

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS**

Wagner Barbosa da Costa

**Preparação e Caracterização Óptica de Filmes Nanocristalinos de
GaAs:H Depositados por RF Magnetron Sputtering**

**Bauru
2007**

WANGNER BARBOSA DA COSTA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE FILMES
NANOCRISTALINOS DE GaAs:H DEPOSITADOS POR RF
MAGNETRON SPUTTERING**

Dissertação de Mestrado apresentada
como parte de requisitos para a
obtenção do título de Mestre em
Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientador

José Humberto Dias da Silva

**Bauru
2007**

**DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP - BAURU**

Costa, Wangner Barbosa.

Preparação e caracterização óptica de filmes nanocristalinos de GaAs:H depositados por RF magnetron sputtering / Wangner Barbosa Costa, 2007.

80 f. il.

Orientador: José Humberto Dias da Silva.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2007.

1. Filmes finos - Propriedades ópticas. 2. Nanocristalino. 3. GaAs:H. 4. Sputtering. I - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II - Título.

WANGNER BARBOSA DA COSTA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE FILMES
NANOCRISTALINOS DE GaAs:H DEPOSITADOS POR RF
MAGNETRON SPUTTERING**

Dissertação de Mestrado apresentada
como parte de requisitos para a obtenção
do título de Mestre em Ciência e
Tecnologia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva – Orientador

Faculdade de Ciências – Unesp - Bauru

Prof. Dr. Américo Tabata

Faculdade de Ciências – Unesp - Bauru

Prof. Dr. Johnny Vilcarromero Lopez

Universidade Federal de Uberlândia

Bauru, 19 de Setembro de 2007.

**Dedico este trabalho ao meu pai Valdemar, à minha
mãe Iraci e ao meu esposo Marcelo.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor e orientador José Humberto Dias da Silva pela oportunidade e orientação deste trabalho e pela dedicação em minha formação acadêmica.

Agradeço a professora Lígia de Oliveira Ruggiero pela disponibilidade do espectrofotômetro.

Agradeço aos colegas de laboratório e grandes amigos André Luis de Jesus Pereira, Douglas Marcel Gonçalves Leite, Luis Fernando da Silva, Adriano Carvalho e Marcel Henrique Arraya Aviles pelas colaborações e pela prazerosa companhia dentro e fora do laboratório.

Agradeço à minha irmã Vislaine Barbosa da Costa e aos meus familiares, pelo apoio, incentivo e paciência durante a realização deste trabalho.

Agradeço a Secretaria da Educação do Estado de São Paulo pela bolsa oferecida através do Projeto Bolsa Mestrado.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigado!

RESUMO

Filmes nanocristalinos e amorfos de GaAs tem recentemente chamado a atenção de vários grupos de pesquisa devido as suas possíveis aplicações em novos dispositivos ópticos e eletrônicos. Igualmente atraentes são as novas propriedades físicas relacionadas com a estrutura nanocristalina e os efeitos da desordem na estrutura eletrônicas destes materiais. Entre as aplicações existentes, podemos citar o uso destes filmes como camadas anti-guia em lasers com emissão perpendicular à superfície, as camadas “*buffer*” em hetero-epitaxias de GaAs sobre Si, e os filtros interferométricos para a região do infravermelho.

A preparação e a caracterização de filmes nanocristalinos de GaAs hidrogenados e não hidrogenados usando a técnica de *RF magnetron sputtering* foram focalizados neste trabalho. Um alvo de GaAs e uma atmosfera controlada contendo quantidades variáveis de argônio (Ar) e hidrogênio (H₂) foram usadas na deposição do filme. Foi investigada a influência do fluxo de Ar e H₂ na composição, estrutura e propriedades ópticas dos filmes. A influência da temperatura de substrato e potência de deposição também foi analisada.

As técnicas de difração de raios-X e análise da energia de dispersão por emissão de raios-X (EDX), foram utilizadas na análise da estrutura e composição do filme, enquanto medidas ópticas de transmitância e refletância permitiram a determinação do coeficiente de absorção óptica e índice de refração dos filmes. A presença de ligações de hidrogênio nos filmes foi confirmada pelas bandas de absorção do Ga-H e As-H usando um espectrofotômetro de transformada de Fourier (FTIR).

Os resultados mostram que a microestrutura, a composição e as propriedades ópticas do material são fortemente influenciadas por todos os parâmetros investigados, com destaque para o fluxo de hidrogênio utilizado nas deposições.

Os filmes hidrogenados (fluxo de 3,0 sccm de H₂ / 20 sccm de Ar) produzidos a baixa potência (30W) e temperaturas de substrato (60°C), apresentaram maiores valores do gap óptico (1.48 eV) e as menores energias de Urbach (117 eV), sendo portanto compatíveis com as melhores propriedades eletrônicas desta série de filmes. As intensidades e larguras dos picos de difração de raios-X destas amostras não apresentaram diferenças significativas em relação aos filmes não hidrogenados preparados em condições equivalentes, enquanto os parâmetros ópticos calculados são fortemente diferentes. Estes resultados indicam que a combinação de hidrogênio é responsável pela passivação de uma quantidade significativa de defeitos na estrutura eletrônica dos filmes.

Palavras chave: GaAs:H, *sputtering*, nanocristalino, propriedades ópticas

ABSTRACT

The nanocrystalline and amorphous GaAs films are recently attracting the attention of several research groups due to their possible applications in new electronic and optical devices. Also attractive are the new physical properties related to the nanocrystalline structure and the effects of disorder in the electronic structure of these materials. Among the existing applications we can mention the use of these films as antiguides layers in surface emitting lasers, as buffer layers in the GaAs hetero-epitaxy onto Si substrates, and as infrared interferometric filters.

The preparation and characterization of hydrogenated and non-hydrogenated nanocrystalline GaAs films using the RF magnetron sputtering technique were focused here. An electronic grade GaAs wafer target and an atmosphere composed of variable amounts of Ar and H₂ were used in the film depositions. We have investigated the influence of Ar and H₂ fluxes on composition, structure, and optical properties of the films. The influence of substrate temperature and deposition power were also analyzed.

X-ray diffraction and energy dispersive electron analysis (EDX) were used in the analysis of the film structure and composition, while optical transmittance and reflectance measurements allowed the determination of the optical absorption coefficient and refractive index of the films. The presence of bonded hydrogen in the films was confirmed by the Ga-H and As-H absorption bands using Fourier transform infrared spectra (FTIR).

The results show that the microstructure, the composition, and the optical properties of the material are strongly influenced by all the investigated parameters, in special the hydrogen flux used in the depositions.

The hydrogenated films (H_2 flux of 3.0 sccm / Ar flux of 20.0 sccm) produced at relatively low power (30W) and substrate temperature (60°C), have presented the widest optical gap (1.48 eV) and the smallest Urbach's energy (117 meV), being compatible with the best electronic properties of this series of films. The intensities and widths of the X-ray diffraction peaks of these samples did not present important differences with the ones of non-hydrogenated films prepared under equivalent conditions, while the calculated optical parameters are strongly different. These combined results indicate that the hydrogen passivates a significant amount of defects in the electronic structure of the films.

