) [15]. Para estas aplicações são necessários materiais de baixa condutividade e alto *gap* óptico.

O crescimento de filmes finos de  $\mathbf{a} - \mathbf{Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$  por PECVD, a partir de misturas dos gases silano ( $\text{SiH}_4$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) e hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), dentro do regime plasma faminto por silano, são o objeto de estudo desta dissertação. Durante o processo de produção dos filmes finos variamos alguns parâmetros físicos como potência de rf, fluxo dos gases silano e metano, sempre dentro do regime de *starving plasma*. O fluxo de gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) foi mantido constante (300 sccm) para todas as amostras, visto que ele melhora as propriedades estruturais dos filmes devido ao efeito de corrosão exercido sobre a superfície em crescimento, que elimina as ligações fracas ( $\text{C-H}_n$  e  $\text{Si-H}_n$ ), aumentando a quantidade de ligações mais estáveis ( $\text{Si-Si}$  e  $\text{Si-C}$ ) e também a densidade do material [8].

Para que pudéssemos melhor avaliar o crescimento e características dos filmes neste trabalho, foram depositados quatro séries de  $\mathbf{a} - \mathbf{Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$ , na primeira variou-se o fluxo de silano, na segunda a potência de rf, na terceira o fluxo de metano e na quarta

a pressão na câmara durante o processo de deposição. Todos os demais parâmetros de cada série foram mantidos constantes. No geral, procurou-se analisar a influência desses parâmetros nas propriedades químicas e estruturais dos filmes.

Para a caracterização dos filmes utilizamos diferentes técnicas, como Perfilometria (que nos permite determinar a espessura de cada filme), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (também conhecida como *FT-IR*, e que permite analisar ligações químicas presentes nas amostras), espectrofotometria no visível e ultra-violeta ( ou UV-Vis, que permite determinar o *gap* óptico do material) e a espectroscopia por retroespalhamento de Rutherford (também conhecida por *RBS*, para se determinar as concentrações atômicas de silício e carbono).

## 1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo produzir, estudar e caracterizar propriedades químicas, estruturais e ópticas de carbeto de silício amorfo hidrogenado ( $\mathbf{a-Si_{1-x}C_x:H}$ ) depositado por **PECVD**. Em trabalhos anteriores [16] as condições de deposição têm se mostrado fundamentais para a obtenção de filmes de ( $\mathbf{a-SiC:H}$ ) estequiométricos de alta qualidade, e nossa estratégia foi a de explorar novos limites para as condições de deposição, utilizando baixos fluxos de silano (de até 0,9 sccm), buscando melhorar as propriedades químicas e estruturais dos filmes estequiométricos depositados pela técnica de **PECVD** dentro do regime de *Silane Starving Plasma* (Plasma Faminto por Silano), condição que permite a obtenção de ligas amorfas ricas em carbono ( $\leq 0,75$ ), e também em ligações Si-C.

## 1.3 Organização da Dissertação

Esta dissertação está dividida em 6 capítulos, sendo que no primeiro discorreremos acerca de aspectos introdutórios sobre materiais amorfos e nossa proposta de trabalho, no segundo fizemos uma breve revisão de materiais semicondutores cristalinos e amorfos, para que o leitor se situe sobre o referido assunto e possa conhecer um pouco

---

mais sobre as propriedades que tornam os materiais amorfos interessantes para novos estudos. O terceiro descreve de forma sucinta o processo de obtenção das películas de  $\mathbf{a} - \mathbf{Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$  pela técnica **PECVD** e o funcionamento do reator. No quarto capítulo descrevemos as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização das amostras. Já o quinto capítulo nos traz os resultados obtidos e discussões pertinentes ao trabalho. O sexto e último capítulo permite que o leitor tenha uma visão geral do trabalho, dos resultados e avanços obtidos, bem como de sugestões para sua continuidade.

# 2

## Revisão Teórica

---

Sólidos amorfos têm sido utilizados em nossa vida há mais de 6000. Os primeiros objetos foram esferas de vidro, encontradas no Egito e na Mesopotâmia [17]. A missão Apollo trouxe da Lua materiais ferro-silicosos, ricos em sílica formada há milhões de anos, porém, as investigações científicas desses materiais começaram no século XX, precisamente a 78 anos atrás, quando **Zachariasen(1932)** propôs que a estrutura vítrea do  $\text{SiO}_2$  poderia ser descrita por uma rede aleatória contínua, na qual os tetraedros  $\text{SiO}_4$  juntavam-se nas pontas ligados uns aos outros formando um sólido vítreo [17].

A estrutura dos sólidos amorfos é caracterizada por uma disposição irregular de átomos, em contraste com sólidos cristalinos [18], cuja estrutura apresenta uma disposição periódica dos átomos, e varia com a natureza das ligações entre átomos constituintes. Na Figura 1 temos a representação bidimensional de uma sílica cristalina e amorfa. .

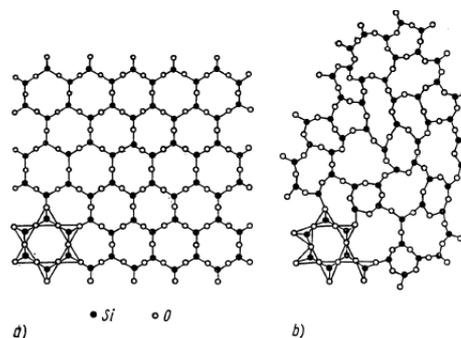


Figura 2.1: Representação bidimensional da sílica: a) cristalina e b) amorfa

A física dos materiais cristalinos está bem consolidada com a introdução da mecânica quântica, principalmente devido ao modelo de Bloch descrever os estados de energia

possíveis para os elétrons e lacunas [19], levando à definição de bandas e gap de energia. Em materiais amorfos não é possível essa descrição tão precisa, entretanto experimentos de difração de elétrons e raios X nesses materiais têm mostrado que nos arredores dos primeiros vizinhos a simetria é muito próxima à dos materiais cristalinos, validando o mesmo teorema para os materiais amorfos, porém, o vetor de onda  $\vec{k}$  deixa de ser um número quântico significativo para descrição desse material, ficando a representatividade das bandas em função da densidade de estados [20].

## 2.1 Materiais Semicondutores

Os materiais podem ser classificados em três grupos principais segundo suas propriedades de condução eletrônica: os *isolantes*, os *semicondutores* e os *metais* [21]. Um material é classificado como semicondutor quando apresenta resistividade elétrica à temperatura ambiente na faixa de  $10^{-2}$  a  $10^9 \Omega.cm$ , que varia acentuadamente com a temperatura. No zero absoluto, quase todos os semicondutores puros são isolantes, possuindo resistividades em torno de  $10^{14} \Omega.cm$ , e igualando-se à resistividade dos materiais isolantes [22], já o metal puro pode ter uma condutividade elétrica de menos de  $10^{-10} \Omega.cm$  a temperatura de 1K.

O primeiro a observar o que se chamaria mais tarde de semicondutor foi M. Faraday em 1833, quando percebeu que a resistividade elétrica do sulfato de prata decrescia com o aumento da temperatura, diferenciando seu comportamento dos metais. Em 1873, W. Smith observou outra importante propriedade dos semicondutores, o fenômeno conhecido como fotocondutividade, o qual consiste na redução da resistividade elétrica do material sob influência da luz [23]. Porém, a partir da década 1950 – 59, com a melhoria dos processos de síntese, foi possível a obtenção de cristais puros e perfeitos, e se intensificaram as pesquisas buscando a compreensão dos fenômenos elétricos inerentes aos semicondutores. Nesta época a mecânica quântica já estava consolidada, e sua aplicação possibilitava descrever a estrutura eletrônica dos sólidos [24]. Atualmente, os semicondutores são classificados como semicondutores *intrínsecos* ou semicondutores *extrínsecos*. Os semicondutores *intrínsecos* são aqueles em sua forma mais pura, ou

seja, aqueles nos quais a concentração de portadores de carga positiva é igual à concentração de portadores de carga negativa, apresentando baixa condutividade, fato esse que o torna pouco utilizado em dispositivos eletrônicos.

A condutividade dos semicondutores também pode ser alterada com a presença de impurezas, ou seja, com a adição de átomos diferentes dos que compõem o semicondutor intrínseco. O processo de adicionar impurezas num semicondutor é conhecido como dopagem, e os semicondutores dopados são chamados de semicondutores *extrínsecos*. É esta propriedade que possibilita a fabricação de uma grande variedade de dispositivos eletrônicos a partir do mesmo material semicondutor [21]. O silício e o germânio são chamados comumente de semicondutores tipo diamante por apresentarem uma estrutura atômica semelhante à do diamante, e usualmente são os mais empregados nos dispositivos eletrônicos. Entre os vários dispositivos semicondutores estão os transistores, comutadores, diodos, células voltaicas e detectores [21].

### 2.1.1 Teoria de Bandas em Cristais

Um elétron num átomo isolado tem estados quânticos estacionários caracterizados por níveis de energia. Já para átomos distribuídos numa rede isso se torna mais complexo [21], pois elétrons de cada átomo estão sujeitos a interação com seus vizinhos. Assim, ao trazermos um átomo isolado para próximo de outro, os níveis de energia de cada um são perturbados pela presença dos demais, e se esse número for grande teremos um grande número de níveis próximos uns dos outros, formando uma banda quase contínua representada na Figura 2.2.

O cálculo quântico dos estados eletrônicos e das energias num sólido é bastante complexo, e são feitas algumas aproximações, como a suposição de que os núcleos dos átomos estejam fixos, e o problema como sendo de um só elétron, de tal forma que todos os outros elétrons são considerados parte integrante dos íons que criam o potencial periódico [21] representado na Figura 2.3.

O potencial periódico ao qual o elétron está submetido leva às soluções das equações de Schroedinger cujas energias formam bandas. Nos materiais cristalinos a função de

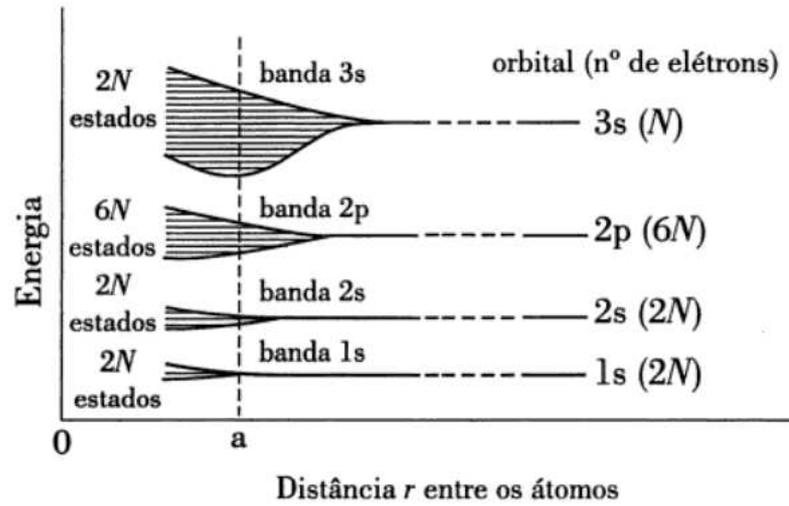


Figura 2.2: Formação de bandas de energia devido a aproximação dos átomos em um sólido [21].

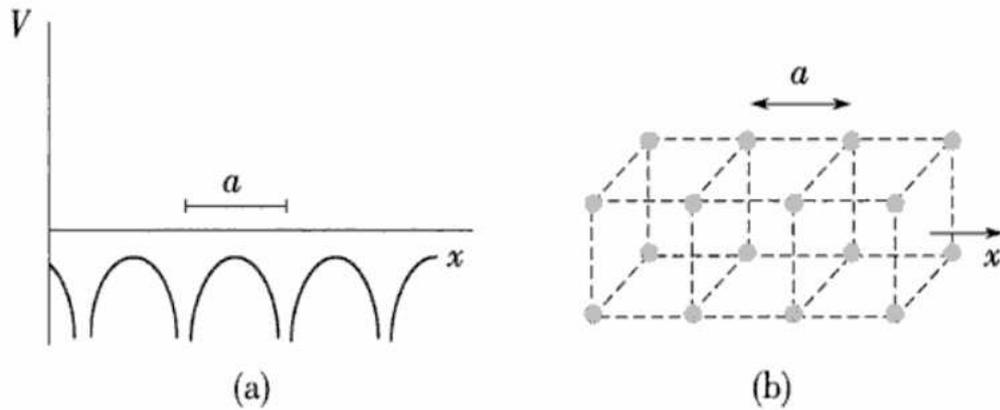


Figura 2.3: (a) Energia potencial ( $V$ ) de um elétron ao longo do eixo  $x$  do cristal mostrado em (b)[21]

onda de cada elétron é descrita na forma da função de Bloch.

$$\Psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \mu_k(\vec{r}) \quad (2.1)$$

onde  $\mu_k(\vec{r})$  é uma função com a mesma periodicidade espacial da rede cristalina.

### 2.1.2 Níveis de Energia

A estrutura de bandas em um cristal pode frequentemente ser descrita pelo modelo do elétron quase livre para o qual os elétrons das bandas são tratados como perturbados fracamente pelo potencial periódico dos núcleos atômicos.

A equação de Bragg [24] é um traço característico da propagação de ondas em cristais, pois a reflexão de ondas eletrônicas é a causa das lacunas de energia, regiões de energia para as quais não existem soluções para a equação de Schrodinger, ou seja, não existem níveis de energia possíveis para o elétron.

Temos então que nos sólidos cristalinos existem faixas de energia permitidas, separadas por faixas de energias proibidas, representadas na Figura 2.4.

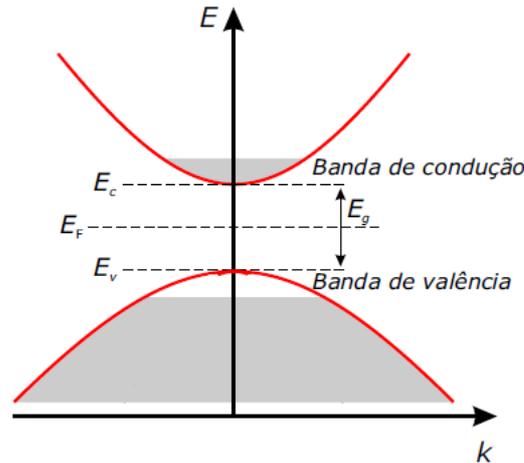


Figura 2.4: Formação de bandas de valência e condução.

As faixas nas quais os elétrons estão firmemente presos aos núcleos são chamadas bandas de valência e as faixas nas quais os elétrons estão livres para circular pelo

cristal são chamadas de banda de condução. Em um semicondutor, somente à temperatura de aproximadamente  $T=0\text{K}$  a banda de valência está completamente cheia. Quando a temperatura é maior que zero, elétrons da banda de valência podem ganhar energia térmica suficiente para atingir a banda de condução. A condutividade do material depende da quantidade de elétrons na banda de condução, e segue um cálculo probabilístico, a distribuição de Fermi-Dirac [24].

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_f)/K_B T}} \quad (2.2)$$

Nesta equação  $E_f$  representa o nível de Fermi,  $T$  é a temperatura e  $K_B$  é a constante de Boltzmann.

## 2.2 Semicondutores Amorfos

As propriedades únicas de semicondutores amorfos e as vantagens de sua produção na forma de filmes finos, que não limitam seu tamanho e os tornam adaptáveis à integração com outros materiais sólidos, permitiram sua utilização em uma grande variedade de dispositivos tecnológicos.

A compreensão científica dos semicondutores amorfos é muito mais recente que a dos cristalinos (1950). O interesse científico tem se expandido nessa área, no entanto, a complexidade de se formular uma teoria consistente, sem a simplicidade matemática introduzida pela ordem de longo alcance, simetria e periodicidade, manteve este campo a nível de uma ciência empírica até recentemente [26]. O fato de as substâncias amorfas apresentarem as mesmas propriedades elétricas que os materiais cristalinos levou-se a repensar o papel da periodicidade nas estruturas. Em 1960 A. F. Loffe e A. R. Réguel lançaram a idéia de que as propriedades elétricas dos semicondutores amorfos não se deve à periodicidade da rede e sim a uma simetria localizada, como exibida na Figura 2.1 [27]. Com base nesta teoria dos sólidos amorfos e com a importante contribuição de trabalhos como os dos soviéticos V.L.Bonch-Bruievich e A.L.Gubánov, foram dados os primeiros passos rumo aos fundamentos teóricos de bandas de materiais não cristalinos

[26].