Key words: GaAs:H, sputtering, nanocrystalline; optical properties

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	FUNDAMENTAÇÃO	14
2.1	Conceitos Gerais de Semicondutores	14
2.2	Nanomateriais	17
2.3	Semicondutor Nanocristalino	18
3	MÉTODOS E TÉCNICAS UTILIZADOS	21
3.1	Sputtering	21
3.2	Difração de Raios-X	23
3.3	Espectroscopia de Transmitância e Refletância	26
3.4	Cálculo dos Parâmetros Ópticos	27
3.4.1	Índice de Refração e Espessura	27
3.4.2	Borda de Absorção, Gap e Parâmetro de Desordem	28
3.5	Espectroscopia de Transmitância no Infravermelho	31
4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	34
4.1	Preparação das Amostras	34
4.2	Caracterização das Amostras	38
4.2.1	Medidas de EDX	38
4.2.2	Medidas de Difração de Raios-X	38
4.2.3	Medidas de Transmitância e Refletância	40
5	RESULTADOS	45
5.1	Propriedades Estruturais	45
5.2	Propriedades Ópticas	54
5.2.1	Espectros Associados a Transições Eletrônicas	54
5.2.2	Espectros Associados a Modos Vibracionais	60
6	DISCUSSÃO	65
6.1	Propriedades Estruturais	65
6.2	Propriedades Ópticas	70
7	CONCLUSÕES	77

Introdução

Diversos desafios científicos e tecnológicos estão envolvidos no crescimento de filmes semicondutores de diferentes constituições com propriedades ópticas, eletrônicas, e estruturais otimizadas [1.1,1.2,1.3].

O interesse sobre a produção de filmes otimizados de GaAs amorfo é crescente, dado seu emprego em camadas anti-guia, em arranjos de lasers de cavidade vertical com emissão perpendicular à superfície [1.4], e em filtros interferométricos para a faixa do infravermelho [1.5]. Além disso, os filmes amorfos podem ser recristalizados posteriormente por tratamentos térmicos ou por laser annealing, possibilitando o emprego destes em dispositivos baseados nas propriedades dos materiais ordenados. Uma das vantagens de produzirmos os filmes com estrutura amorfa e nanocristalina é a simplicidade dos sistemas utilizados em relação aos complexos sistemas de Epitaxia por Feixe Molecular (MBE), tradicionalmente utilizados para a produção de filmes nanocristalinos.

Filmes finos amorfos e microcristalinos de GaAs também são potencialmente úteis para dispositivos ópticos e para filtros de interferência no infravermelho. Filtros de interferência são construídos usando camadas alternadas de filmes com diferentes índices de refração. Um bom candidato para filmes de alto índice de refração é o GaAs devido a sua alta transparência entre 1 e 20 μm que é importante para fibras ópticas [1.5].

A presença de hidrogênio durante o processo de deposição tem se mostrado benéfica tanto para as propriedades eletrônicas dos filmes produzidos por *sputtering* [1.6,1.7] quanto para filmes produzidos por *MBE* [1.5,1.8].

A técnica de *RF magnetron sputtering* é muito versátil para a preparação de filmes semicondutores com alto grau de homogeneidade e excelentes propriedades mecânicas e ópticas [1.5,1.9], e consiste em uma alternativa simples e muito menos dispendiosa que as técnicas de *MBE* e Deposição de Vapor Químico a partir de Precursores Metalorgânicos (*MOCVD*). Entretanto, os filmes semicondutores preparados por *sputtering* não apresentam geralmente propriedades adequadas para aplicação em camadas ativas de dispositivos eletrônicos [1.10]. Existe, portanto um interesse no aprimoramento das propriedades estruturais e eletrônicas dos filmes produzidos por esta técnica.

Neste trabalho examinamos as propriedades ópticas e estruturais de filmes de GaAs com e sem hidrogênio preparados pela técnica de *sputtering*. Diferentes parâmetros de deposição como potência, temperatura de substrato, fluxo de argônio, pressão e concentração de hidrogênio foram analisados, com o intuito de avaliar sua influência sobre as propriedades dos filmes.

As principais medidas realizadas foram transmitância e refletância com energias na região do *gap* que nos permitiram calcular o *gap* óptico, E_{04} e energia de Urbach para os filmes depositados com diferentes concentrações de hidrogênio. Outra medida importante foi a Transmitância na Região do Infravermelho (*FTIR*). Através destas medidas foi possível estimar a concentração de hidrogênio efetivamente incorporada ao filme tanto em ligações com o Ga quanto com o As. Medidas de difração de raios-X complementaram nossas caracterizações, pois nos permitiram estimar a fração cristalizada e o tamanho médio dos cristalitos.

No capítulo 2 será feita uma breve descrição das principais propriedades dos semicondutores amorfos, dos nanomateriais e o interesse de se produzir semicondutor nanocristalino.

Nos Capítulos 3 e 4 serão apresentados, respectivamente, os métodos e técnicas, e os procedimentos experimentais utilizados na preparação e caracterização dos filmes aqui estudados.

Nos Capítulos 5 e 6, respectivamente, serão apresentados e discutidos os principais resultados experimentais obtidos sobre os filmes nanocristalinos de GaAs hidrogenados e não hidrogenados (nc-GaAs(/:H)), sob diferentes condições.

E, o Capítulo 6 contém as principais conclusões deste trabalho.

Referências – Capítulo 1

- 1.1 YU, P.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors** – Physics and Materials Properties, Springer Verlag, Berlin, 1996.
- 1.2 CAMPION, R.P.; EDMONDS, K.W.; ZHAO, L.X.; WANG, K.Y.; FOXON, C.T.; GALLAGHER, B.L.; STADDON, C.R. **Journal of Crystal Growth**, vol. 251, p. 311–316, 2003.
- 1.3 PEARTON, S.J.; ABERNATHY, C.R.; OVERBERG, M. E. **Journal of Applied Physics**, vol. 93, p. 1-13, 2003.
- 1.4 YOO, B.S.; CHU, H.Y.; PARK, H.H.; LEE, H.G.; LEE, J. **IEEE J. Quantum Electronics**, vol.33, p.1794, 1997.
- 1.5 OUYANG, L.H.; RODE, D.L.; ZULKIFLI, T.; SHRAUNER, B.A., LEWIS, N.; FREEMAN, M.R. **Journal of Applied Physics**, vol.91, p. 3459-3467, 2002.
- 1.6 CALAWA, A.R. **Applied Phys. Letters**, vol. 33, p.1020, 1978.
- 1.7 SCHUBERT, E.F. **Doping III-V Semiconductors**, Cambridge University Press, Cambridge, Inglaterra, 1993, p. 606.
- 1.8 MURRI, R.; SCHIAVULLI, L.; PINTO, N.; LIGONZO, T. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 139, p. 60-66, 1992.
- 1.9 SMITH, D.L. **Thin Film Deposition: Principles and Practice**. Boston: McGraw Hill, 1995. cap.9, p. 616.
- 1.10 STRITE, S.; MORKOÇ, H. **Journal Vac. Sci. Technol. B**, vol.10, p.1237-1266, 1992.

Fundamentação

Neste capítulo serão abordados alguns aspectos básicos relacionados à estrutura e propriedades ópticas do material estudado.

2.1 Conceitos Gerais dos Semicondutores

Os semicondutores podem ser classificados em dois grandes grupos: o dos cristalinos e o dos amorfos. Os semicondutores cristalinos são caracterizados pela disposição regular dos átomos ao longo da rede, apresentando ordem de curto alcance (SRO – *Short Range Order*) e de longo alcance (LRO – *Long Range Order*). A ordem de curto alcance significa que qualquer átomo da rede cristalina possui o mesmo número de ligações, sendo que estas apresentam sempre os mesmos ângulos e comprimentos. A ordem de longo alcance está associada à existência de periodicidade ao longo da estrutura atômica do material, ou seja, uma determinada célula unitária se repete periodicamente no espaço [2.1]. A Figura 2.1 ilustra os diferentes defeitos que podem ocorrer em uma rede cristalina.

Nos semicondutores amorfos a ausência de uma estrutura atômica ordenada origina a perda da simetria translacional (ou ordem de longo alcance) apresentando apenas a ordem de curto alcance, ou seja, os átomos apresentam ordem apenas em sua vizinhança imediata. Esta falta de simetria da estrutura atômica ou desordem estrutural se deve as variações no comprimento e no ângulo de ligação que influenciam as propriedades ópticas e eletrônicas do material.