### 2.2.1 Estrutura dos Sólidos Amorfos

Informações sobre a estrutura dos sólidos amorfos são, em geral, obtidas por experimentos de difração de raios X e elétrons [22]. Vamos introduzir o conceito de densidade  $\rho(r)$  de átomos a uma distância  $r$  do átomo inicial. O número de átomos numa capa esférica de espessura  $dr$  a uma distância  $r$  de certo átomo inicial é  $4\pi r^2 \rho(r) dr$ . A expressão  $4\pi r^2 \rho(r) dr$  recebe o nome de função distribuição radial dos átomos. A curva de distribuição radial do silício amorfo representada na Figura 2.5 foi obtida por S. Moss e D. Grachik [28], na qual fica clara a ordem de curto alcance desses materiais em relação aos cristalinos. A mesma Figura mostra a curva correspondente do silício cristalino.

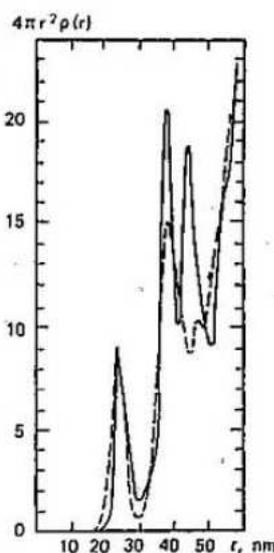


Figura 2.5: Curva de distribuição radial para o silício amorfo (linhas tracejadas) e cristalino (linhas contínuas).

Percebe-se que o pico correspondente aos primeiros vizinhos na curva de distribuição radial são praticamente iguais no **c-Si** e **a-Si**. As diferenças que ocorrem a partir dos segundos vizinhos são interpretadas como distorções nos ângulos de ligação do tetraedro

normal ( $109^{\circ}28'$ ) [26].

### 2.2.2 Densidade de estados

A periodicidade atômica nos materiais cristalinos, ou ordem de longo alcance (*LRO*), é responsável pela separação energética entre os estados ocupados da banda de valência (*BV*) e estados vazios da banda de condução (*BC*) [21], o *gap* ou banda proibida. Nos materiais amorfos, apesar de não haver uma *LRO* e sim uma ordem de curto alcance (*SRO*), os átomos respeitam a mesma ordem local para os primeiros vizinhos (Figura 2.5).

Analisando a estrutura de bandas, os materiais cristalinos se apresentam com bordas abruptas e uma região bem definida de energia proibida, já em semicondutores amorfos a perda da periodicidade leva a uma desordem estrutural que causa a formação de estados localizados, que não ocupam todas as energias possíveis nas bandas, mas induzem a formação de *caudas* de estados localizados entre a banda de valência e a banda de condução, representada na Figura 2.6.

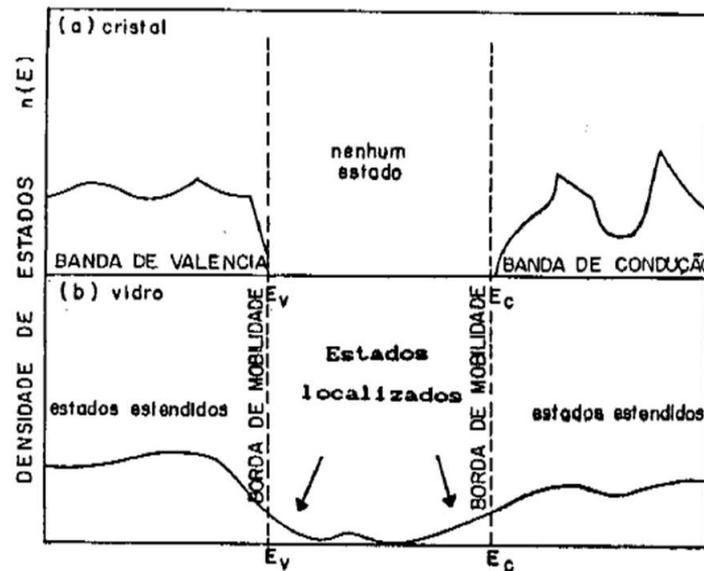


Figura 2.6: Densidade de estados de um semicondutor (a) cristalino e (b) amorfo [20].

Nos semicondutores cristalinos a densidade de estados (DOS) é nula dentro do *gap*, já em amorfos apresenta uma distribuição contínua dentro do *gap*, representada na

Figura 2.6 como proposta por *Cohen, Fritzsche e Ovshinsky* [29].

Este modelo supõe a existência de estados localizados dentro do *gap* do material, que têm origem em defeitos e *ligações pendentes* (*dangling bonds*), e o prolongamento das caudas das bandas de valência e condução devido às distorções angulares entre seus átomos.

### 2.2.3 Gap Óptico

A diferença em energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução em semicondutores cristalinos se denomina *gap de energia*, parâmetro físico fundamental e que pode ser medido com precisão. Em semicondutores amorfos o parâmetro também é útil, porém, as bandas de energia não são bem definidas e ainda há estados localizados entre as bandas de valência e condução. Por isso se dá o nome de *pseudo-gap* à esta região. A técnica de espectrofotometria no visível e ultra-violeta (UV-Vis) permite determinar a largura aproximada do *pseudo-gap* de energia, sendo então esta estimativa chamada de *gap-óptico*.

# 3

---

## Crescimento dos Filmes e o Reator PECVD

Historicamente M. Faraday foi o primeiro cientista a crescer em 1857 filmes finos a partir de explosões de arames metálicos em atmosfera de gases inertes. Se entende por filme fino uma camada qualquer de matéria depositada sobre outro material, por *processo físico* (como bombardeamento de íons, átomos ou moléculas) ou *químico* (como deposição química à vapor), e com espessura variável de alguns nanômetros. Propriedades como estrutura dos filmes, composição química, tensão e orientação epitaxial sobre o substrato são fatores essenciais que definem as suas propriedades e aplicações.

O desenvolvimento da pesquisa sobre filmes finos tem propiciado sua aplicação em diversas áreas, como microeletrônica, telecomunicações, dispositivos ópticos e eletro-ópticos, ou até para isolar camadas estruturais dos dispositivos e proteger suas superfícies do ambiente externo.

Com o avanço da tecnologia do vácuo, principalmente a partir de 1950 [30], várias técnicas vêm sendo empregadas utilizando esses recursos, possibilitando uma melhora na qualidade dos filmes crescidos. Os mecanismos de crescimento dos filmes são formados pela condensação de átomos ou moléculas de um vapor sobre o substrato. O processo de condensação se inicia pela formação de pequenos aglomerados de material. Forças de atração eletrostática são as responsáveis pela fixação dos átomos à superfície e, o mecanismo de fixação é denominado *adsorção química* quando ocorre a transferência de elétrons entre o material do substrato e a partícula depositada e *adsorção física* se isto não ocorrer. Átomos adsorvidos migram sobre a superfície do substrato inter-

agindo com outros átomos para formar os núcleos. O processo é denominado *nucleação*. À medida que mais átomos interagem os núcleos crescem. Quando os núcleos entram em contato uns com os outros ocorre a coalescência, que resulta em estruturas maiores. O processo continua formando canais e buracos de substrato exposto, preenchidos com novos núcleos até a formação de um filme contínuo [31] como esquematizado na Figura 3.1.

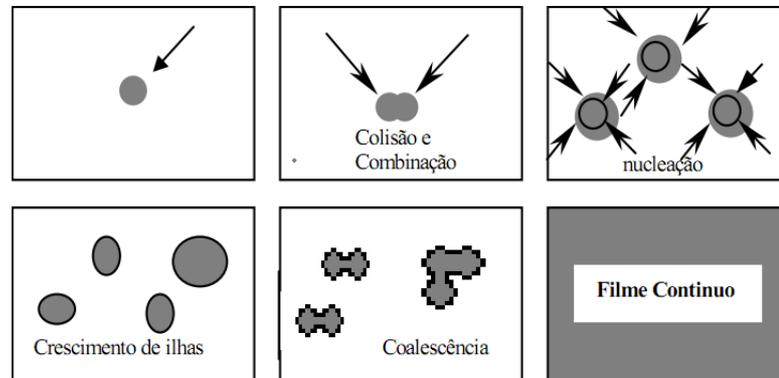


Figura 3.1: Formação dos filmes.

Diversas técnicas têm sido empregadas na produção de filmes finos de carbeto de silício amorfo hidrogenado  $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x:\text{H}$  como : descarga luminescente (DL ou *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* PECVD), deposição a partir da fase vapor convencional (CVD), CVD foto-induzido e bombardeamento catódico (*Sputtering*) entre outras. Dentre os vários métodos, a técnica de PECVD é tecnologicamente a mais madura ou tem algumas vantagens do ponto de vista da produção em massa [8], e ainda se destaca por ser um processo de deposição seco, não poluente, limpo e que permite o crescimento de filmes a temperaturas inferiores a  $400^\circ\text{C}$ . Também é uma técnica que permite a obtenção de filmes com alta pureza, homogeneidade e propriedades fortemente dependentes das condições de deposição [32].

Esta técnica utiliza um plasma para promover a decomposição de moléculas de gases precursores em espécies reativas. Os plasmas são gerados pela aplicação de campos elétricos contínuos ou alternados sobre um gás a baixa pressão (entre  $10^{-3}$

e 1 torr), onde os elétrons livres do gás adquirem energia do campo elétrico e são acelerados, resultando em uma chuva contínua de colisões inelásticas entre os elétrons e as moléculas, dando origem a uma série de espécies tais como, outros elétrons, íons, radicais livres, átomos e moléculas em estados excitados. As espécies ativadas pela descarga interagem com a superfície formando um filme, como representado na Figura 3.1.

Os filmes estudados neste trabalho foram depositados no reator PECVD 1 do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP (LME/POLI/USP). A Figura 3.2 representa um sistema esquemático do reator PECVD utilizado nesta dissertação.

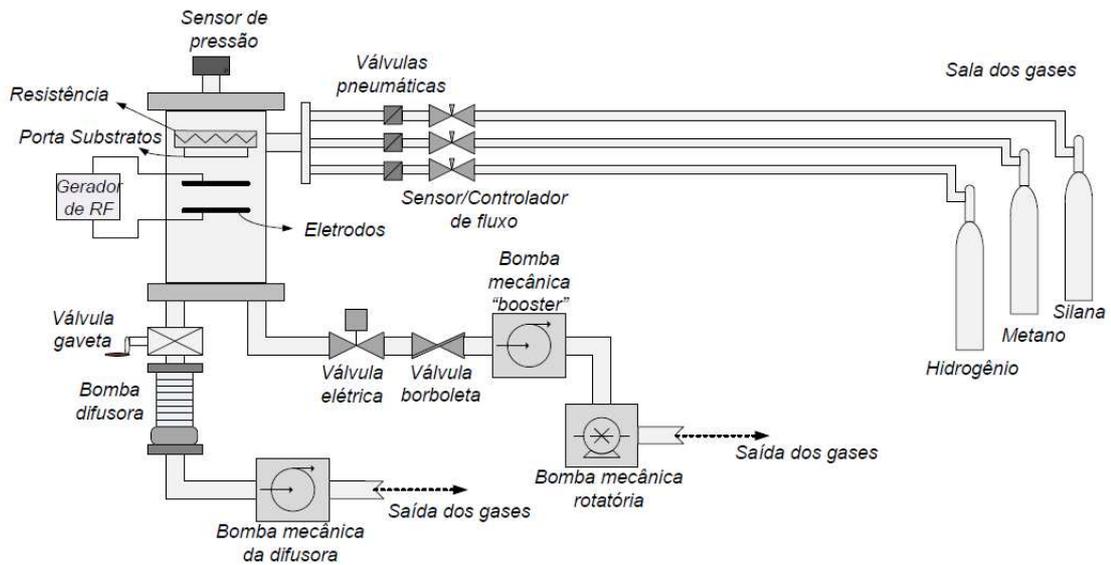


Figura 3.2: Representação esquemática do reator PECVD utilizado para as deposições dos filmes de carbeto de silício amorfo hidrogenado [32].

### 3.1 Sistema de Funcionamento do Reator PECVD

O sistema representado na Figura 3.2 é composto pela *câmara de deposição*, *sistema de vácuo*, *sistema de injeção de gases*, *sistema de controle de pressão*, *sistema de controle de temperatura* e *fonte de potência* para geração de descarga.

Estes conjuntos de sistemas permitem controlar vários parâmetros de deposição, como potência de rf, fluxo dos gases, pressão do processo e temperatura do porta-substrato, entre outros, conforme descreveremos a seguir.

A *câmara de deposição* do reator é constituída por um recipiente de forma cilíndrica, de aço inoxidável, com duas entradas para os gases precursores, os quais ingressam de forma controlada. No interior da câmara encontra-se colocado o porta substratos, formando uma configuração do tipo triodo em conjunto com os eletrodos. O porta-substrato é de cobre e encontra-se em posição invertida, sendo assim mais apropriado para a fabricação de dispositivos, evitando o acúmulo de partículas sólidas pelo efeito da gravidade durante a deposição [32].

O *sistema de vácuo* funciona com duas bombas, uma de *alto vácuo* para o processo de limpeza e conservação da câmara em condições apropriadas de deposição (bomba difusora) e outra para deposição (bomba mecânica de processo), sendo que a pressão de deposição pode ser controlada eletronicamente, através de uma válvula automática.

O *sistema de gases* é composto por cilindros de gases armazenados numa sala especial equipada com um sistema de exautão. Os gases são encaminhados através de linhas de aço inoxidável eletropolidas de 1/4" de diâmetro que ligam os cilindros com a câmara de deposição. Antes de alcançarem a câmara, esses gases passam por duas válvulas, uma de abertura variável para o controle eletrônico do fluxo (controladora de fluxo de massa, Mass Flow Controllers) e outra pneumática de corte instantâneo (tipo 2258, fabricado pela MKS).

O *sistema de pressão* pode ser controlado manualmente pela válvula tipo borboleta, ou eletronicamente com uma válvula de exautão automática. Ambos os controles podem ser visualizados por um medidor digital (*Baratron*) disponível no equipamento. O sistema permite medir pressões entre  $10^{-4}$  e  $10^{-9}$  torr.

O *sistema de temperatura* do porta-substrato é do tipo resistivo com uma temperatura máxima de operação da ordem de  $600^{\circ}\text{C}$ . A monitoração da temperatura é feita via um termopar tipo K que está em contato direto com o porta-substrato.

O sistema de *geração de rf* é composto por uma fonte modelo RFX-600, Advanced

Energy Corp., operando na frequência de 13,56 MHz com uma potência máxima permitida de 600 Watts, ligada através de um casador de impedâncias às grades (eletrodos) posicionadas abaixo do porta-substrato.

## 3.2 Substratos utilizados e procedimentos de limpeza

O crescimento do filme se deu sobre vários substratos:

- **Corning Glass 7059:** substrato que tem baixo conteúdo de contaminantes alcalinos e proporciona excelente caracterização óptica.
- **Silício policristalino:** substrato com alta resistividade ( $>100\Omega.cm$ ) para realização de medidas de absorção no infravermelho e perfilometria .
- **Carbono liso:** substrato utilizado para quantificação química (RBS).

Esses substratos passaram por processo de limpeza para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, antes de serem introduzidos no reator. Esse trabalho é realizado por técnicos da EPUSP num ambiente denominado Sala Limpa. Quanto à limpeza do reator, esta se faz necessária tendo em vista a redução de espécies das deposições anteriores. Esta é realizada pelo operador, que faz uma limpeza mecânica. Os substratos são fixados numa placa de cobre de dimensões  $20 \times 20 cm^2$  denominada porta-substrato, que possibilita a deposição de películas em grandes áreas. Durante todo o procedimento de fixação dos substratos ao porta-substrato se faz necessário a utilização de equipamentos de proteção, como luvas, óculos e máscaras, diminuindo risco de possíveis impurezas se alojarem sobre os substratos.

## 3.3 Amostras produzidas

As amostras de **a-SiC:H** foram crescidas por **PECVD** em regime de baixo fluxo de silano com fluxo máximo de 3,6 sccm (*standard cubic centimeters per minute*). Os

gases utilizados para o crescimento das amostras foram metano, silano e hidrogênio, (respectivamente,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$  e  $\text{H}_2$ ).

As diferentes concentrações gasosas foram ajustadas pelos controladores de fluxo de massa, sendo a temperatura do substrato de  $300^\circ\text{C}$  e a densidade de potência de rf de 100 ou 200 W.

Referente as concentrações dos gases de silano e metano utilizados para crescimento das películas utilizamos a seguinte equação.

$$CH_4 = \frac{CH_4(\text{sccm})}{SiH_4(\text{sccm}) + CH_4(\text{sccm})} * 100 \quad (3.1)$$

Os nomes das amostras levam consigo as condições nas quais elas foram crescidas. Para entendermos melhor a informação de cada amostra, as descreveremos abaixo.

Como exemplo, consideremos a primeira deposição (**J3690H100W**), onde:

- 3690→os dois primeiros algarismos indicam o fluxo de silano e os dois últimos o porcentual do fluxo de metano em relação ao fluxo total de silano e metano. Neste caso 3,6 sccm de silana e 90% de metano, respectivamente.
- H→ indica que a mistura gasosa está diluída em hidrogênio.
- W→indica a potência de RF utilizada, neste caso de 100 W.

Podemos ainda utilizar uma pressão de deposição pré-determinada, superior à mínima pressão permitida no sistema. Se este for o caso aparecerá a letra p no nome, e logo à frente, a pressão em unidades de mTorr (ex.: J3690p70).

Os filmes foram depositados em diferentes substratos, de forma a garantir a maior equivalência possível entre as amostras caracterizadas pelas diferentes técnicas, garantindo assim uma melhor coerência e confiabilidade dos resultados obtidos.

# 4

---

## Métodos e Técnicas Experimentais

### 4.1 Perfilometria

O equipamento utilizado é um perfilômetro Alpha Step 500 da marca Tencor, instalado na sala limpa do Laboratório de Microeletrônica (LME) da POLI/USP. O equipamento fica montado sobre uma mesa de isolamento vibratório, para que vibrações não interfiram nos resultados. O perfilômetro é um instrumento eletromecânico que mede o perfil de superfícies de materiais sólidos através de movimentos horizontais de uma agulha sobre a amostra e permite realizar medidas de espessura com uma margem de erro de aproximadamente 10 nm. A agulha encontra-se acoplada mecanicamente ao núcleo de um transformador diferencial linearmente variável (*Linear Variable Differential Transformer*, LVDT). O alto grau de precisão do equipamento permite que a agulha caminhe sobre a superfície da amostra detectando variações ou defeitos na superfície do material que causam translações verticais na mesma e, conseqüentemente, mudanças na posição do núcleo do LVDT. Estas mudanças no LVDT produzem sinais proporcionais ao deslocamento vertical da agulha.

Os sinais correspondentes ao percurso da agulha sobre a superfície são armazenados para posterior visualização e análise. A Figura 4.1 mostra o equipamento utilizado em nosso trabalho.

Para as medidas de perfilometria, os filmes foram depositados sobre substratos de silício parcialmente coberto por uma máscara durante a deposição (Figura 4.2). Desta maneira define-se um degrau na amostra que possibilita a medida da espessura com o perfilômetro. Vale salientar que a qualidade do degrau está relacionada com a



Figura 4.1: Equipamento Tencor Alpha Step 500, utilizado para determinar as espessuras dos filmes neste trabalho.

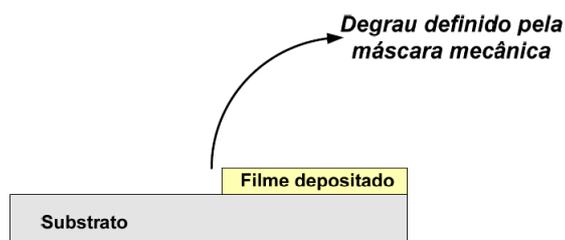


Figura 4.2: Degrau definido para medir espessura filme [32]

aderência da máscara ao substrato, sendo importante diminuir o espaço das interfaces degrau-substrato, diminuindo assim a margem de erro do equipamento. Outra melhora significativa para determinação da espessura está relacionada à escolha do substrato. Recomenda-se escolher os substratos do centro da *bolacha* de silício da qual estão sendo extraídos, pois esses são mais planos.

## 4.2 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy ou FTIR*) é utilizada para determinar e quantificar

diferentes ligações químicas presentes nas amostras. A região do infravermelho no espectro eletromagnético é definida, aproximadamente, entre  $3,8 \times 10^{14}$  e  $3,8 \times 10^{11}$  Hz, sendo que em geral utilizamos o número de onda  $k$  (expresso em  $cm^{-1}$ ), e não a frequência ( $\nu$ ), ou comprimento de onda ( $\lambda$ ), para especificar a radiação, sendo que  $k$  indica o número de períodos da onda incidente contido em 1 cm. Na equação abaixo  $c$  é a velocidade da luz.

$$k = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (4.1)$$

As moléculas dos filmes apresentam movimentos vibracionais que estão associados a uma frequência natural. Quando a frequência da radiação infravermelha incidente sobre a película e coincide com algumas das frequências naturais das vibrações atômicas desse filme, ocorre uma mudança no estado vibracional relacionada à absorção de um fóton de infravermelho e aumento de sua energia vibracional. A absorção do fóton só pode ocorrer se o modo natural de vibração variar seu momento de dipolo elétrico durante a vibração, gerando uma banda de absorção que será observada no espectro de infravermelho, representado na Figura 4.3.

A técnica de FT-IR é baseada no interferômetro de Michelson, como ilustrado na Figura 4.4, onde a radiação proveniente da fonte passa através de um espelho semi-transparente aos raios infravermelhos, que transmite metade do feixe a um espelho móvel e reflete a outra metade a um espelho fixo. Estes dois feixes são então recombinados construtivamente ou destrutivamente dependendo da posição do espelho móvel e do número de onda considerado. A amostra é colocada no caminho do feixe óptico [8].

Assim, o detector coleta o sinal transmitido pela amostra, obtendo um interferograma da intensidade em função da posição do espelho, que pode ser descrito como:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu) \cos(2\pi x\nu) d\nu \quad (4.2)$$

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

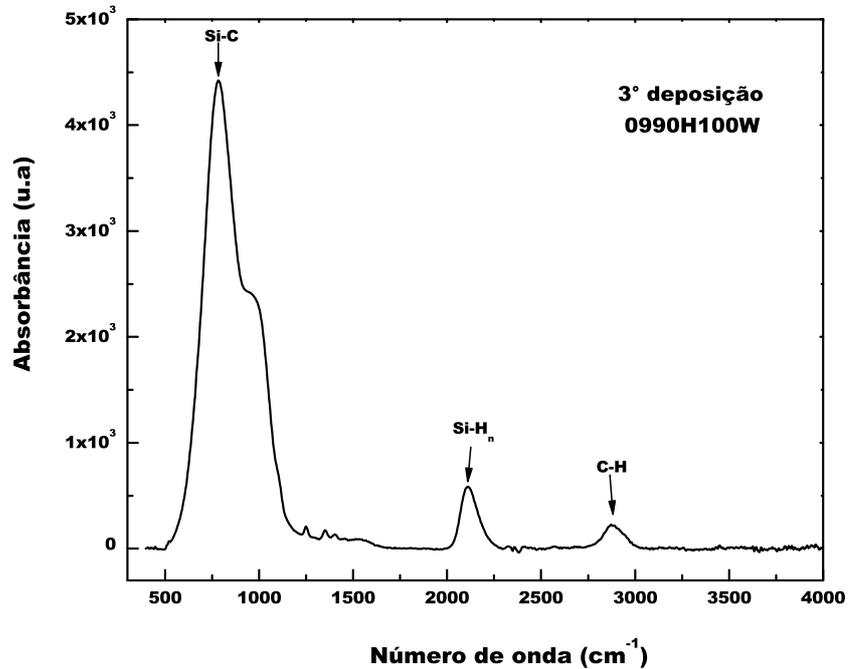


Figura 4.3: Espectro de Absorção na região infravermelho da amostra 0990H100W deste trabalho.

infravermelho:

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(X) \cos(2\pi x\nu) dx \quad (4.3)$$

Este cálculo é feito por um computador associado ao equipamento. Após a medida temos os espectros, e esses passam por duas correções importantes:

1. São removidas as linhas de base para correção das interferências existentes no espectro de infravermelho devido a diferença entre os índices de refração da amostra e substrato.
2. São normalizados pela espessura, pois quanto maior a espessura maior será o sinal devido a cada modo vibracional existente no filme, de maneira que possam ser feitas comparações entre as amostras, e que as variações entre os espectros sejam apenas de caráter composicional.

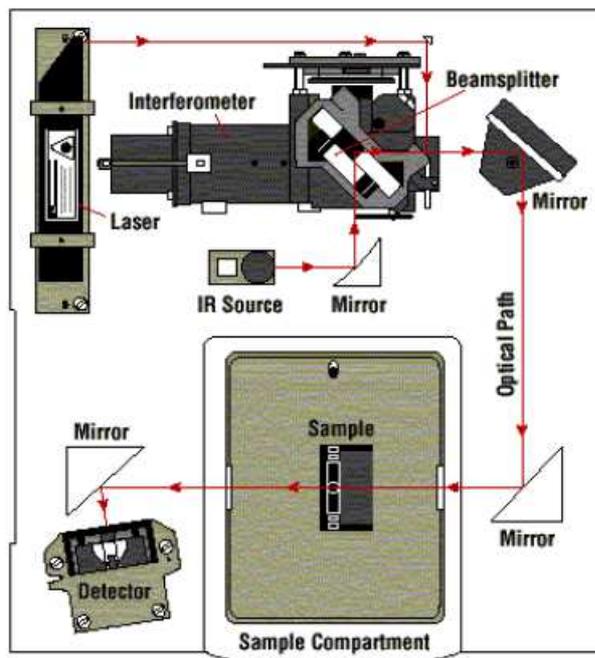


Figura 4.4: Diagrama esquemático de um equipamento FTIR, onde destacamos principalmente a fonte de radiação infravermelha (*IR source*), um espelho móvel (*interferometer*), um separador de feixe (*beamsplitter*), o detector, e a amostra (*sample*) [8]

O equipamento utilizado para esta análise foi o espectrômetro modelo FTS-40 da marca BIO-RAD localizado no Laboratório de Microeletrônica da EPUSP. Suas medidas são efetuadas primeiramente com uma amostra de referência (em nosso caso um substrato sem deposição) para que se tenha um espectro branco, do equipamento, e em seguida com a amostra desejada.

Neste trabalho utilizou-se o espectrofotômetro por transformada de Fourier, FTS-40 da marca BIO-RAD localizado no Laboratório de Microeletrônica da EPUSP. Os espectros foram corrigidos através da linha de base com a finalidade de comparação dos diversos espectros das diferentes amostras. Esta medida é determinativa para uma análise qualitativa e quantitativa do tipo de ligações existentes no filme depositado. Este equipamento tem a capacidade de medir o espectro de absorção de uma amostra numa faixa de  $400\text{ cm}^{-1}$  até  $4000\text{ cm}^{-1}$  com uma resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

### 4.2.1 Modos Normais de Vibração

Para entendermos as vibrações atômicas presentes nas amostras 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.

Todos os sólidos, compostos por átomos ligados quimicamente, podem interagir com radiação eletromagnética e apresentar vibrações atômicas, seja através da variação da distância de ligação, seja através da deformação de ângulos específicos formados pelos átomos.

Para descrevermos inteiramente o movimento de todos os átomos de uma molécula, necessitamos de três coordenadas para cada núcleo, sendo que para uma molécula com  $n$  átomos precisaremos de  $3n$  coordenadas. Se em um sistema há  $N$  átomos não combinados, livres para se movimentarem em três dimensões, o sistema teria  $3N$  graus de liberdade.

Contudo, se estes átomos estão combinados, formando uma molécula, continuarão, ainda, existindo  $3N$  graus de liberdade, dos quais três graus podem ser usados para representar a translação do centro de massa da molécula. Para uma molécula não linear, haverá ainda três graus de liberdade relacionados à rotação da mesma, em torno de três eixos perpendiculares. Logo, restariam  $3N-6$  graus de liberdade para as vibrações. Para moléculas lineares não há rotação em torno do eixo internuclear e, em consequência, restariam  $3N-5$  graus de liberdade para as vibrações [33]. Estes graus de liberdade correspondem aos diferentes modos normais de vibração de uma molécula. Um modo normal de vibração é aquele em que cada núcleo realiza uma oscilação harmônica simples em torno de sua posição de equilíbrio, todos os núcleos se movem em fase com a mesma frequência e o centro de gravidade da molécula permanece inalterado.

### 4.2.2 Classificação dos Modos Normais de Vibração

Para identificarmos os vários tipos de modos normais de vibração, uma das classificações sugerida foi a de vibrações na direção da ligação química ou de valência (stretching) e de vibrações perpendiculares às ligações químicas ou de deformação (**bending pura, wagging, scissoring, twisting ou rocking**) representada na Figura 4.6.

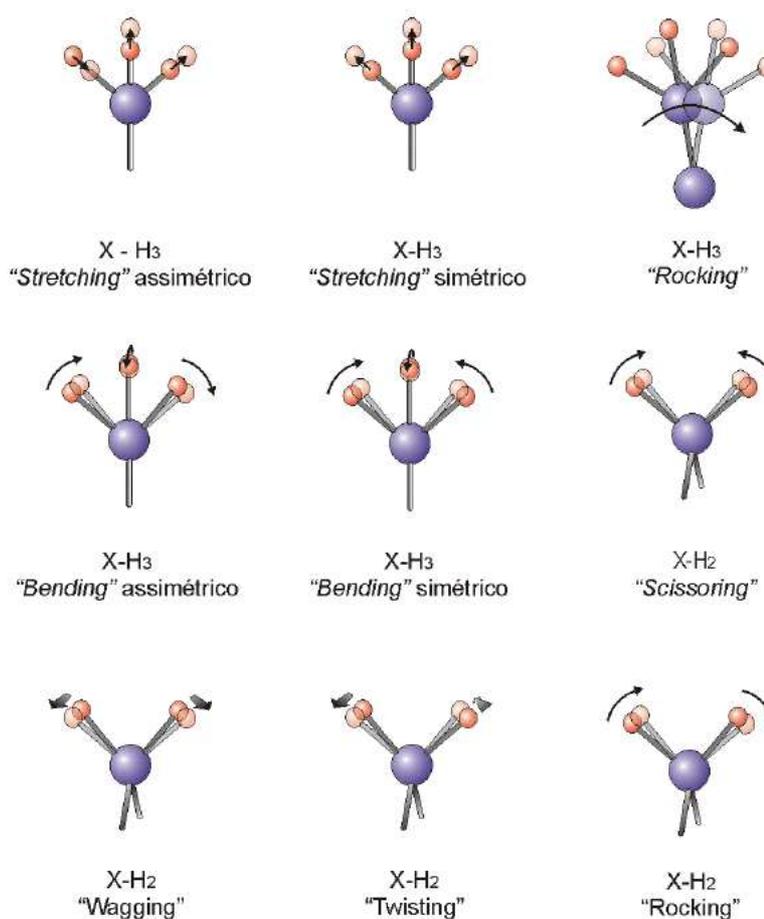


Figura 4.5: Representação de modos normais de vibração [8].

Dos  $3N-6$  modos vibracionais de uma molécula não linear contendo  $N$  átomos,  $N-1$  são de stretching e  $2N-5$  de deformação. Uma outra classificação é ainda conveniente quando a molécula possui centro de simetria. Se o modo vibracional não altera qualquer das características de simetria da molécula, ele é dito simétrico, quando o contrário ocorre, ele é dito assimétrico [8].

### 4.2.3 A Deconvolução dos Picos

O processo de deconvolução por picos gaussianos determina com precisão as áreas e posições dos picos referentes a cada modo vibracional. Por exemplo, sabemos que ao lado da gaussiana da ligação Si-C em torno de  $780 \text{ cm}^{-1}$ , aparece outro pico referente a ligação Si-CH<sub>2</sub>-Si (Figura 4.3), então deconvoluímos essa região em duas gaussianas e determinamos as áreas e posições das mesmas, com isso podemos realizar uma análise quantitativa das ligações, podendo por exemplo obter as densidades de ligações dos picos deconvoluídos. Para esse cálculo recorreremos à equação [34]:

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

onde:

- $N_i$  é a densidade de átomos  $i$  no filme que realizam uma ligação  $j-i$ .
- $A_{j-i}$  é o coeficiente de proporcionalidade para a ligação  $j-i$ .
- $\alpha(\omega)$  é o espectro de absorção corrigido pela linha de base e normalizado pela espessura.