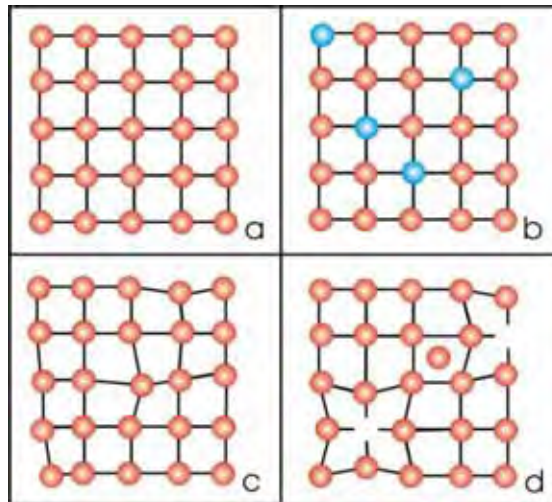


Figura 2.1: Ilustração de diferentes defeitos que podem ocorrer em uma rede cristalina: a) rede sem defeitos; b) defeito substitucional; c) defeito por distorção nos ângulos de ligações; d) defeito por vacâncias ou interstícios.

A existência das ordens de curto e longo alcance no semiconductor cristalino produz uma separação energética bem definida entre os estados ocupados da banda de valência (BV) e os estados vazios da banda de condução (BC), o que dá origem ao gap do material. A ordem de longo alcance também é responsável pela regra de seleção para conservação do momento cristalino, que permite somente transições eletrônicas entre a BV e a BC que conservem o vetor de onda K dos elétrons. No semiconductor amorfo a presença da ordem de curto alcance assegura a formação de uma região de baixa densidade de estados eletrônicos, que é definida como um gap. A perda da ordem de longo alcance nos materiais semicondutores amorfos produz um alargamento na BV e na BC representado principalmente pelo surgimento dos chamados estados de cauda (Figura 2.2(a)). Além disso, a presença de defeitos como *dangling bonds* ou ligações químicas distorcidas criam estados de defeitos no interior do gap [2.2,2.3].

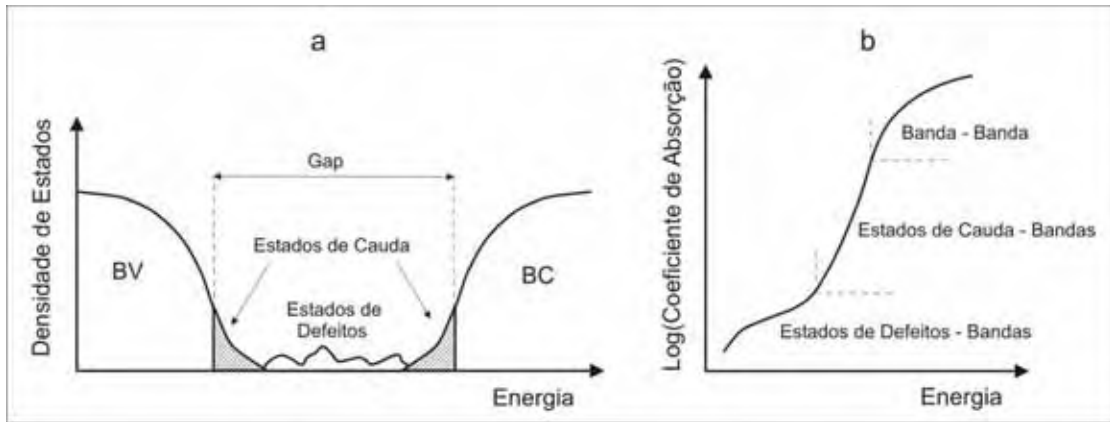


Figura 2.2: Densidade de estados (a) e borda de absorção de um semiconductor desordenado (b) [2.3].

A presença dos estados de cauda e defeitos profundos nos semicondutores amorfos faz com que, diferentemente dos materiais cristalinos, os processos ópticos e eletrônicos não sejam tão bem definidos. Tornando desse modo a definição do gap óptico, a partir do espectro das bordas de absorção óptica desses materiais, uma tarefa não trivial [2.2,2.3]. As formas de determinação dos parâmetros ópticos, tais como gap e parâmetro de desordem eletrônico, serão discutidas posteriormente.

A borda de absorção óptica de um semiconductor amorfo, de forma genérica, pode ser representada como mostra a Figura 2.2(b). Nesta representação podem-se observar três diferentes regiões de absorção, cada uma, regida por transições de elétrons pertencentes a diferentes regiões da estrutura de bandas deste material.

Para os valores de energia maior que a energia do gap obtém-se um alto valor do coeficiente de absorção (α) devido as transições inter-bandas (banda de valência – banda de condução). Nesta região, a absorção óptica de um semiconductor desordenado cresce com a energia do fóton ($\hbar\omega$) conforme a Equação 1:

$$(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = C^*(\hbar\omega - E_g) \quad \text{Equação 1}$$

onde: E_g é o gap de Tauc [2.4] e C^* é uma constante de proporcionalidade que depende da carga efetiva das massas dos elétrons e dos buracos e do índice de refração do semicondutor.

Para valores de energia menores que a energia do gap, a absorção óptica adquire valores que aumentam de modo exponencial com a energia (Equação 2). Nesta região há predominantemente transições eletrônicas entre os estados de cauda e as bandas de valência e condução [2.3, 2.4].

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{E_0}\right) \quad \text{Equação 2}$$

onde: α_0 é o coeficiente de absorção e E_0 é um parâmetro de desordem eletrônico denominado energia de Urbach [2.5].

Em materiais amorfos e policristalinos a energia de Urbach é influenciada pela desordem posicional e pela desordem química. Sendo que a componente térmica é menos significativa. É observada nos materiais desordenados, a quebra da regra de seleção para conservação do momento cristalino, devido à ausência de simetria translacional. Com isso, a absorção nas bordas das bandas é geralmente maior que a observada nos cristais. Observa-se também um aumento significativo na largura da região de Urbach, causadas pelas desordens estruturais e químicas presente [2.3,2.5].

2.2 Nanomateriais

O interesse sobre os nanomateriais tem crescido nesses últimos anos devido a sua grande aplicabilidade numa ampla variedade de tecnologias tais como eletrônica, catalises, cerâmica, armazenamento de dados magnéticos, componentes

estruturais, etc [2.6]. Para satisfazer a demanda tecnológica destas áreas, o tamanho dos materiais tem sido reduzido numa escala nanométrica, por exemplo, a miniaturização de dispositivos eletrônicos funcionais exige a colocação ou a montagem de componentes de escala nanométrica dentro de uma estrutura bem definida. Com o tamanho reduzido dentro de uma escala nanométrica, os materiais apresentam propriedades mecânicas e físicas peculiares e interessantes, como por exemplo, maior difusividade, maior calor específico e melhor resistividade elétrica se comparado com o material convencional [2.6].

Os nanomateriais podem ser classificados em materiais nanocristalinos e em nanopartículas. Os nanocristalinos são materiais policristalinos com tamanhos de grãos numa escala nanométrica (menor que 100 nm), enquanto que nanopartículas são partículas dispersas com diâmetros abaixo de 100 nm [2.6]. A produção de nanomateriais é realizada por modernas tecnologias e cada uma apresenta vantagens e desvantagens [2.6].

As propriedades únicas dos materiais nanocristalinos são derivadas do seu grande número de contorno de grãos quando comparado com um material policristalino convencional. Nos sólidos nanocristalinos, uma grande fração de átomos (até 49%) são contornos de grãos. Assim a estrutura da interface representa um importante papel na determinação das propriedades físicas e mecânicas do material nanocristalino [2.6].