Tabela 4.1: Tabela com valores do coeficiente de proporcionalidade ( $A_{j-i}$ ) para ligações Si-H, C-H e Si-C encontrados na literatura.

Ligações	Modos	N. O. ( $\text{cm}^{-1}$ )	$A_{j-i}$ ( $\text{cm}^{-2}$ )
Si-H(a-Si:H)	Stretching	2000	$A_{Si-H} = 9,0 \times 10^{19}$ [35]
Si-H <sub>2</sub> (a-Si:H)	Stretching	2100	$A_{Si-H} = 2,2 \times 10^{20}$ [35]
Si-H(a-Si <sub>1-x</sub> C <sub>x</sub> :H)	Stretching	2100	$A_{Si-H} = 9,0 \times 10^{19}$ [35][36]
C-H	Stretching	2880	$A_{C-H} = 3,85 \times 10^{21}$ [37]
C-H <sub>2</sub>	Stretching	2920	$A_{C-H} = 3,85 \times 10^{20}$ [37]
C-H <sub>3</sub>	Stretching	2950	$A_{C-H} = 3,65 \times 10^{20}$ [37]
Si-C	Stretching	780	$A_{Si-C} = 3,0 \times 10^{19}$ [38][37]
Si-C	Stretching	780	$A_{Si-C} = 2,13 \times 10^{19}$ [38]

A integral é feita sob toda a banda referente à ligação  $j-i$ . Os coeficientes  $A_{j-i}$  utilizados neste trabalho estão na Tabela 4.1 e foram encontrados na literatura. Para os cálculos da densidade de ligações do Si-C, Si-H e C-H utilizamos os coeficientes de proporcionalidades  $A_{Si-C}=2,13\times 10^{19}\text{cm}^{-1}$ ,  $A_{Si-H}=9,0\times 10^{19}\text{cm}^{-1}$  e  $A_{C-H}=1,52\times 10^{21}\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

## 4.3 Espectroscopia na Região do Ultra-Violeta e Visível (UV-Visível)

O equipamento utilizado para a leitura óptica das amostras é o espectrômetro SHIMADZU UV-1650 apresentado na Figura 4.6, com faixa de comprimento de onda de 190 a 1100 nm, com correção automática da linha de base e um fotodiodo de silício como detector. Este equipamento pertence ao Laboratório Multiusuário de Técnicas Analíticas (LAMUTA) da Universidade Federal de Mato Grosso. As medidas de absorção óptica consistem basicamente na incidência, sobre o material, de um feixe de radiação eletromagnética que neste caso vai desde o ultravioleta até o infravermelho próximo, varrendo todo espectro do visível.

Uma fração da radiação incidente é absorvida pelo material, resultando, para essas frequências, em transições eletrônicas entre os estados das bandas do material, com isto um elétron presente na parte superior da banda de valência adquire energia suficiente para transitar para a parte inferior da banda de condução, ou seja, atravessar a banda proibida, obtendo-se um espectro da radiação absorvida, ou transmitida, em função do comprimento de onda incidente. Com esses dados plotamos o gráfico do coeficiente de absorção óptica pela energia representado na Figura 4.7.

### 4.3.1 Método de Tauc

Como visto na seção 2.2.3 um dos métodos para a determinação do gap óptico é o método de Tauc [39]. As ligações entre os átomos em um sólido cristalino têm distâncias e ângulos bem definidos, com isso o gap entre as bandas de valência e condução é bem



Figura 4.6: Espectrofotômetro UV-Visível do LAMUTA/UFMT utilizado neste trabalho.

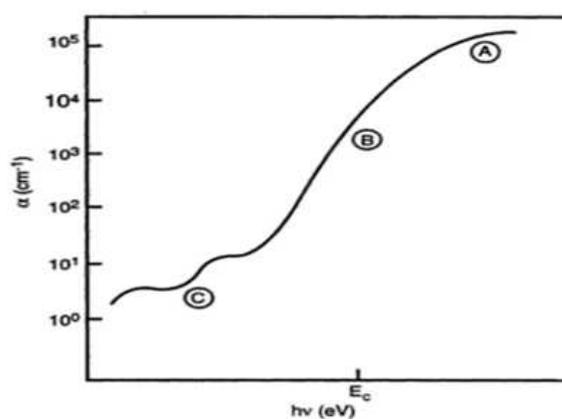


Figura 4.7: Espectro UV-Visível esquemático.

definido nesses sólidos, porém, para sólidos amorfos, acredita-se que as "bandas" de energia não possuem uma borda bem definida, apresentando as chamadas caudas de estados localizados [20].

Devido ao fato de não se saber exatamente o modelo de bandas de um semicondutor amorfo, existe alguma divergência quanto à determinação experimental do gap óptico destes materiais. A absorção característica dos materiais amorfos possui 3 regiões, como esquematizado na Figura 4.7. A região **A** corresponde a transições eletrônicas entre as regiões dos estados estendidos entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). A região **B** refere-se aos estados de cauda de desordem induzida (BC) para (BV) ou (BV) para (BC), também conhecida como região de **Urbach**. A região **C** corresponde a transições eletrônicas entre os estados profundos no gap (defeitos, impurezas) e os estados estendidos.

O método de Tauc consiste em determinar o gap óptico através de uma intersecção da extrapolação da curva do gráfico (Figura 4.7) de  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$  contra  $h\nu$  para regiões de alta absorção ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). A expressão (4.5) trata da obtenção das medidas através da reta de Tauc;

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} \propto (h\nu - E_g) \quad (4.5)$$

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

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} \text{ vs. } h\nu \quad (4.6)$$

ou seja, fazendo:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} \longrightarrow 0 \quad (4.7)$$

Há uma discussão acerca da extrapolação de Tauc. Alguns autores compreendem a inclinação em termos da desordem crescente do material [20], assim sua interpretação indica que quanto menos inclinada a curva de Tauc, maior a sua desordem e ocorre um decréscimo de  $(\alpha h\nu)$  com a concentração de carbono. Essa técnica é comparada em alguns trabalhos com outros métodos para a determinação do gap óptico, e tem se mostrado eficaz [40].

## 4.4 Espectroscopia por Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

O RBS (abreviação do inglês para *Rutherford Backscattering Spectrometry*) é uma técnica baseada no experimento que deu origem ao modelo atômico de Rutherford [41] e consiste em medir a energia de partículas inicialmente monoenergéticas, que sofrem colisões com os átomos do material que queremos analisar, e foram retroespalhadas. Durante o experimento, os íons incidentes perdem energia por colisões com os átomos do material, e a taxa de redução de energia da partícula espalhada (ou retroespalhada) depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo. Como as partículas incidentes são conhecidas, isto permite identificar qual a massa dos átomos do material e, portanto, qual o elemento químico correspondente. A Figura 4.9 representa o arranjo experimental utilizado em nosso trabalho.

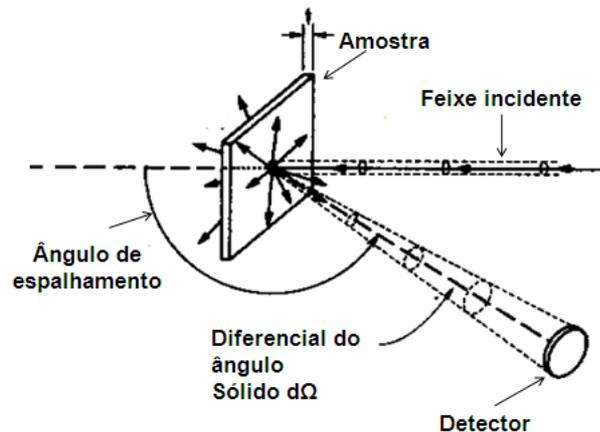


Figura 4.8: Representação esquemática do arranjo experimental de RBS.

A técnica de RBS utiliza feixes de íons ( $H^+$ ,  $He^+$ ,  $He^{2+}$ ), com energias da ordem de alguns MeV e corrente da ordem de dezenas de nA, para a determinação da composição elementar e perfil elementar em profundidade de filmes finos [42]. O princípio de funcionamento do RBS consiste em um feixe de íons (composto por partículas de massa  $m_1$ , energia  $E_0$  e velocidade  $v_0$  que colide com a amostra (na colisão, energia é

transferida da partícula incidente para os átomos estacionários). Imediatamente após a colisão, as partículas incidentes permanecem com suas massas inalteradas, porém, sua velocidade e energia passam a ser  $v_1$  e  $E_1$ , respectivamente. A taxa de redução da energia da partícula espalhada depende da razão entre as massas da partícula incidente e do átomo alvo, e permite identificar a natureza do átomo alvo [43].

A técnica de RBS pode ser dividida em três fatores físicos e um estatístico: o *fator cinemático*, *seção transversal de freamento*, *diferencial de seção de choque* e *flutuações estatísticas*, além de outros fatores aleatórios. Na colisão entre o íon incidente e o átomo que constitui a amostra, ocorre uma transferência de energia do íon para o átomo com o qual este se choca.

É interessante observar que a natureza do espalhamento (que acontece por ocasião da incidência do feixe de íons com os átomos da amostra) é elástica. A parte restante da energia que o átomo absorve corresponde a um fator  $K_m$  de energia incidente ( $0 < K < 1$ ), que denomina-se *fator cinemático* e é dependente do átomo com o qual o íon se choca, sendo proporcional ao peso atômico deste. Matematicamente, o fator cinemático é dado por [42]:

$$K_m \equiv \frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{(1 - (m_1/m_2)^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + (m_1/m_2) \cos \theta}{1 + (m_1/m_2)} \right]^2 \quad (4.8)$$

Na equação acima,  $m_1$  é a massa do íon do feixe,  $m_2$  é a massa do átomo alvo (da amostra), e  $\theta$  é o ângulo entre o feixe e o detector. Nessa análise, temos que  $m_1 < m_2$ . A probabilidade de ocorrer o choque entre o íon incidente e o átomo da amostra é conhecida como *diferencial de seção de choque* ( $\Gamma$ ). Quanto maior o tamanho do átomo maior será a probabilidade, isso implica em maior quantidade de íons recolhidos pelo detector que se chocaram com os átomos da amostra. Convém observar que o detector apenas capta os íons retroespalhados em um ângulo sólido ( $\Omega$ ). Sendo assim, o valor da medida da probabilidade utilizada será o diferencial de ( $\Gamma$ ):

$$\frac{d(\Gamma)}{d\Omega} \quad (4.9)$$

O desenvolvimento teórico do poder de freamento eletrônico foi primeiramente for-

mulado por Bohr em 1913, e podemos definir a *seção transversal de freamento* como sendo a média da perda de energia dos íons em função da interação com os elétrons, e é designada por  $\varepsilon$ , e representada por um valor médio. A perda de energia está relacionada com a distância percorrida, densidade dos átomos e dos ângulos de incidência e de retroespalhamento. A perda de energia costuma ser expressa por:

$$S = -\frac{dE}{dx} \quad (4.10)$$

onde  $x$  é a profundidade de penetração do feixe, e a unidade da perda de energia é eV/Å.

Durante a realização das medidas de RBS ocorre interações entre elétrons, núcleos etc. Devido a essas interações, flutuações podem ocorrer. Consequentemente, pode haver modificação no espectro, introduzindo um comportamento gaussiano que por sua vez pode ser influenciado por fatores aleatórios externos como flutuação da energia do feixe incidente, ruído no detector e flutuações geradas no processamento das informações. Os eventos até aqui citados são de grande importância na análise de RBS. O substrato que serviu para medidas de RBS foi o carbono liso. As análises medidas de RBS foram realizadas em uma estação multiuso localizado no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) do Instituto de Física da USP. A estação consta de uma câmara de espalhamento com as dimensões de 0,43m de diâmetro e 0,15m de altura.

A montagem das amostras se dá em um porta-amostras móvel fixado em um goniômetro com cinco graus de liberdade, e a troca de amostras pode ser realizada sem quebra do vácuo da câmara. O detector de barreira de superfície encontra-se montado com um ângulo de 170° em relação ao feixe incidente. Uma outra importante informação é a área analisada do material, que dependerá das dimensões do feixe. Em geral, o valor dessa área está entre (1 e 4 mm<sup>2</sup>), podendo chegar a até 10 mm<sup>2</sup> [43-44].

Um espectro de RBS é um gráfico da intensidade (taxa de contagens) em função da energia das partículas detectadas. Um espectro é na realidade um histograma onde o eixo das energias (abscissa) é dividido em 512 ou 1024 canais. Cada canal corresponde a um pequeno intervalo de energia, da ordem de 5 keV/canal. Após as medidas é

gerado um espectro de RBS (Figura 4.10) onde se têm informações quantitativas dos elementos presentes na amostra. Porém, se faz necessário determinar as concentrações atômicas de cada elemento químico e, para isso, se utiliza softwares desenvolvidos para simular o espectro, como o SIMRA [45] ou o RUMP [42]. Esses softwares são gratuitos e podem ser baixados no site (<http://www.genplot.com>). Em nossa pesquisa utilizamos o primeiro.

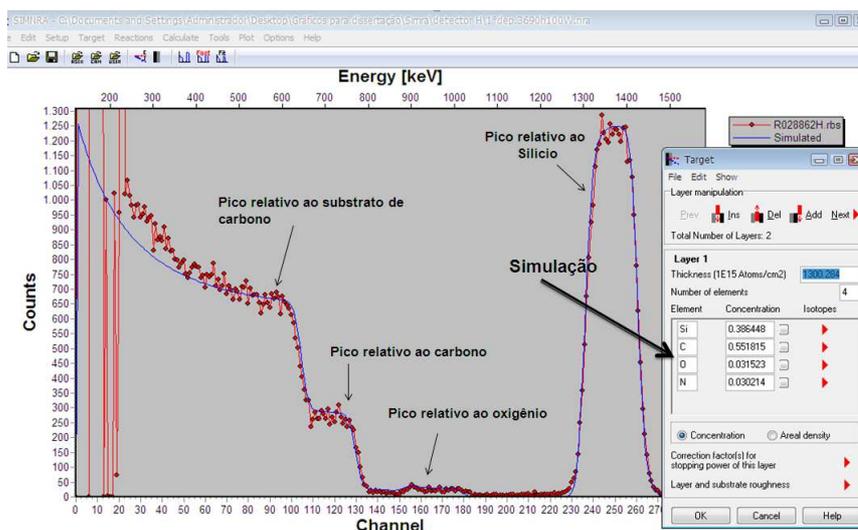


Figura 4.9: Espectro típico de RBS de uma amostra de  $a - \text{Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ .

Primeiramente, carregamos os espectros obtidos no software e em seguida os parâmetros experimentais utilizados como ângulos do feixe incidente, energia do feixe e íon incidente. Também é necessário informar ao programa os elementos que esperamos na amostra e começar a simulação dando uma aproximação inicial da quantidade em porcentagem de cada elemento químico. Depois de visualizada a simulação, altera-se os valores até que se obtenha uma curva teórica sobreposta à curva experimental. Um fator importante na simulação é conferirmos se o ângulo de incidência do feixe na amostra é o mesmo atualizado no programa de simulação, se estiver diferente faz-se necessária a correção, lembrando sempre que a somatória do ângulo de detecção e do ângulo de espalhamento é de 180 graus. Caso não se faça esse ajuste, pode ocorrer uma diferença de aproximadamente, 10% entre os valores reais e os valores encontrados no ajuste do espectro.

# 5

---

## Resultados Obtidos

### 5.1 Taxa de deposição dos filmes

As amostras produzidas em nosso trabalho foram crescidas sobre vários substratos e com diferentes espessuras, pensando na possibilidade de análise por diversas técnicas. Por exemplo, os filmes crescidos com espessura adequada para uma análise por **FT-IR** se tornaram impróprios para análise por **RBS**, visto que para essa análise precisaríamos de filmes menos espessos para evitar a sobreposição dos picos do espectro, o que dificulta sua simulação.