2.3 Semicondutor nanocristalino

A preparação de semicondutores nanocristalino por diferentes técnicas tem sido uma área de grande interesse na última década. Embora a preparação de nanopartículas de GaAs tenha sido realizado por técnicas como método químico,

deposição eletrostático reativo de gás-aerosol, vapor orgânico metálico de fase epitaxial, método eletroquímico [2.7], a produção proposta neste trabalho pelo método de *sputtering* também apresenta vantagens, tais como simplicidade, versatilidade e baixo custo. Um ponto bastante interessante nos nanosemicondutores é a presença de novas propriedades ópticas, estruturais e elétricas [2.7], as quais, são bem diferentes das propriedades dos equivalentes “*bulk*” desses materiais .

A preparação e a caracterização do GaAs nanocristalino, objeto de estudo desse trabalho, será apresentado nos capítulos posteriores.

Referências – Capítulo 2

- 2.1 MADELUNG, O. **Introduction to Solid-State Theory**, Study Edition. Berlin: Springer Verlag, 1996. cap. 9, p. 377-430
- 2.2 CONNEL, G.A.N. Optical Properties of Amorphous Semiconductores, In: BRODSKY. M.H. (Ed.) **Topics in Applied Physics**, v. 36 – Amorphous Semiconductor, 2. ed. Berlin:Springer Verlag, 1985, p. 73-111
- 2.3 FRITZSCHE, H. Density of States in Noncrystalline Solids. In: ADLER, D.; SCHWARTZ, B.B.; STEELE, M.C. **Physical Properties of Amorphous Materials**. New York: Plenum Press, 1985, p. 313-341.
- 2.4 TAUC, J.; in ABELES, F. (editor) **Optical Properties of Solids**, Amsterdam: North-Holand Pub., 1972. cap. 5, p. 277-313.
- 2.5 KURIK, M.V. **Physic Status Solid A – Review Articles**, vol.8, p. 9-45, 1971.
- 2.6 TJON, S.C.; CHEN, H. **Materials Science and Engineering R**. vol 45, p. 1-88, 2004
- 2.7 NAYAK, J.; SAHU S.N. **Applied Surface Science**, vol 182, p. 407-412. 2001

Métodos e Técnicas Utilizados

3.1. Sputtering

É um processo em que o material (alvo) é pulverizado por bombardeio iônico. Os íons acelerados em direção ao alvo são gerados por uma descarga luminescente de um gás ou mistura gasosa em baixa pressão. Sob uma tensão elétrica negativa de centenas de volts aplicada ao catodo, elétrons são gerados, provocando a ionização do gás introduzido na câmara de deposição. Os íons positivos, criados durante a ionização, bombardeiam o alvo e o *sputtering* ocorre [3.1,3.2].

Os íons positivos do plasma são acelerados pelo potencial elétrico ao catodo. As interações entre os íons de baixa energia (até algumas dezenas de eV) e o catodo se localizam nas camadas atômicas superficiais, enquanto as interações com íons de maior energia (centenas de eV e alguns keV) provocam modificações abaixo das camadas superficiais e podem promover a implantação de átomos no alvo e produzir defeitos em cascata [3.1].

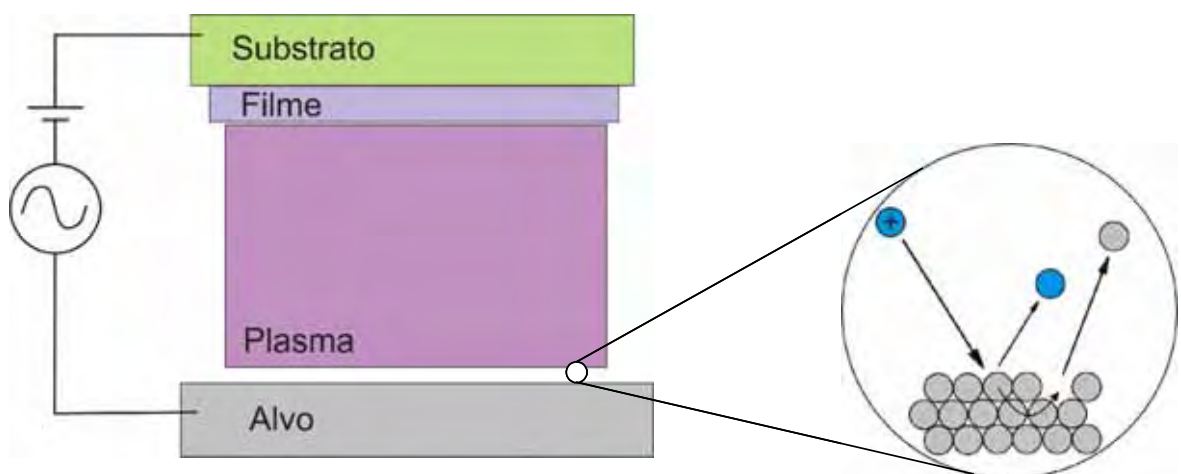


Figura 3.1: Esquema de ejeção de átomos pelo bombardeamento iônico de um alvo por um plasma.

Durante o choque, o íon incidente de baixa energia transfere uma parte de sua energia e seu momento linear ao átomo do alvo. Se a energia transmitida foi suficientemente grande, este átomo entra em colisão com outros átomos do alvo até que a energia de cada átomo seja inferior à energia mínima de deslocamento característica do material do alvo. Esta seqüência de colisões, produzida ao longo da trajetória do íon incidente, é um fenômeno típico do processo de *sputtering* [3.1]. Nesta seqüência de colisões, certos átomos próximos à superfície do alvo adquirem um momento linear cuja componente normal à superfície é capaz de arrancá-los do material.

As partículas ejetadas são constituídas de moléculas e átomos, geralmente, eletricamente neutras, e apenas uma pequena fração do fluxo (menos de 1%) se ioniza ao atravessar o plasma. A energia média das partículas ejetadas varia de alguns eV a dezenas de eV. Ao longo da trajetória alvo – substrato, uma fração da energia média das partículas é dissipada por colisões com as partículas do gás. Estas dissipações dependem da distância entre alvo – substrato e do livre caminho médio das partículas. Nos processos de *sputtering*, a taxa de deposição de filmes finos é determinada pelo fluxo de partículas energéticas incidentes, o qual é relativamente baixo. Uma forma de se melhorar esta taxa é a utilização de dispositivos chamados *magnetrons* [3.1,3.2].

Os *sputtering magnetrons* se constituem dispositivos de catodos frios usados geralmente como diodos. O plasma é gerado entre o catodo (alvo) e o anodo (paredes da câmara de deposição) em pressões na ordem de mTorr através da aplicação de altas tensões, que podem ser aplicados em regime contínuo ou alternado. A descarga é mantida pela ionização do gás de *sputtering* produzida pelos elétrons secundários emitidos do catodo e que são acelerados em direção ao

plasma pela diferença de potencial elétrico existente na bainha do catodo. O que diferencia um catodo *magnetron* de um catodo convencional é a presença de um campo magnético. O campo magnético estacionário de um *magnetron* é orientado paralelamente à superfície do catodo de tal forma que os elétrons secundários emitidos durante o *sputtering* descrevem trajetória espirais fechadas ao longo da resultante da deriva $\vec{E} \times \vec{B}$, onde \vec{E} é o vetor campo elétrico proveniente da fonte de energia que produz o plasma e \vec{B} é o vetor campo magnético estacionário gerado pelos ímãs permanentes alojados no interior do catodo. Aprisionados em suas trajetória espirais, os elétrons permanecem por mais tempo no interior do plasma, provocando um número maior de colisões ionizantes e, conseqüente, um aumento na população de íons. Isto gera um acréscimo no fluxo dos íons incidentes no alvo (catodo), aumentando por sua vez o fluxo de átomos ejetados e, portanto, elevando a taxa de deposição.

3.2. Difração de Raios-X

A difratometria de raios-X é uma técnica não destrutiva muito utilizada para a investigação dos arranjos estruturais dos átomos nos materiais.