A Tabela 5.1 refere-se aos filmes crescidos neste trabalho. Para facilitar as análises dividimos as deposições em séries. A sequência 1, 2 e 3 refere-se à primeira série de deposição com fluxo variável de silana de 3,6 sccm para primeira deposição, 2,7 sccm para segunda deposição e 0,9 sccm para a terceira deposição. A sequência 3 e 4 refere-se à segunda série de deposição, na qual foi variada a potência de rf de 100 W para 200 W. A sequência 3, 5 e 6 forma a terceira série, onde se mantêm fixo o fluxo de gás silana em 0,9 sccm e varia-se o fluxo de gás metano em 8,1 sccm, 5,1 sccm e 3,6 sccm, respectivamente. Finalmente, formamos a quarta série com a sequência 3 e 7, mantendo fixo os fluxos dos gases silano, metano e potência de rf de 100 W, porém, alterando a pressão de deposição para 1000 mTorr. As deposições ocorreram com diluição do gás hidrogênio com fluxo de 300 sccm.

Os gráficos das Figuras 5.1 e 5.2 mostram as taxas de deposição em função da variação do fluxo de silano e metano dos filmes produzidos nas condições da primeira

Tabela 5.1: Condições de deposição e espessura dos filmes crescidos.

Seq.	Amostra	Fluxo SiH <sub>4</sub>	Fluxo CH <sub>4</sub>	Fluxo H <sub>2</sub>	Espessura
1	J3690H100W	3,6sccm	32,4sccm	300sccm	939nm
2	J2790H100W	2,7sccm	25,4sccm	300sccm	860nm
3	J0990H100W	0,9sccm	8,1sccm	300sccm	377nm
4	J0990H200W	0,9sccm	8,1sccm	300sccm	332nm
5	J0985H100W	0,9sccm	5,1sccm	300sccm	404nm
6	J0980H100W	0,9sccm	3,6sccm	300sccm	430nm
7	J0990H100Wp1	0,9sccm	8,1sccm	300sccm	450nm

e segunda séries de deposição, respectivamente.

O controle dessa taxa se torna importante, uma vez que podemos controlar o crescimento dos filmes bem como entender fatores essenciais para esse crescimento. A densidade de potência de rf e a pressão na câmara de deposição durante o processo são responsáveis pelas reações químicas no plasma e, portanto, controlam a cinética de deposição. Em nosso trabalho a deposição aconteceu no regime de baixa densidade de potência de rf, para a primeira, terceira e quarta série, e com alta densidade de potência de rf para a amostra 4, que faz parte da segunda série.

Dizemos regime de baixa densidade de potência quando a densidade de potência é baixa o suficiente para que não exista deposição a partir do metano puro, mas seja suficiente para promover a quebra do silano. Já no regime de alta densidade de potência, tanto o silano quanto o metano são ativados por colisões elétron-molécula, e se decompõem independente um do outro. O tempo de deposição foi controlado manualmente para períodos de 3 horas de deposição.

Observa-se no gráfico da Figura 5.1 a proporcionalidade da taxa de deposição com o aumento do fluxo de silano, sendo que a taxa de deposição máxima ocorre na primeira deposição com 3,6 sccm de silano e decresce a medida de diminuimos o fluxo de silano na mistura.

Já a Figura 5.2 refere-se à taxa de deposição da terceira série, onde mantemos

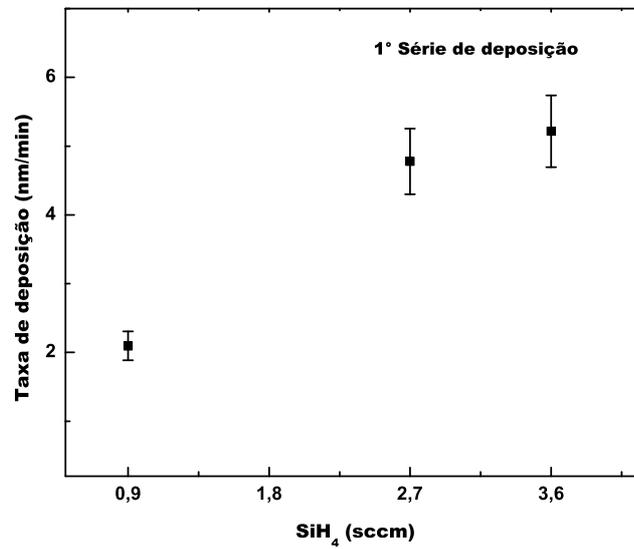


Figura 5.1: Taxa de deposição 1°Série

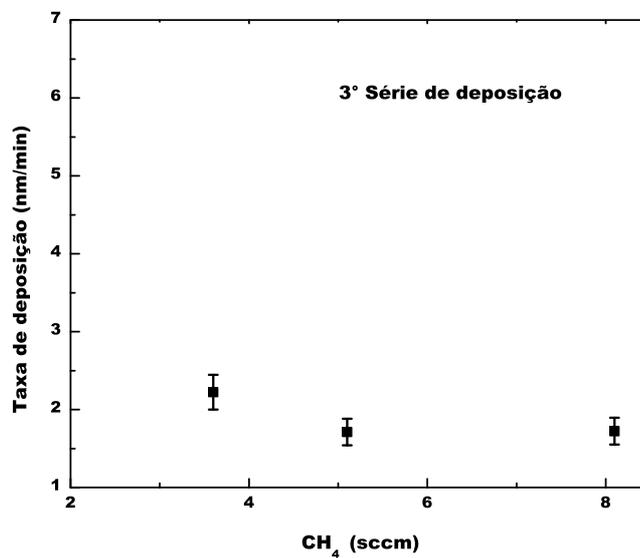


Figura 5.2: Taxa de deposição 3°Série

fixos os fluxos de silana e variamos o metano. Observamos neste gráfico que sua taxa de crescimento foi maior para um fluxo de metano de 3,6 sccm (sexta deposição),

decrecendo para maiores valores do fluxo de metano.

Nos dois gráficos apresentados, os resultados estão coerentes com o regime de baixa densidade de potência, nos quais foram crescidos os filmes. A taxa de deposição para a primeira série (Figura 5.1) mostra claramente que a quebra das moléculas acontecem a partir do silano, isso implica que quando diminuimos o fluxo de silano na mistura a taxa de deposição também decresce. Na segunda série pode-se observar uma taxa de crescimento quase constante de  $\sim 2$  nm/min, mesmo saindo do regime da baixa densidade de potência. Já a quarta série a taxa de crescimento varia de  $\sim 2$  para 2,5 nm/min com o aumento da pressão de deposição.

## 5.2 UV-Visível → Determinação Gap óptico

Para determinarmos o *gap óptico* das amostras crescidas, utilizamos o método de Tauc [46] como proposto na seção 4.4.1. Os gráficos representados nas Figuras das páginas 41 e 42 apresentam os resultados obtidos para o *gap óptico* dos filmes crescido neste trabalho. A Tabela 5.2 reporta as quantificações químicas das amostras da primeira série de deposição, as quais nos auxiliarão nas discussões dos resultados.

Tabela 5.2: Composição química dos filmes, resultados em porcentagens, e conteúdo de carbono.

Seq.	Amostra	Silício	Carbono	Oxigênio	$x$
1°	3690H100W	38	55	3	0,59
2°	2790H100W	34	60	4	0,64
3°	0990H100W	19	74	5	0,80

Os gráfico da figura 5.3 mostrou a extrapolação de tauc para a primeira série, onde variamos os fluxos de silana na deposição.

Para a primeira deposição (3690H100W) temos um *gap óptico* de 2,55 eV, já na segunda deposição (2790H100W) esse gap aumenta para 3,00 eV, e a terceira deposição (0990H100W) seu gap passa para 3,26 eV. Percebe-se que com a diminuição do fluxo

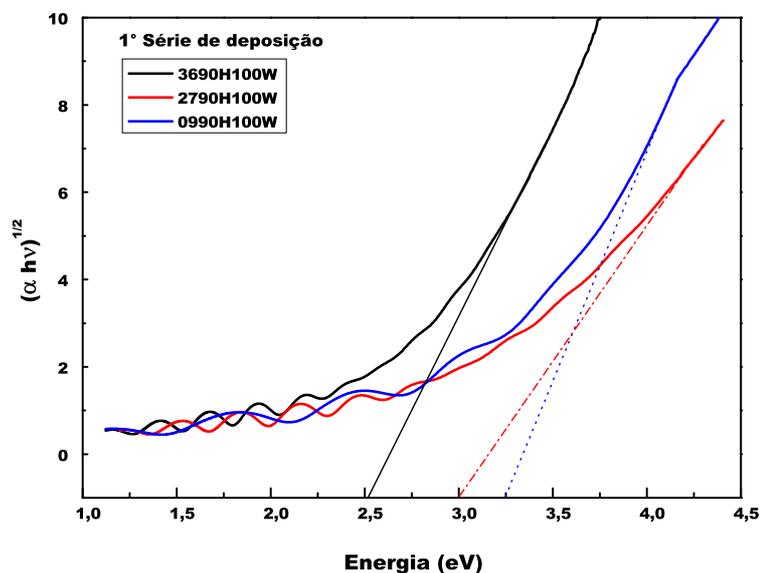


Figura 5.3: Extrapolações de Tauc para a primeira série de deposição

de silano aumenta-se o gap óptico do material, isso se deve ao aumento de incorporação de carbono no material [47], esse aumento de carbono foi estimado pela análise de RBS e seus resultados representados na Tabela 5.2.

Já para a segunda série, representada na Figura 5.4 mantivemos os mesmos fluxos de silano e metano e aumentamos a potência de rf de 100W para 200W, com isso observamos a diminuição do *gap óptico* de 3,26 eV para 3,10 eV. Isto se deve ao fato de que com o aumento de potência ocorre a formação de aglomerados de carbono do tipo grafite, que acarreta redução do *gap óptico* do material. A presença destes aglomerados se torna visível na Figura 5.9 entre 1000 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho.

Para a terceira série de deposição, representada pelos gráficos da Figura 5.5, mantivemos fixos a potência rf na deposição em 100W, os fluxos de hidrogênio e silano em 300 sccm e 0,9 sccm, respectivamente, e alteramos os fluxos de metano de 8,1 sccm para a terceira deposição até 3,6 sccm para a sexta deposição. Nesta série a variação do *gap óptico* é de 3,26 eV para o fluxo de metano de 8,1 sccm até 2,45 eV para fluxo

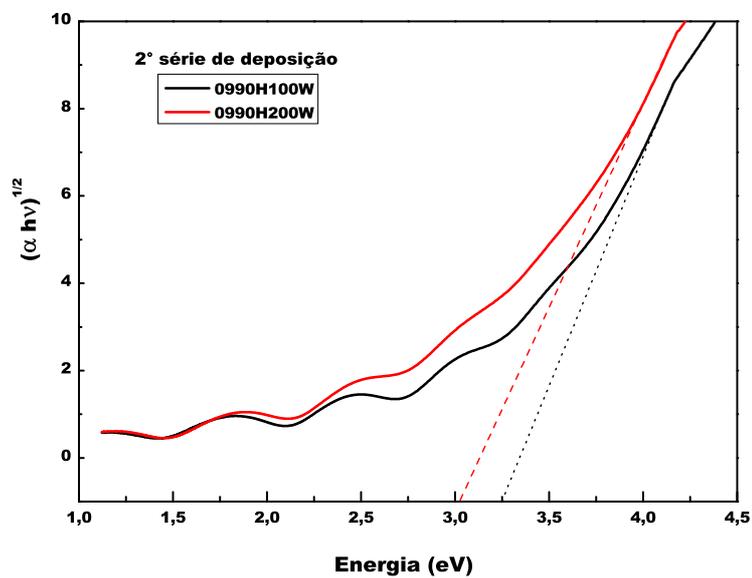


Figura 5.4: Extrapolação de Tauc para a segunda série de deposição.

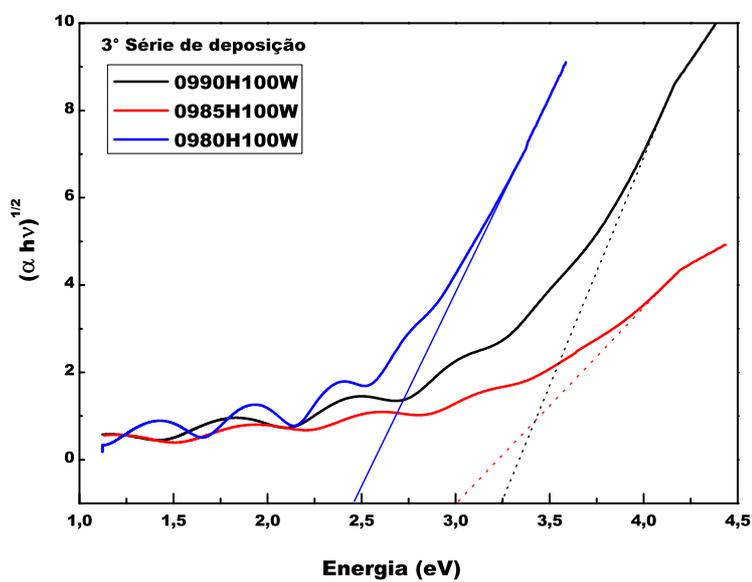


Figura 5.5: Extrapolação de Tauc para a terceira série de deposição.

de metano 3,6 sccm. Essa redução no *gap óptico* se deve a uma menor incorporação de carbono na fase sólida devido a diminuição do fluxo de metano na série de deposição.

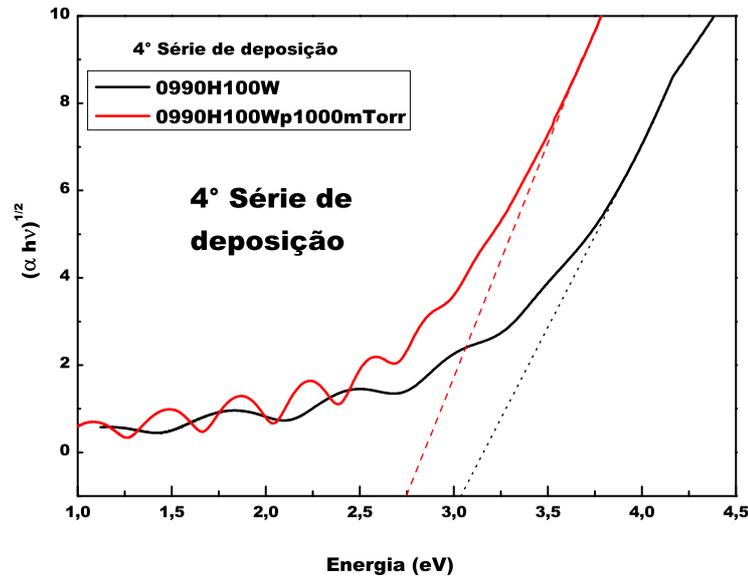


Figura 5.6: Extrapolações de Tauc para a quarta série de deposição

A quarta série é composta pela terceira e sétima deposição, que foram crescidas com os mesmos fluxos dos gases e potência de rf, mas variou-se a pressão na câmara de deposição do mínimo possível para 1000 mTorr, com o intuito de explorar os efeitos da pressão nas propriedades químicas, estruturais e ópticas do material. Esta série apresentou uma redução do *gap óptico* de 3,26 eV da terceira amostra (0990H100W) para 2,73 eV para a sétima amostra (0990H100W1000 mTorr), sendo a pressão um parâmetro que favoreceu a diminuição do *gap óptico*, por reduzir a incorporação de carbono na amostra. Dados compatíveis com este foram obtidos em trabalhos anteriores do grupo [35].

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 2,5 eV quando as propriedades químicas e estruturais dos filmes são pare-

cidas com as do c-SiC [48]. As amostras que mais se aproximaram destas condições foram a primeira amostra (3690H100W) com *gap óptico* de 2,55 eV, a sexta amostra (0980H100W) com *gap óptico* de 2,45 eV.

### 5.3 Análise das Ligações Químicas

As ligações químicas dos filmes finos de carvão de silício amorfo hidrogenado  $\mathbf{a - Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$  foram investigadas pela técnica de espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier ou FTIR, que talvez seja a mais importante em nossa investigação para a obtenção de um filme de  $\mathbf{a - Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$  similar ao c-SiC.

A Figura 5.7 mostra os dados de absorbância vs. número de onda para as amostras crescidas em regime de baixo fluxo de silana. Nesta Figura se observa as bandas de absorção do filme associadas aos modos vibracionais já citados na seção 4.2.2 e identificados em diversos trabalhos existentes sobre  $\mathbf{a - Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$  [8,47]. A Tabela 5.3 nos traz os modos vibracionais, e os valores em número de onda nos quais ocorrem os picos correspondentes a cada modo.