Numa definição simples e concisa, cristais são arranjos atômicos ou moleculares cuja estrutura se repete numa forma periódica tridimensional. Para simplificar a representação de um cristal, pode-se considerar que este é formado por um conjunto de planos cristalinos separados por uma distância interplanar d_{hkl} , onde h , k , e l são conhecidos como índices de Miller, que correspondem ao inverso do valor em que o plano corta os eixos convencionais. A distância interplanar d_{hkl} , pode ser determinada por:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad \text{Equação 1}$$

onde: d_{hkl} é a distancia interplanar; h , k e l são os índices de Miller e a , b e c os parâmetros de rede da cela unitária.

Devido a geometria dos cristais e ao fato dos comprimentos de onda dos raios-X serem da mesma ordem da distância interplanar d_{hkl} , a ocorrência do fenômeno de difração é resultado da interação de um feixe de raios-X com um cristal [3.3,3.4].

Um feixe de raios-X difratado é composto por um grande número de raios espalhados em diferente planos do cristal. Estes raios, depois de “refletidos” pelos planos do cristal, possuem diferentes fases e podem se reforçar ou se anular mutuamente devido ao fenômeno de interferência. Para que haja uma interferência construtiva dos raios espalhados é necessário que seja obedecida a lei de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta) \quad \text{Equação 2}$$

onde: λ é o comprimento de onda, d_{hkl} é a distancia interplanar e θ é o ângulo.

Em amostras de filmes finos a modalidade dessa técnica que é mais utilizada é o método de incidência rasante, onde o ângulo de incidência permanece fixo em θ_i e o ângulo de detecção é variado em 2θ (Figura 3.2). Esse método é o mais indicado para análise cristalina de filmes finos por limitar a penetração na profundidade perpendicular ao filme, diminuindo ou eliminando o sinal do substrato.

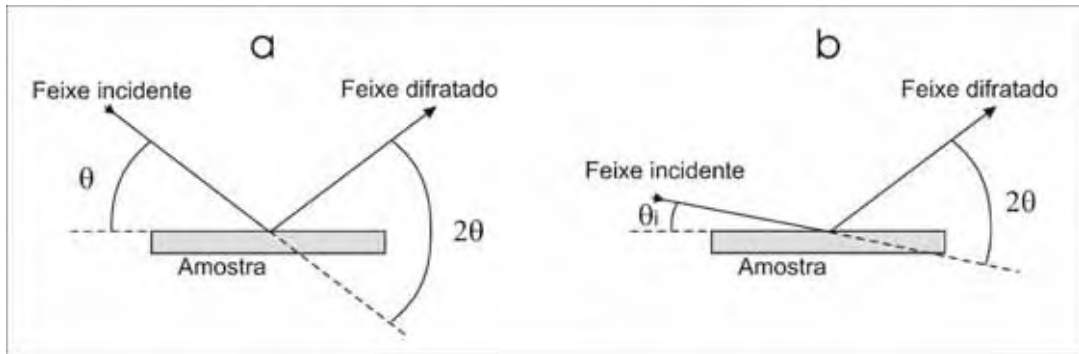


Figura 3.2: Ilustração dos tipos de medidas de difração de raios-X: (a) método de Bragg Bretano; (b) método de incidência rasante.

Os difratogramas de raios-X de materiais policristalinos consistem em picos de Bragg, provenientes da componente cristalina, e uma banda larga proveniente da componente amorfa. As posições e intensidades dos picos de Bragg identificam a estrutura, a composição e a orientação preferencial de crescimento. A largura dos picos está relacionada com a cristalinidade do material, ou seja, com o tamanho médio dos cristalitos e possíveis distorções na rede.

Os parâmetros de rede de uma cela unitária podem ser calculados, a partir dos difratogramas de raios-X utilizando os valores das posições do pico de difração ($2\theta_B$), dos índices de Miller (h , k e l) e do comprimento de onda (λ) da radiação utilizada nas medidas de difração. Para o caso de uma cela unitária cúbica, seus parâmetros de rede são iguais, ou seja, $a = b = c$. Logo, o parâmetro de rede da amostra pode ser estimado utilizando a seguinte equação:

$$a = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\lambda}{\sin \theta_B} \quad \text{Equação 3}$$

onde: a é o parâmetro de rede de uma cela cúbica, λ é o comprimento de onda da radiação e θ_B é o ângulo de Bragg referente a posição do pico.

O tamanho médio dos cristalitos é estimado utilizando a equação de Scherrer [3.5] (Equação 4), que relaciona a largura a meia altura do pico de difração com o tamanho médio dos grãos cristalinos:

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad \text{Equação 4}$$

onde: t é o diâmetro médio dos cristalitos, B é a largura à meia altura do pico de difração, λ é o comprimento de onda da radiação e θ_B é o ângulo de Bragg referente a posição do pico.

3.3. Espectrometria de Transmitância e Refletância no UV-Vis-NIR

A caracterização de nossas amostras de GaAs(:H) foi baseada em seus respectivos espectros de transmissão e reflexão. A transmissão óptica através de um filme fino é dada pela razão entre as intensidades luminosas transmitida (I_t) e incidente (I_0), ou seja:

$$T = I_t/I_0. \quad \text{Equação 5}$$

Para os filmes depositados sobre um substrato transparente na região de interesse (sílica fundida, por exemplo), o espectro de transmissão óptica apresenta franjas devido a fenômenos de interferência. Uma análise detalhada dos máximos e mínimos destas franjas de interferência nos fornece a espessura e o índice de refração do filme considerado [3.2].

3.4. Cálculo de Parâmetros Ópticos

Para a determinação da espessura, do índice de refração e do coeficiente de absorção, a partir de medidas de transmitância na faixa do UV-Vis-NIR dos filmes depositados sobre SiO₂, foi utilizado métodos existentes [3.6,3.7], os quais estão descritos na Seção 3.5.1.

Em seguida, com os valores do índice de refração e do coeficiente de absorção obtidos através desses métodos foi possível determinar o *gap* óptico e a energia de Urbach, parâmetros importantes para o entendimento das propriedades ópticas do material [3.8-3.11].

3.4.1. Índice de Refração e Espessura

Existem na literatura muitos métodos de cálculos para se determinar o índice de refração (n_0), a espessura (h) e o coeficiente de extinção (k) de filmes finos tendo como dados os espectros de transmitância e/ou refletância.

Para calcular o índice de refração (n_0) e a espessura (h) foi utilizado, neste trabalho, a técnica de Cisneros [3.6,3.7] e rotinas computacionais a partir de medidas de transmitância. Através destas rotinas, o índice de refração é calculado nos mínimos de interferência e, interpolados para os outros valores de energia. O cálculo da espessura é obtido a partir dos valores de n e das distâncias entre os máximos e mínimos de interferência. O coeficiente de extinção é calculado para os pontos máximos de interferência utilizando um valor de n arbitrário (próximo do esperado para o material em questão). Os valores de k obtidos nessa etapa são interpolados para os pontos mínimos de interferência, calculando um novo valor de n . Em seguida, os novos valores de n dos mínimos são interpolados para os pontos de máximos e, agora, novos valores de k são obtidos [3.6,3.7].

Com os valores de índice de refração calculados para cada ponto de máximo e mínimo, é possível determinar a função de dispersão ($n_{WD}(\omega\hbar)$) do índice de refração com a energia do fóton ($\omega\hbar$), de acordo com o modelo de Wemple e DiDomenico [3.12].

Também é possível calcular o índice de refração na região de média absorção ($T < 3\%$) utilizando o espectro de refletância [3.6]. Neste caso é necessário conhecer o coeficiente de absorção da região de energia desejada, o que pode ser feito utilizando as medidas de transmitância, ou em alguns casos menos críticos pode-se usar os valores conhecidos do material cristalino. A partir desses dados é possível calcular o índice de refração aplicando a seguinte fórmula:

$$n = \frac{(1+R)}{(1-R)} \cdot \sqrt{\frac{(1+R)^2}{(1-R)^2} - (k^2 + 1)} \quad \text{Equação 6}$$

onde: R é a refletância do filme e k é o coeficiente de extinção obtido a partir do valor do coeficiente de absorção do material cristalino.

3.4.2 Borda de Absorção, *Gap* Óptico e Parâmetro de Desordem

A partir do espectro de transmitância, dos valores de índice de refração e da espessura do filme, obteve-se o coeficiente de absorção em função da energia dos fótons incidentes. Os espectros de absorção óptica, de um semiconductor amorfo, apresentam três regiões distintas:

- Região de altas energias – corresponde a transições ópticas entre as bandas de valência e de condução, ou transições banda-a-banda. É nesta região que conseguimos obter informações sobre o *gap* óptico do material;

- Região de energias intermediárias – envolvendo transições ópticas entre estados de cauda e de onde podemos inferir a respeito da desordem topológica do material, e;
- Região do *sub-gap* – relacionada a transições entre estados localizados (*DB*) e as bandas de condução e valência. Relaciona-se, também, a vibrações de átomos leves na estrutura do material e/ou modos ressonantes da estrutura da rede. Nesta região, é possível obter informações sobre a densidade de defeitos no material.

A partir do espectro da borda de absorção, pode-se determinar o *gap* óptico do filme. Em uma das definições mais simples, o valor do *gap* óptico pode ser obtido diretamente, a partir da energia correspondente ao coeficiente de absorção $a = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ denominado E_{04} (Figura 3.3). Outras definições tais como o *gap* de Tauc [3.9,3.10] também podem ser utilizados para a determinação do *gap* óptico de semicondutores desordenados (Figura 3.4). Este último método consiste em fazer uma representação gráfica do tipo $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ versus $(\hbar\omega)$, onde a é o coeficiente de absorção e $(\hbar\omega)$ a energia do fóton. O ponto de cruzamento entre a extrapolação da região linear de $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ e o eixo de energia indica o valor do *gap* óptico de Tauc (E_g).

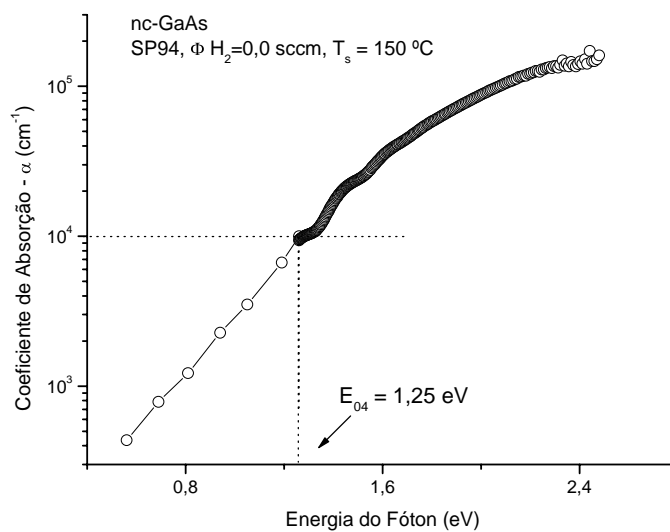


Figura 3.3: Determinação do *gap* óptico (E_{04}) de filme de nc-GaAs

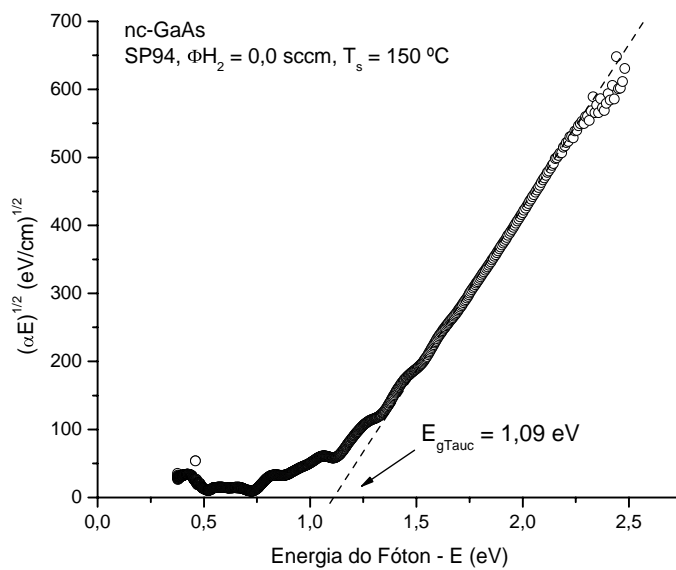


Figura 3.4: Determinação do *gap* de Tauc (E_g) para filme de nc-GaAs.

Na região de energia intermediária do espectro de absorção óptica, é possível inferir sobre a desordem do material. Esta região também é conhecida como região de Urbach [3.11]. Para determinar o parâmetro de desordem eletrônico, também conhecida como energia de Urbach (E_0), basta fazer uma interpolação na região de energia intermediária do espectro de absorção óptica, obtendo uma reta cujo inverso da inclinação nos fornece a energia de Urbach (E_0) (Figura 3.5). A energia de Urbach é associada (inversamente proporcional) ao grau de desordem do material [3.11].

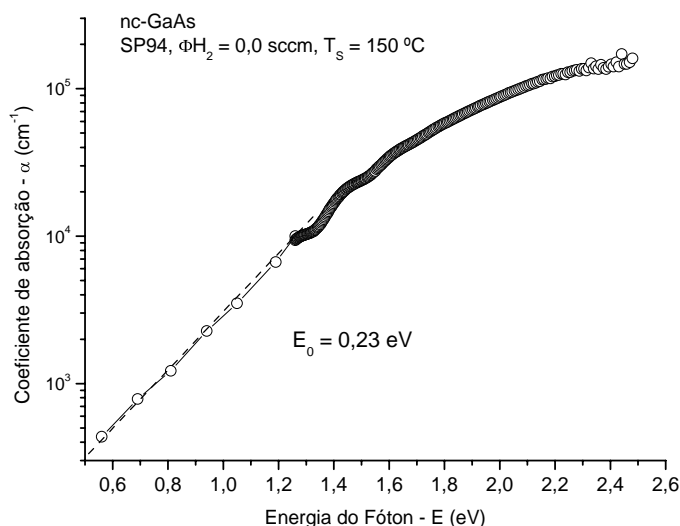


Figura 3.5: Determinação da energia de Urbach do filme de GaAs.

3.5. Espectrometria de Transmitância no Infravermelho

O método experimental utilizado para caracterizar as ligações de hidrogênio com a rede nos semicondutores amorfos é a espectroscopia de infravermelho. A interpretação dos espectros em termos de ligações específicas do hidrogênio e seus modos de vibração no a-GaAs:H foi revisado em detalhe por Cardona [3.13].

As configurações dos monohidretos exibem três diferentes modos de vibração: (i) o chamado modo ressonante, no qual a rede de átomos e o átomo de hidrogênio movem-se em fase com amplitudes similares; (ii) o modo estiramento (*stretching*) do deslocamento de H e da rede fora de fase, ao longo do eixo de ligação; (iii) o modo entortamento (*bending*) duplamente degenerado, no qual os átomos de H movem-se perpendicularmente à direção da ligação. Modos semelhantes existem para as configurações dos dihidretos, onde dois átomos de H estão ligados ao mesmo átomo da rede.

Não só informação sobre as configurações das ligações do hidrogênio é obtida dos espectros de infravermelho. A concentração do hidrogênio ligado pode ser estimada a partir desses espectros do infravermelho. Essa concentração de hidrogênio pode ser determinada pela integral da absorção do modo vibracional.