Tabela 5.3: Modos Vibracionais do  $\mathbf{a - Si}_{1-x}\mathbf{C}_x : \mathbf{H}$  [6].

Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo Vibracional	Ligações
640	bending	Si-H <sub>n</sub>
780	stretching	Si-C
1000 a 1100	bending	Si-CH <sub>2</sub> -Si
1250	stretching	Si-CH <sub>3</sub>
~ 2100	stretching	Si-H <sub>n</sub>
~ 2900	stretching	CH <sub>n</sub>

Inicialmente discorreremos sobre os espectros dos filmes exibidos na Figura 5.7 e, posteriormente, analisaremos as amostras por séries, de acordo com a proposta da Tabela 5.1 relatada anteriormente.

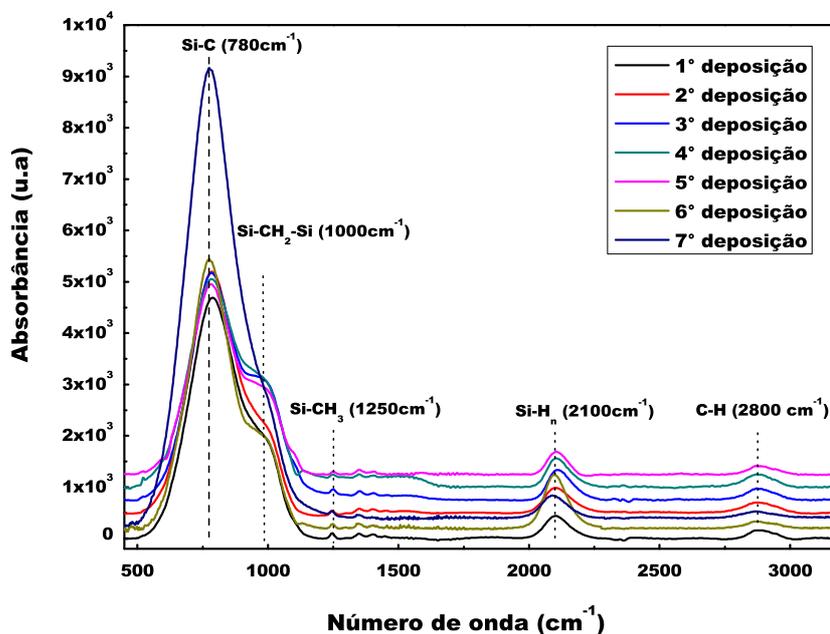


Figura 5.7: Espectros de infravermelho das séries crescidas neste trabalho.

Para as séries analisadas, observamos a presença de picos referentes aos mesmos modos vibracionais, porém a banda mais importante está localizada em  $780\text{ cm}^{-1}$ , e é identificada como sendo referente à vibração *stretching* do Si-C. Nota-se que a banda aumenta rapidamente com o conteúdo de carbono até que o material atinja a estequiometria, diminuindo sua intensidade a partir de então.

Outra banda importante (Si-H<sub>n</sub>) ocorre em torno de  $2100\text{ cm}^{-1}$ , também devido a um modo vibracional do tipo *stretching*, bem conhecido de experiências em a-Si:H [20].

Outras bandas que aparecem nos espectros de infravermelho estão relacionadas às ligações Si-CH<sub>2</sub>-Si ( $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ ), Si-CH<sub>3</sub> ( $1250\text{ cm}^{-1}$ ) e CH<sub>n</sub> ( $2800\text{ cm}^{-1}$ ).

As análises de RBS foram feitas para a primeira série de deposição, a qual forneceu a estequiometria dos filmes crescidos neste trabalho de acordo com a Tabela 5.2. A terceira amostra (J0990H100W) apresentou conteúdo de carbono de 80%, a segunda (J2790H100W) de 64% e a primeira amostra (J3690H100W) de 59%.

As quantificações químicas das demais amostras depositadas não foram possíveis

Tabela 5.4: Área, densidade de ligações Si-C, *gap óptico* e conteúdo de carbono das amostras analisadas neste trabalho.

Seq.	Amostra	Área <sub>SiC</sub>	N <sub>SiC</sub>	Gap	X
1°	J3690H100W	1051404u.a	$2,84 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$	2,55	0,55
2	J2790H100W	1032857u.a	$2,52 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$	3,00	0,62
3	J0990H100W	898428u.a	$2,41 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$	3,26	0,74
4	J0990H200W	909351u.a	$2,27 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$	3,10	
5	J0985H100W	749979u.a	$2,04 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$	3,08	
6	J0980H100W	1058098u.a	$2,90 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$	2,45	
7	J0990H100Wp1	1904366u.a	$5,24 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$	2,73	

devido ao equipamento de RBS passar por um longo período de manutenção. O equipamento teve problemas nas fontes de energia, que até esta data não foram solucionados, porém, como as amostras que formam a primeira série também fazem parte das outras séries deste trabalho, é possível fazer análises gerais levando-se em conta os espectros de infravermelho, as quais descreveremos mais adiante.

A Figura 5.8 mostra o espectros de infravermelho da primeira série de deposição.

Nota-se que com a diminuição do fluxo de silana há uma diminuição na altura do pico Si-C e o aparecimento de um *pico/ombro* que provavelmente se refere a ligação Si-CH<sub>2</sub>-Si tipo *bending*.

O aparecimento deste *pico/ombro* está relacionado em geral com o aumento da concentração de carbono na fase sólida, formando ligações do tipo Si-CH<sub>2</sub>-Si na superfície dos poros e/ou defeitos na amostra. Esse aumento foi claramente notado pelas análises de RBS em função da redução do fluxo de silana para esta série.

Nota-se também, pela Tabela 5.4 que a maior área abaixo do pico de absorção relativa das ligações Si-C da primeira série pertence à amostra J3690H100W, e com a diminuição do fluxo de silana esta área é diminuída.

Este comportamento é compreendido, já que a área abaixo de cada pico de FTIR depende da densidade de cada ligação existente no filme, e obviamente a densidade

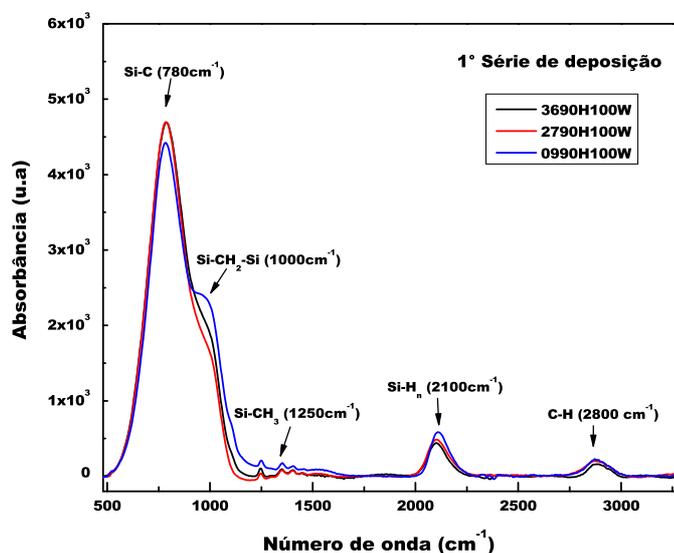


Figura 5.8: Espectros de FTIR da primeira série de deposição

de ligações Si-C será máxima para um filme estequiométrico quimicamente ordenado. Isto já foi reportado em outros trabalhos anteriores [49].

As análises das áreas só foram possíveis com as deconvoluções em picos gaussianos, como proposto na seção 4.3. O processo de deconvolução estima as áreas dos picos referentes às ligações.

Por exemplo, sabemos que na gaussiana da ligação Si-C, em torno de  $780\text{ cm}^{-1}$ , aparece junto a ligação Si-CH<sub>2</sub>-Si, então deconvoluímos essa região em duas gaussianas e determinamos as áreas das mesmas, com isso podemos utilizar a equação 4.4 para o cálculo da densidade de ligações. Esse processo foi realizado utilizando o programa OriginPro8, onde o mesmo gera o resultado da área da gaussiana de cada pico deconvoluído como representado na Figura 5.9.

A Figura 5.10 representa a evolução da posição dos picos referentes às ligações Si-C e Si-CH<sub>2</sub>-Si durante o processo de deposição da primeira série.

Para a primeira deposição, observa-se que o pico referente à ligação Si-C está em  $789\text{ cm}^{-1}$ , e na segunda deposição este pico está em  $788\text{ cm}^{-1}$ , já para a terceira deposição o pico está em  $783\text{ cm}^{-1}$ , ou seja, há um deslocamento dos picos para menores números

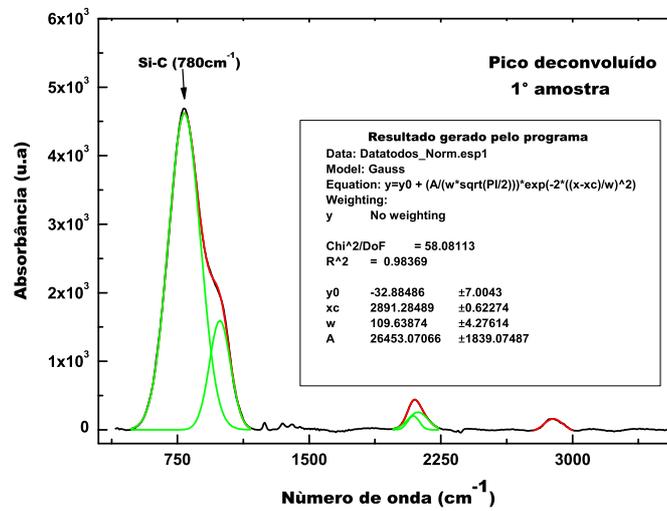


Figura 5.9: Espectro de FT-IR deconvolvido da primeira deposição

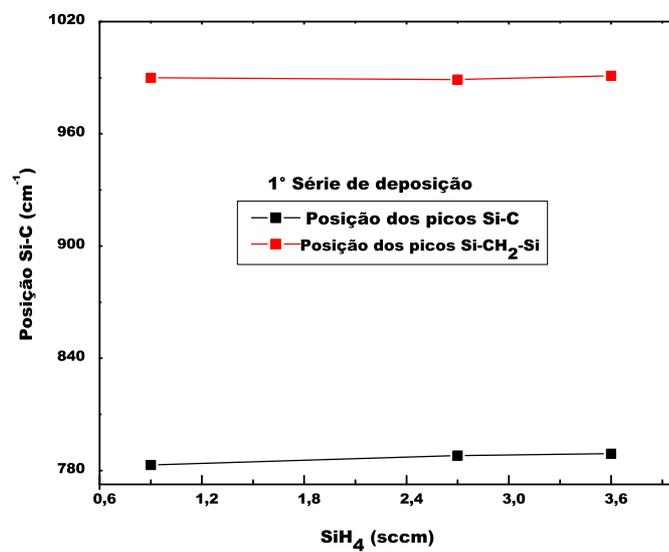


Figura 5.10: Posição dos picos Si-C e Si-CH<sub>2</sub>-Si para a primeira série de deposição

de onda com a diminuição do fluxo de silana.

Já para a ligação referente ao pico Si-CH<sub>2</sub>-Si podemos observar que os picos rela-

cionados têm seus números de onda em  $991\text{ cm}^{-1}$  para primeira amostra, para a segunda deposição em  $989\text{ cm}^{-1}$  e para a terceira em  $990\text{ cm}^{-1}$ . Isso indica que mesmo com o crescimento do *pico/ombro* nas amostras, observado para menores fluxos de silana, as posições dos modos vibracionais no espectro são preservadas, diferentemente do que ocorre com esse *pico/ombro* quando há um aumento da pressão de deposição, como veremos mais adiante.

Devido ao elevado conteúdo de carbono dos filmes, todo átomo de Si se encontra ligado a átomos de carbono. Isso faz com que as bandas dos modos vibracionais  $\text{Si-H}_n$  se desloquem para maiores valores de número de ondas em comparação com as mesmas bandas no a-Si:H [49]. Em nossos filmes, temos o pico de *stretching* do Si-H em  $2100\text{ cm}^{-1}$  e do Si-H<sub>2</sub> acima de  $2150\text{ cm}^{-1}$ .

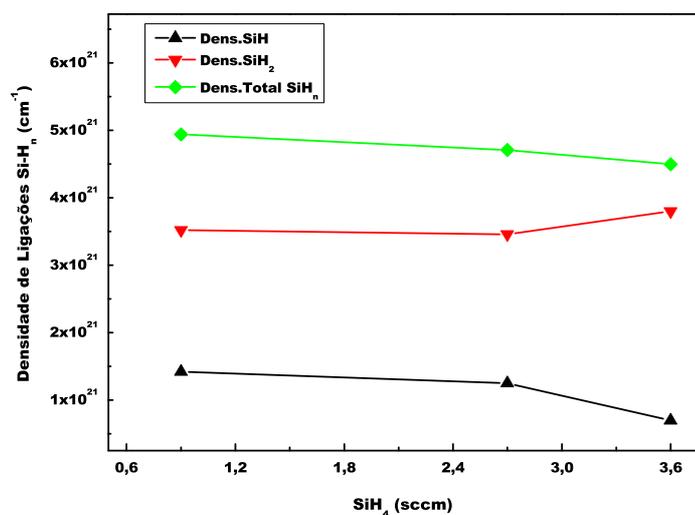


Figura 5.11: Densidade de átomos de H ligados a silício  $[\text{H}]_{\text{Si}}$  no filme.

Observa-se, na Figura 5.11 que as ligações de átomos de silício ligados a hidrogênio é menor para a primeira deposição desta série, isso implica que há uma melhora estrutural no filme, fato comprovado pelos resultados de RBS, visto que essa amostra é a mais próxima da estequiometria para a série. Essa visualização também pode ser feita pela Tabela 5.4, onde temos alguns resultados das amostras crescidas em nosso trabalho.

Podemos observar que conforme os filmes incorporam carbono na sua composição, a quantidade de ligações silício-hidrogênio aumenta, sendo a maior para a terceira deposição e a menor para a primeira deposição.

As intensidades das ligações Si-H<sub>n</sub> e C-H<sub>n</sub> têm comportamento semelhantes, e aumentam com a diminuição do fluxo de silana. Esse aumento é relacionado a desordem estrutural do filme, uma vez que ligações Si-C estão diminuindo, como pode ser notado na Figura 5.12.

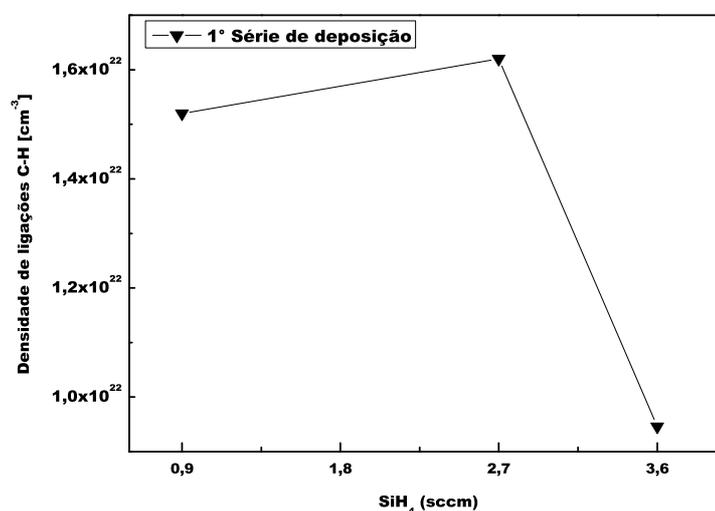


Figura 5.12: Densidade de ligação C-H<sub>n</sub> da primeira série de deposição

O gráfico da Figura 5.13 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 função do fluxo de deposição de silana para a primeira série.

Percebemos que esta razão aumenta ao diminuirmos o fluxo de silana, sendo menor para a primeira amostra e maior para a terceira amostra. Esse fato é compreendido uma vez que com a diminuição do fluxo de silana os filmes se tornam ricos em carbono, promovendo aumento das ligações Si-H e C-H e diminuindo as ligações Si-C. Esse aumento razão  $[H]_{Si}/[C]_{Si}$  mostra que com a diminuição do fluxo de silana os filmes se tornam estruturalmente pobres e menos homogêneos.