Referências – Capítulo 3

- 3.1 SMITH, D.L. **Thin Film Deposition: Principles and Practice**. Boston: McGraw Hill, 1995. cap.9, p. 453-555.
- 3.2 CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes**, New York: John Wiley & Sons, 1980. cap. 6, p. 177-285.
- 3.3 CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. New Hersey: Prentice-Hall Inc., 2001. cap. 2, p. 31-85.
- 3.4 CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. New Hersey: Prentice-Hall Inc., 2001. cap. 3, p. 89-122.
- 3.5 CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. New Hersey: Prentice-Hall Inc., 2001. cap. 5, p.167-183.
- 3.6 CISNEROS, J.I. **Ondas eletromagnéticas – Fundamentos e Aplicações**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001. cap. 7, p. 199-250.
- 3.7 CISNEROS, J.I. **Applied Optics**, vol. 37, n. 22, p. 5262-5270, 1998.
- 3.8 PANKOVE, J.I. **Optical Processes in Semiconductors**. New York: Dover Publications Inc., 1981.
- 3.9 MOTT, N.F; DAVIS, E.A. **Electronic Processes in Non-Crystalline Material**. Oxford: Pergamon, 1971.
- 3.10 TAUC, J.; in ABELES, F. (editor) **Optical Properties of Solids**, Amsterdam: North-Holland Pub., 1972. cap. 5, p. 277-313.
- 3.11 KURIK, M.V. **Physic Status Solid A – Review Articles**, vol.8, p. 9-45, 1971.
- 3.12 WEMPLE, S.H.; DIDOMENICO, M. **Physical Review B**, vol.3, p. 1338-1351, 1971.
- 3.13 WANG, Z.P.; LEY, L.; CARDONA, M. **Physical Review B**, vol. 26, p. 3249-3258, 1982.

Procedimento Experimental

4.1. Preparação das Amostras

Os filmes de GaAs e GaAs:H analisados neste trabalho foram depositados através da técnica de *RF magnetron sputtering*, por André Luis de Jesus Pereira [4.1]. A deposição de algumas amostras contou com a colaboração da autora desta dissertação. O sistema de *sputtering* do Laboratório de Filmes Semicondutores utiliza um porta-alvo, sistema de bombas, controle eletrônico de pressão e fluxo de gases, gerador de RF, e casador de impedância comerciais Figura 4.1(a). A câmara foi construída em aço inox, com vedação do tipo *conflat*, o que permite atingir pressões residuais da ordem de 10^{-8} Torr.

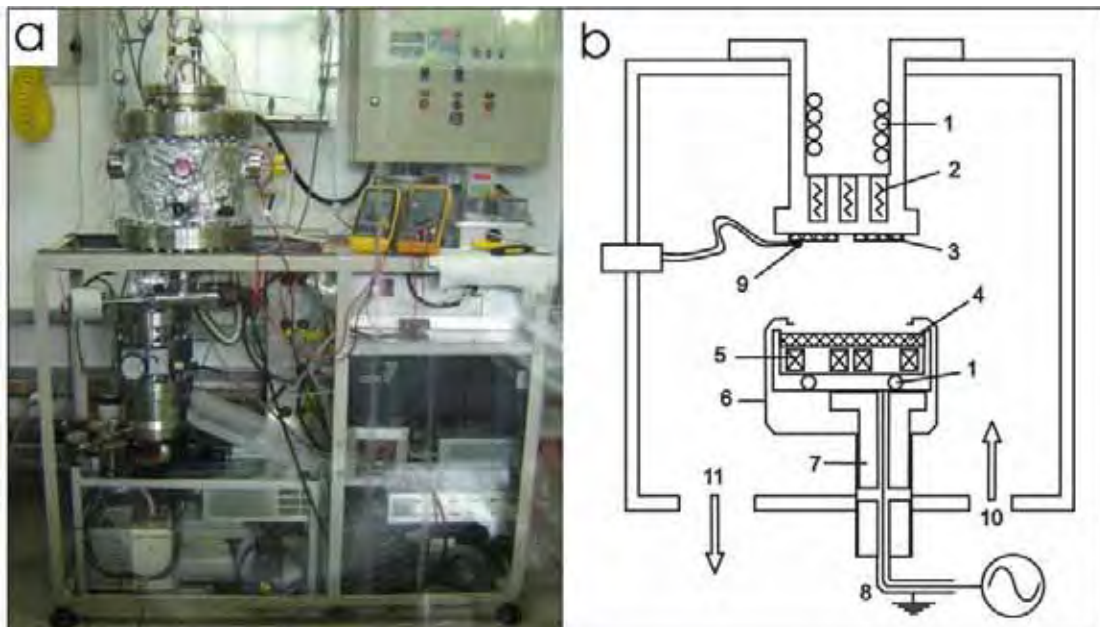


Figura 4.1: (a) Foto do sistema de *sputtering* utilizado nas deposições; (b) Desenho esquemático do interior da câmara de deposições: 1-circuito de água gelada; 2-resistências de aquecimento; 3-substratos; 4-alvo; 5-ímãs permanentes; 6-shield; 7-isolante elétrico; 8-cabo de RF; 9-termopar; 10-admissão de gases; 11-sistema de vácuo.

A câmara, que foi especialmente projetada para o sistema, possui diâmetro de 350 mm e abriga porta-alvo de 100 mm de diâmetro. O alvo e o porta-substrato possuem suas superfícies horizontais paralelas e a distância entre si é de 50 mm. O sistema permite controle automático de vazão de gás, pressão total na câmara e potência de rádio frequência Figura 4.1(b).

Neste sistema foi possível preparar amostras com condições variáveis de pressão, de potência, fluxo de argônio e hidrogênio e temperatura de substrato, conforme Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros de deposição dos filmes de GaAs(:H) preparados por *RF magnetron sputtering*.

Parâmetros	Intervalo de Valores
Tempo de Deposição	<i>20 min – 180 min</i>
Potência de RF	<i>12W – 180W</i>
Fluxo de Ar	<i>20sccm – 60sccm</i>
Fluxo de H ₂	<i>0sccm – 20sccm</i>
Temperatura de Substrato	<i>60 °C – 250 °C</i>
<i>Pressão</i>	<i>1,5x10⁻² Torr – 9,0x10⁻² Torr</i>

As amostras foram crescidas sobre substratos de sílica fundida (a-SiO₂), silício cristalino (c-Si) com eixo orientado na direção <100> e na direção <111>, arseneto de gálio cristalino (c-GaAs) com eixo orientado na direção <100> e aço inox. Os filmes foram crescidos em diferentes tipos de substratos para que se pudesse caracterizá-los por diferentes técnicas, já que cada uma requer um tipo de substrato específico. Os substratos foram previamente limpos através de banhos em detergente e água deionizada, acetona fervente (3 vezes) e ultra-som em álcool isopropílico (3 vezes). Nenhum tratamento foi realizado para remoção de camadas de óxido dos substratos cristalinos.

O controle da temperatura de substrato foi realizado por meio de resistências externas e um controlador digital programável Digimec (DM121). O termopar utilizado para monitorar a temperatura foi colocado diretamente na superfície de deposição de um substrato de sílica fundida (α -SiO₂). A temperatura registrada externamente no controlador mostrou-se bem superior a temperatura interna registrada sobre o substrato ($T_{\text{int}} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{ext}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$).

O alvo utilizado para o crescimento dos filmes de GaAs e GaAs:H foi uma lâmina comercial de GaAs monocristalino não dopado de 100 mm de diâmetro e 6 mm de espessura, fornecida pela empresa Ramet (Rússia).

Antes de iniciar a deposição do filme foi feito um aquecimento da câmara para eliminar moléculas de água e outras impurezas das paredes do sistema. A temperatura atingida durante o aquecimento foi de aproximadamente 90 °C com um tempo de duração superior a 12 horas. Após este aquecimento a pressão residual no sistema chegou a atingir valores da ordem de 10^{-8} Torr.