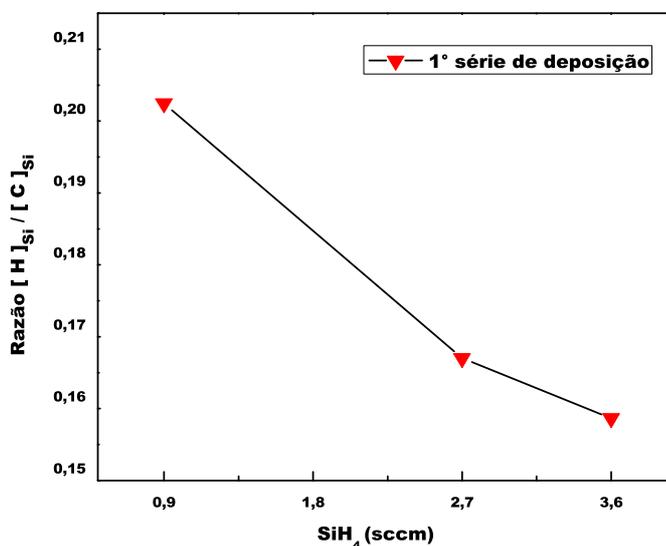


Figura 5.13: Número total de átomos de hidrogênio ligado a silício, normalizado pelo número de átomos de carbono ligado a silício, como função da variação do fluxo de silana

Para a primeira série analisada, a primeira amostra tem se mostrado a mais estequiométrica.

Analisando a densidade de ligações Si-C para a primeira série de deposição, representada graficamente pela Figura 5.14, observamos que sua máxima se dá para o fluxo de 3,6 sccm, e com a diminuição do fluxo há também a diminuição da densidade de ligações Si-C, sendo a menor densidade obtida para a terceira deposição da série (com fluxo de 0,9 sccm de silana), fato totalmente de acordo com o aumento de conteúdo de carbono para a série.

A literatura reporta a densidade de ligações do c-SiC como sendo de  $4,87 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ , sendo que a amostra J3690h100W é a que mais se aproxima desse valor ( $\sim 2,83 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ ) para a primeira série.

A Figura 5.15 representa o espectro de infravermelho da segunda série de deposição, representada pelas amostras J0990H100W e J0990H200W, ambas com os mesmos

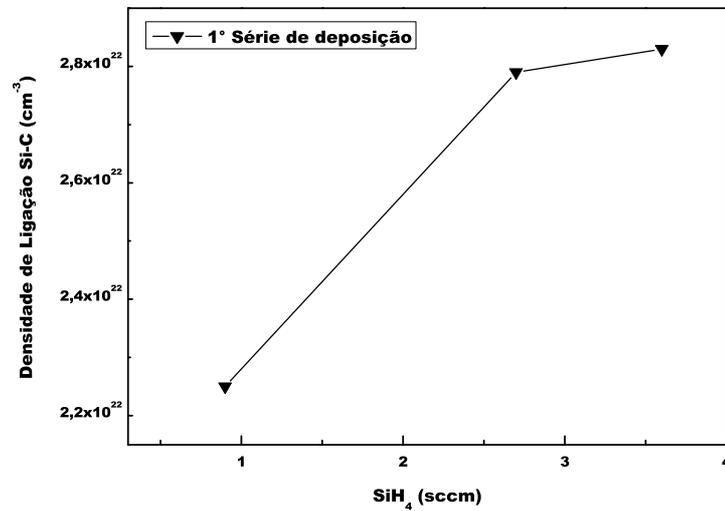


Figura 5.14: Densidade de ligações para primeira série de deposição

fluxos, tanto de silana quanto de metano, porém se diferenciam na potência de rf, sendo 100W para a terceira e 200W para a quarta deposição.

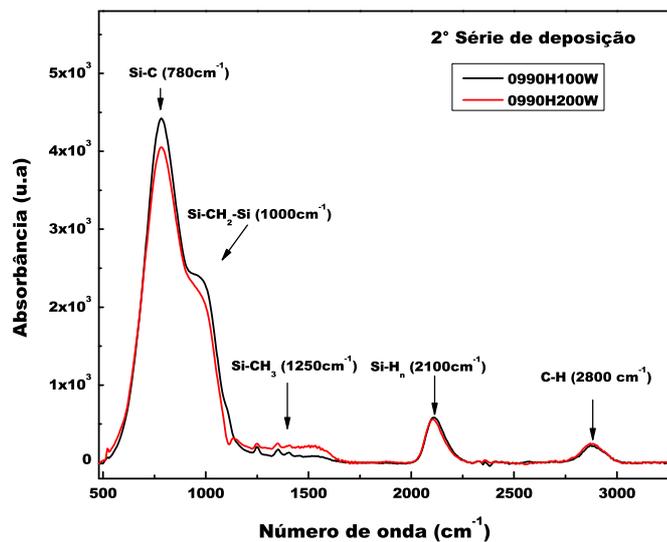


Figura 5.15: Espectros de infravermelho da segunda série de deposição

Os espectros de FTIR mostram que o aumento da potência de rf promove uma maior quantidade de reações químicas entre os radicais de silana e moléculas de metano, e também entre moléculas de metano (saindo do regime de baixa densidade de potência de rf), incorporando uma maior quantidade de carbono na fase sólida. Esse comportamento pode ser visualizado pela banda existente entre  $1100\text{ cm}^{-1}$  e  $1750\text{ cm}^{-1}$ , referente a uma rede de carbono amorfo, para a amostra depositada com 200W de potência. Nota-se que neste intervalo dos números de onda há um aumento das ligações C-C em relação a terceira deposição, e também um abaixamento do *pico/ombro* referente à ligação Si-CH<sub>2</sub>-Si e também da ligação Si-C.

A Figura 5.16 mostra um aumento da densidade de ligações CH<sub>n</sub> da quarta deposição em relação a terceira deposição, isso se dá pela maior incorporação do carbono na quarta deposição, devido à maior potência de rf.

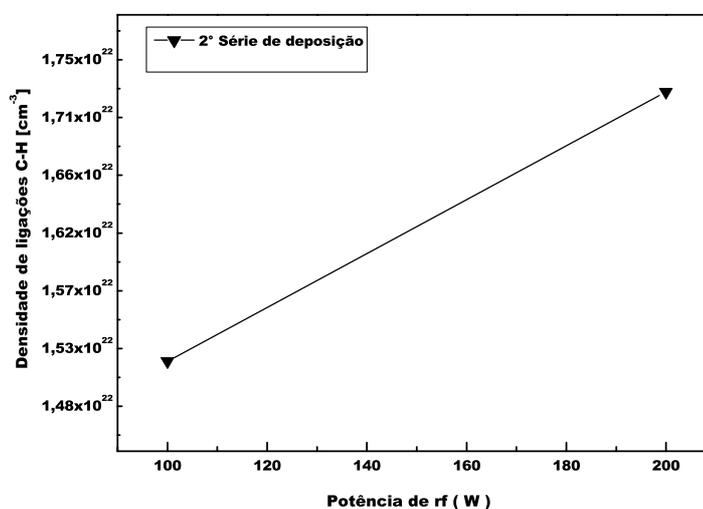


Figura 5.16: Densidade de ligação C-H<sub>n</sub> da segunda série de deposição

Aqui, a deposição sai do regime de baixa densidade de potência de rf e, portanto, as moléculas de metano (presente em maior quantidade na mistura gasosa) são quebradas pelo plasma [6], favorecendo o aparecimento de aglomerados com ligações C-C (do tipo sp<sup>2</sup> e/ou sp<sup>3</sup>) e também de ligações CH<sub>n</sub> com o aumento da concentração de

carbono na fase sólida. Apesar de não termos os dados de RBS para essa amostra, a quarta amostra possui, claramente, conteúdo de carbono maior que os 80% da terceira deposição. Todavia, não foi detectado o aparecimento de ligações  $\text{CH}_n$  na vizinhança de ligações duplas, que ocorrem para números de ondas acima de  $3000\text{ cm}^{-1}$ .

O espectro de infravermelho também mostra uma menor densidade de ligações  $\text{SiH}_n$  da quarta amostra em relação a terceira, Figura 5.17. Vemos claramente a diminuição de sua densidade com o aumento da potência, concordando com resultado do gráfico da Figura 5.16 e com o aumento da concentração de carbono na amostra.

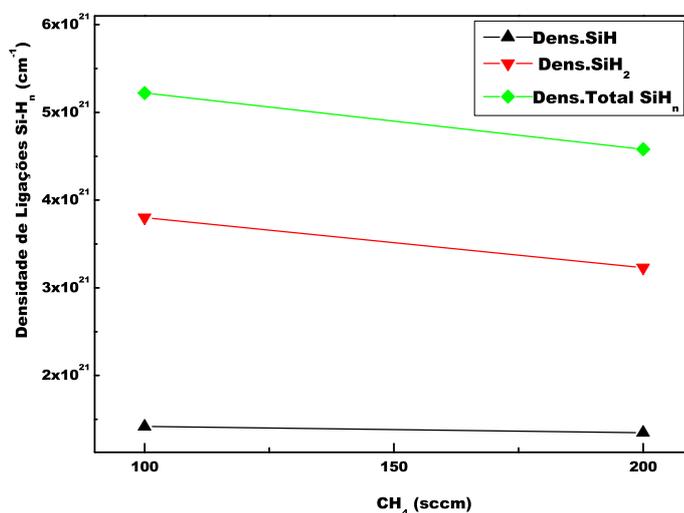


Figura 5.17: Densidade de átomos de H ligados a silício  $[\text{H}]_{\text{Si}}$  para a segunda série.

As posições dos picos referentes aos modos vibracionais dos arranjos atômicos Si-C e Si- $\text{CH}_2$ -Si não variam de maneira significativa para esta série, como pode ser observado na Figura 5.18.

Apesar das intensidades dos picos da terceira e quarta amostra serem, aparentemente, diferentes, a deconvolução por picos gaussianos mostra que a densidade de ligações Si-C desta série permanecem constante. Houve sim um aumento na densidade de modos vibracionais do Si- $\text{CH}_2$ -Si.

A razão  $[\text{H}]_{\text{Si}} / [\text{C}]_{\text{Si}}$  também não apresentou diferença significativa para esta série.

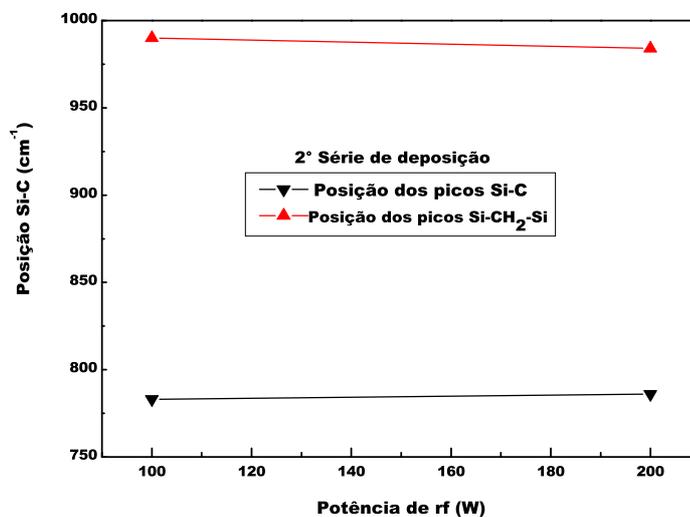


Figura 5.18: Posição dos picos Si-C e Si-CH<sub>2</sub>-Si para a segunda série de deposição.

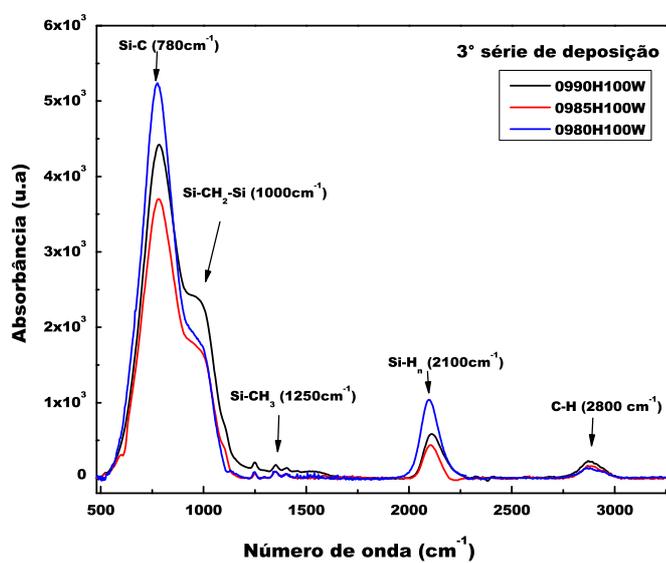


Figura 5.19: Espectros de infravermelho da terceira série de deposição.

A Figura 5.19 apresenta os espectros no infravermelho das amostras da terceira série de deposição, a série de variação do fluxo de metano. Os espectros mostram que com a diminuição do fluxo de metano, há uma consequente redução do conteúdo de

carbono nos filmes, o que é evidenciado, principalmente, pelo aumento na densidade de ligações Si-H<sub>n</sub> e Si-C, o que só seria possível com o aumento do conteúdo de Si no filme.

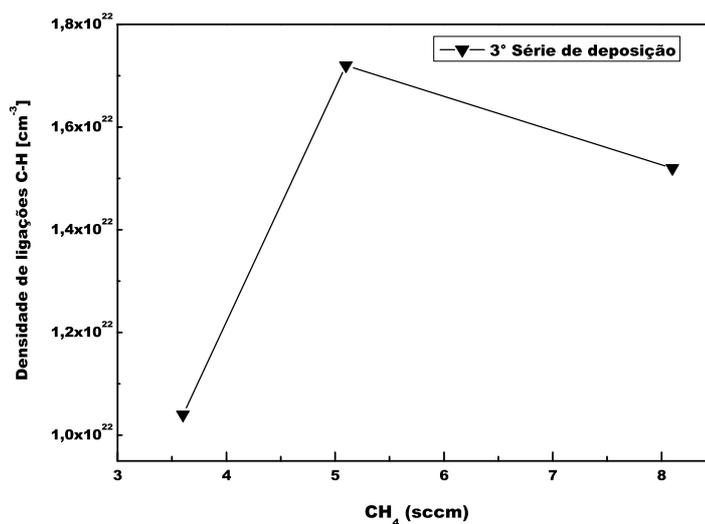


Figura 5.20: Densidade de ligações C-H<sub>n</sub> para a terceira série de deposição.

A densidade de ligações C-H<sub>n</sub> para a série, mostrada na Figura 5.20, está de acordo com esses dados, visto esta decresce bruscamente para a amostra 6, depositada com fluxo de 3,6 sccm de metano.

Na Figura 5.21, temos a densidade de ligações Si-C determinadas após a deconvolução do espectro.

A Figura 5.22 mostra a densidade de ligações Si-H<sub>n</sub> para a terceira série de deposição. Observa-se que as ligações de átomos de silício ligados a hidrogênio é menor para 6 amostra e maior para a terceira amostra que formam a série. Esse resultado concorda com o gráfico da Figura 5.21, pois quando aumenta a estequiometria da amostra temos decréscimo nas ligações Si-H<sub>n</sub>.

A Figura 5.23 mostra os espectros de FTIR da quarta série de deposição. Como a amostra 0990H100W possui  $x=0,80$ , o aumento da densidade de ligações Si-C só pode indicar diminuição do conteúdo de carbono com o aumento da pressão de deposição.

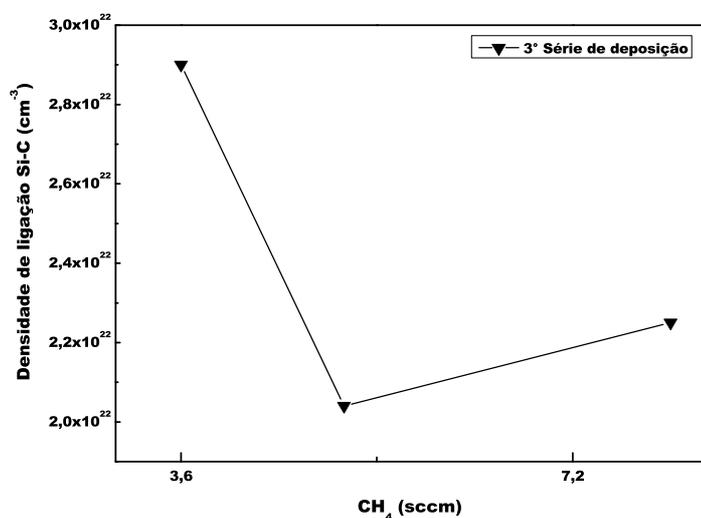


Figura 5.21: Densidade de ligações Si-C para a terceira série de deposição.

Note que o ombro referente às ligações Si-CH<sub>2</sub>-Si quase desaparece, e o deslocamento do pico referente às ligações Si-H<sub>n</sub> para menores valores do número de onda.

Na Figura 5.24 temos a densidade de ligações Si-C encontrada para os filmes da quarta série de deposição. Note que a densidade para a amostra 7, depositada com 1000 mTorr, é equivalente a quantidade de ligações si-C no carbetto de silício cristalino. Esse alto valor da densidade de ligações, indica que a amostra número 7 é altamente ordenada e estequiométrica, sendo similar ao carbetto de silício cristalino.

Esse resultado se deve, principalmente, ao maior tempo de permanência dos gases na câmara de deposição, além claro, do regime de baixa densidade de potência e condições de plasma faminta por silano.

O maior tempo de permanência dos gases permite que os radicais de silana reagissem de maneira adequada, fazendo com que os sub-produtos iniciais da reação (Si-C para a amostra 3) com outros radicais de silana e/ou sub-produtos, gerando produtos provavelmente mais complexos e estequiométricos. Na forma de uma rede tridimensional de Si-C.

Essa hipótese é reforçada pela baixa densidade de ligações Si-H<sub>n</sub> e C-H<sub>n</sub> encontradas

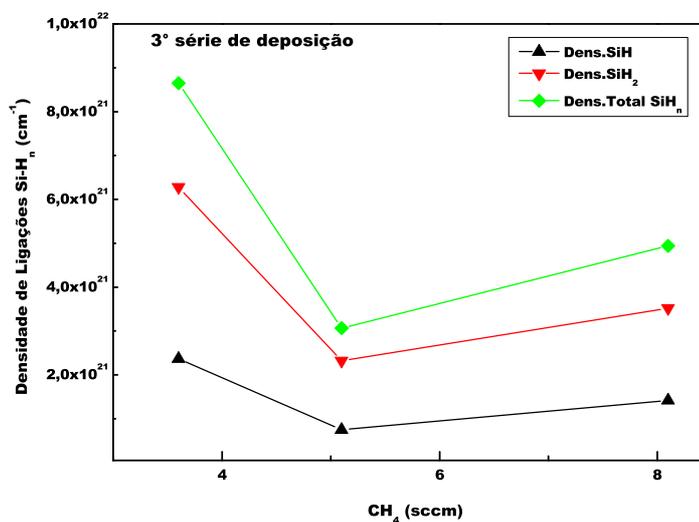


Figura 5.22: Densidade de átomos de H ligados a silício  $[H]_{Si}$  no filme na terceira série de deposição.

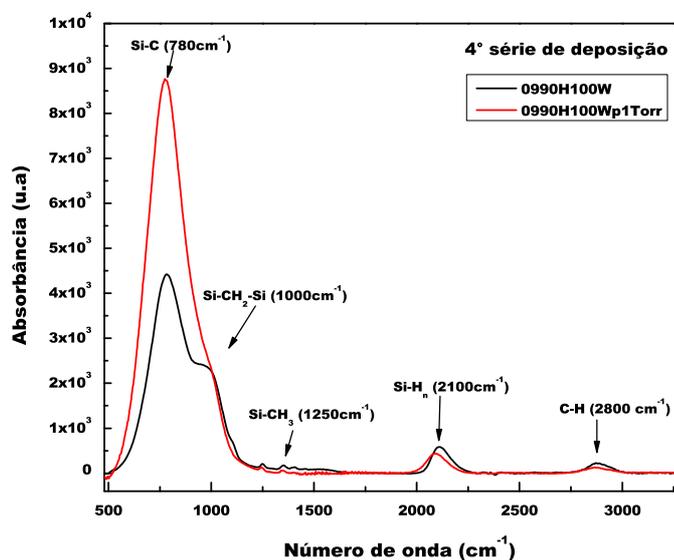


Figura 5.23: Espectro de infravermelho da quarta série de deposição

para a amostra 7, depositada com pressão de 1000 mTorr, como mostram as Figuras 5.25 e 5.26.

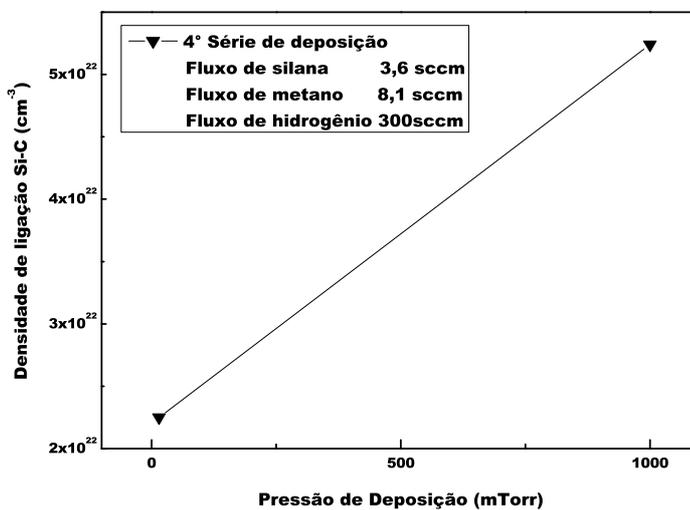
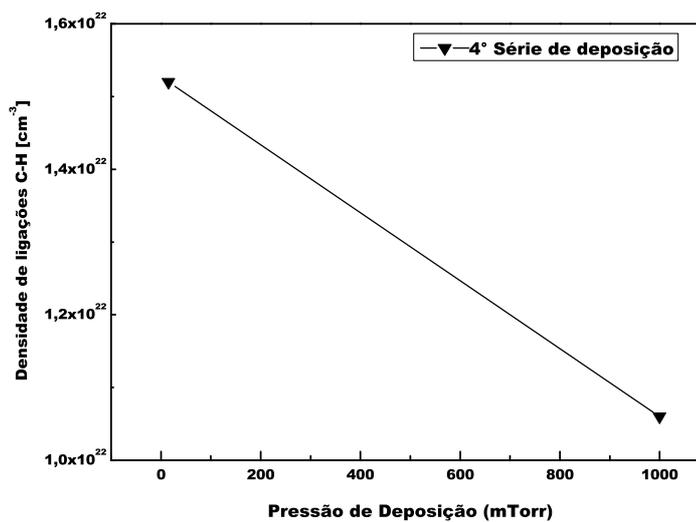


Figura 5.24: Densidade de ligações Si-C para a quarta série de deposição

Figura 5.25: Densidade de ligação C-H<sub>n</sub> da quarta série de deposição

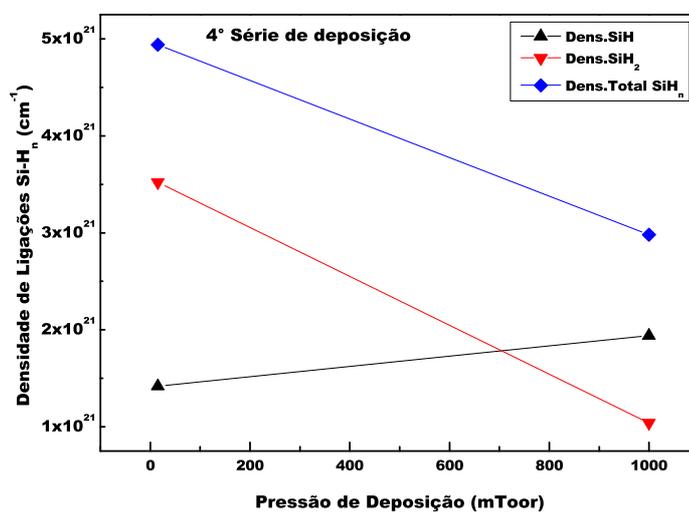


Figura 5.26: Densidade de átomos de H ligados a silício  $[\text{H}]_{\text{Si}}$  para a quarta série de deposição.

# 6

---

## Conclusões

Foram obtidos filmes com gap óptico entre 2,45 (amostra 6) e 3,26 eV (amostra 3). O filme com o maior conteúdo de carbono determinado por RBS foi a amostra 3 (J0990H100W,  $x=0.8$ ), todavia, de acordo com a análise feita por FTIR, a amostra 4 (J0990H200W) possui conteúdo de carbono ainda maior, devido à maior potência de rf utilizada durante a deposição.

Basicamente, a dependência das propriedades químicas e estruturais dos filmes depositados, em função dos parâmetros de deposição como fluxo de silano, fluxo de metano e potência de rf são equivalentes aos já encontrados em outros trabalhos sobre o tema [6]. Todavia, o parâmetro pressão de deposição não havia sido suficientemente explorado, bem como os fluxos de silano puderam ser reduzidos ainda mais neste trabalho, tendo em vista a instalação de novos medidores de fluxo no sistema de deposição utilizado.

O resultado é que, aparentemente, o maior tempo de residência dos gases na câmara de deposição, obtido com o aumento da pressão, é o responsável pela grande melhora das propriedades dos filmes. Aparentemente, com um maior tempo de permanência, os radicais de silana reagem não somente com moléculas de metano, mas também possibilitam que outros radicais de silano reajam com essas moléculas, formando um produto da reação mais próximo de uma rede tridimensional de Si-C. Pelo contrário, com um pequeno tempo de permanência na câmara, a maior concentração de carbono obtida por RBS indica a formação preferencial de produtos do tipo Si-C<sub>4</sub> apenas, não coordenados entre si. Particularmente, foi obtido um filme estequiométrico (amostra 7, J0990H100Wp1000) com densidade de ligações Si-C comparável à do carvão de silício

crystalino, bem como baixa densidade de ligações Si-H<sub>n</sub> e C-H<sub>n</sub>.

Sugere-se aqui, a continuidade desses estudos, estendendo a análise para propriedades mecânicas e outras propriedades estruturais, através da determinação da dureza dos filmes estequiométricos depositados nessas condições, bem como a realização de experimentos de difração de raios X e espectrometria Raman, com a finalidade de detectar nanocristais nos mesmos.

# Referências

- [1] J.J. Berzelius, Ann. Phys., Lpz., 1, 169, (1824).
- [2] A.G. Acheson, Engl. Pat. 17911, (1892).
- [3] H.J. Round, Electrical World, 19, 309, (1907).
- [4] Lely, J.A., Berichte der Deutschen keramischen Gesellschaft e.V, Vol.32,p.229, (1955).
- [5] D.A. Anderson e W.E. Spear, Philos. Mag.B 35, 1 (1977).
- [6] R.J. de Prado, *Tese de Doutorado*, IFUSP, São Paulo, (2001).
- [7] Spear, W. E.; LeComber, P. G.; Substitutional doping of amorphous silicon, Sol.Stat.Com. 17, 1193 (1955).
- [8] R.J. de Prado, *Dissertação de Mestrado*, IFUSP, São Paulo, (1997).
- [9] M. Chaker, S. Boily *al.*, J. Vac. Sci. Tech. B 10 (6), 3191 (1992).
- [10] I.J. McColm, in *Ceramic Materials*, pp. 209-223, Plenum.
- [11] I.Pereyra e M.N.P. Carreño, J. Non-Cryst.Solids 201, 110 (1996).
- [12] A. Madam e M.P. shaw, Physics and applications of amorphous Semiconductors, Academic Press, p.149, (1988).
- [13] Tawada, Y.; Kondo, H.; Hamakawa, Y.; Window effects of hydrogenated amorphous silicon-carbide in PIN a-Si solar-cell, Jpn.J. Appl. Phys.21, 297 (1982).

- [14] Chen, Y. A.; Hsu, M. L.; Hong, J. W.; Chang, C. Y.; Characteristics of SiC-based thin-film LED fabricated using plasma-enhanced CVD system with stainless steel mesh, *Electr.Lett.*35, 387 (1999).
- [15] Pereyra, I.; Carreño, M. N. P.; Andrade, A. M; TFTs with an  $\mathbf{a - Si_{1-x}C_x : H}$  insulator layer, *Springer Proceedings in Physics* 62 387 (1992).
- [16] R.J. Prado, M.C.A. Fantini, I.Pereyra, G.Y.Odo e M.Lepienski, *J.Appl.Cryst* 34, 465 (2001).
- [17] W. H. Zachariasen, *The Atomic Arrangement in Glass*, university chicago, (1932).
- [18] A. F. Padilha, *Materiais de Engenharia Microestrutura e Propriedade*, Hermus, (2007).
- [19] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed. John Wiley Sons. Inc., (1996).
- [20] C.S. Sartori, *Dissertação de Mestrado*, IFUNICAMP, CAMPINAS, (1990).
- [21] Resende, S. M. - *Materiais e Dispositivos eletrônicos*.
- [22] *Introdução à Física do Estado Sólido*, Ivan S. Oliveira e Vitor L.B. de Jesus Ed. Livraria da Física (São Paulo 2005).
- [23] *Solid State Physical Electronic*, por A. Vander Ziel, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, Nueva Jersey (1957).
- [24] N. W. Ascroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt, Inc., 1976.
- [25] Sze, S. M and NG, Kwok K. - *Physics of Semiconductor Devices*. Third Edition.
- [26] P.P.PAVPLOV, *Física del Estado Solido*, Edit Mir. Moscú. (1987).
- [27] J.P. y otros. *Teoría electrónic de los semiconductores no ordenados* (1981).

- [28] S.C.Moss and J.F.Graczyk. Proceedings of the 10th Int. Conf. on the Physics of semiconductors, Cambridge, Mass. E: S.P. Keeler, J.C. Hemel and F.Stern. USAEC, Washington, p.658 (1970).
- [29] M. Cohen, H. Fritzsche e S.R. Ovshinsky, Physical Review Letters 22, 1055 (1959).
- [30] Mattox, D. M. The foundations of vacuum coating technology / Donald M. Mattox.
- [31] Maissel e Glang, ed., Handbook of thin film technology, (1970).
- [32] A.A. Morales, *Dissertação de Mestrado*, EPUSP, São Paulo, (2008).
- [33] ATKINS, P .W. Physical chemistry. 4th . ed., Oxford: Oxford University Press, (1990).
- [34] H. Wieder, M.Cardona and C.G. Guarnieri, Phys. Status Solidi B. 92 – 99 (1979).
- [35] I. Pereyra, M.N.P. Carreño et al., J. Appl. Phys. 84(5), 2371 (1998).
- [36] R.J. Prado, D.R.S. Bittencourt, M.H. Tabacniks et al., J. Appl. Crystallogr. 30, 659 (1997).
- [37] A. Klumpp, U. Schaber et al., Sensors and Actuators A 41, 310 (1994).
- [38] D.L. Williamson, A.H. Mahan et al., Appl. Phys. Letters 55, 783 (1989).
- [39] J. Tauc, in: Amorphous and Liquid Semiconductors, Chap 4, Ed.J.Tauc, Plenum Press, London (1974).
- [40] M. P. Lovell, A.J. Avery, M.W, Vernar, Physical Properties of Material, Pub. Van Nostrand Reinhold Company Ltd, p(221) (1979).
- [41] J.Kenneth Shultis Richard E.Faw (fundamentals of Nuclear ). Étienne, *Science an Engineering*.
- [42] Tabacniks H. Manfredo, ANÁLISE DE FILMES FINOS POR PIXE E RBS.

- 
- [43] J.Kenneth Shultis Richard E.Faw (fundamentals of Nuclear ).Étienne, *Science an Engineering*.
- [44] W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet. Backscattering Spectrometry, Academic Press, New York, (1978).
- [45] M. Mayer. SIMNRA User ´s Guide, Report IPP 9/113, Max Planck Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, (1997).
- [46] J.Tauc, in: Amorphous and ILiquid Semiconductors, Chap.4, Ed.J.Tauc, Plenum Press, London 1974.
- [47] R.S.Sussman and R.Ogden.Phil.Mag B44, 137 (1981).
- [48] E.França, *Dissertação de Mestrado*, UFMT, Mato Grosso, (2010).
- [49] R.J. Prado, M.C.A. Fantini, I. Pereyra, G.Y. Odo e M. Lepienski, J.Appl.Cryst. 34, 465 (2001).
- [50] V. Mastelaro, A.M. Flank, M.C.A. Fantini, D.R.S. Bittencourt, M.N.P. Carreño e I. Pereyra, J. Appl. Phys. 79, 1324 (1996).

# 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](#)