O sistema eletrônico de RF mediu a tensão de bias (V_{bias}) e mostrou os valores no painel. Esses valores de tensão no “capacitor” do *sputtering* variaram com o fluxo de hidrogênio, conforme será discutido posteriormente na Seção 6.1.

Os parâmetros de deposição das amostras utilizadas neste trabalho foram apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Parâmetros de Deposição dos filmes de GaAs(:H) preparados por *RF Magnetron Sputtering*.

Parâmetros de Deposição									
	Amostra	Pot. (W)	Dens. Pot (mW/cm ²)	Flx. Arg./H ₂ (sccm)	Flx H ₂ (sccm)	Pres. Total (Torr)	Tempo (min)	Temp. Substr. (°C)	V-Bias (V)
1	SP37	30	400	20	1,0	1,50E-02	60	60	70,0
2	SP38	30	400	20	0,3	1,50E-02	60	60	71,4
3	SP39	30	400	20	20,0	1,50E-02	60	60	27,0
4	SP40	30	400	20	3,0	1,50E-02	60	60	60,0
5	SP41	30	400	20	5,0	1,50E-02	180	60	49,8
6	SP42	30	400	20	0,3	1,50E-02	180	60	63,8
7	SP43	30	400	20	0,0	1,50E-02	180	60	75,5
8	SP44	30	400	20	7,5	1,50E-02	180	60	41,0
9	SP45	30	400	20	12,5	1,50E-02	180	60	35,7
10	SP46	30	400	20	1,0	1,50E-02	180	60	58,3
11	SP47	30	400	20	10,0	1,50E-02	180	60	25,5
12	SP48	30	400	20	3,0	1,50E-02	180	60	52,0
13	SP49	30	400	20	0,0	1,50E-02	180	60	75,0
14	SP50	30	400	20	3,0	1,50E-02	180	60	69,5
15	SP64	30	400	20	3,0	1,50E-02	180	60	76,0
16	SP65	30	400	30	0,0	1,50E-02	59	60	77,8
17	SP66	30	400	30	0,3	1,50E-02	59	60	87,3
18	SP67	30	400	30	0,5	1,50E-02	57	60	72,0
19	SP68	30	400	30	1,0	1,50E-02	52	60	70,3
20	SP69	30	400	30	3,0	1,50E-02	76	60	66,8
21	SP70	30	400	30	5,0	1,50E-02	58	60	61,0
22	SP71	30	400	30	10	1,50E-02	79	60	55,8
23	SP72	30	400	30	12,5	1,50E-02	78	60	54,3
24	SP73	30	400	60	0,3	1,50E-02	59	60	76,0
25	SP89	180	2400	20	10	1,50E-02	20	247	336,0
26	SP90	90	1200	20	10	1,50E-02	40	250	197,8
27	SP91	30	400	20	10	1,50E-02	120	151	118,0
28	SP92	180	2400	20	0	1,50E-02	20	230	281,8
29	SP93	90	1200	20	0	1,50E-02	40	193	235,8
30	SP94	30	400	20	0	1,50E-02	120	150	114,8

Pot. = Potência de rádio-frequência
 Dens. Pot. = Densidade de potência
 Flx. Arg. = Fluxo de argônio
 Flx. H₂ = Fluxo de hidrogênio

Pres. Total = Pressão total residual
 Tempo = Tempo de deposição da amostra
 Temp.Subst. = Temperatura do Substrato
 V-Bias = Tensão de bias

4.2. Caracterização das Amostras

4.2.1. Medidas de EDX

As medidas de Análise da Energia de Dispersão por Emissão de Raios-X (EDX - *Electron Dispersive Analysis*) foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura Zeiss DSM 960 do Laboratório de Caracterizações de Materiais e Dispositivos do Instituto de Física da USP de São Carlos. Essas medidas foram feitas nos filmes crescidos sobre substrato de aço inox.

A partir dessas medidas foi determinada a relação entre as concentrações de Ga e As nas amostras de GaAs(/:H) em função do fluxo de hidrogênio e argônio.

4.2.2. Medidas de Difração de Raios-X

A caracterização da estrutura das amostras foi feita através de medidas de Difração de Raios-X (XRD – *X-Ray Diffraction*). Estas medidas foram realizadas no Difrátômetro Rigaku (Ultima 2000+) do Projeto Multi-usuários da Faculdade de Ciências da Unesp de Bauru.

As configurações do equipamento para a análise dos filmes de arseneto de gálio (GaAs), foram as seguintes: intervalo do ângulo de detecção: 15° a 75°; com ângulo rasante de 3°; intervalo de pontos de 0,02° e velocidade de varredura de 1,2°/min. O comprimento de onda utilizado foi $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ (CuK_α).

A partir das larguras e das intensidades dos picos de Difração de Raios-X nas diferentes amostras, obteve-se informações qualitativas da evolução dos tamanhos médios dos cristalitos e da fração cristalizada dos filmes de GaAs(/:H).

A largura e a intensidade máxima do pico de difração correspondente aos planos (111) do GaAs foram preferencialmente utilizadas na análise estrutural por

ser este o pico mais intenso de difração, o qual pode ser medido com relativa facilidade na grande maioria das amostras, conforme Figura 4.2.

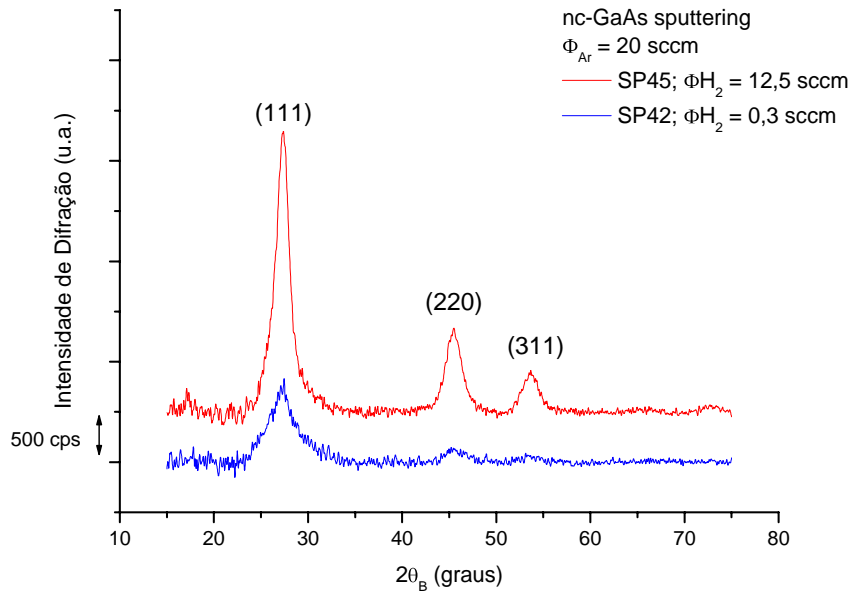


Figura 4.2: Difratogramas de filmes de GaAs(:H) depositados sobre substrato de sílica fundida. A pressão da câmara de deposição utilizada para a preparação das amostras foi de $1,5 \times 10^{-2}$ Torr, o fluxo de argônio de 20 sccm, a temperatura do substrato de 60 °C e a potência de rádio-freqüência de 30 W.

Na apresentação dos resultados de difração foi considerada, principalmente, a Largura a Meia-altura dos Picos de Difração (*FWHM*). Esta largura guarda uma relação inversamente proporcional ao tamanho médio dos cristalitos. Utilizando a *FWHM* é possível fazer uma estimativa qualitativa do tamanho médio dos cristalitos. Para estimar o tamanho médio dos cristalitos foi medida a posição do pico difratado ($2\theta_B$) e a (*FWHM*), previamente normalizado, e em seguida aplicou-se os valores obtidos na equação de *Scherrer* [Equação 4, Seção 3.2].

É importante notar que, o valor do tamanho médio obtido pela equação de Scherrer é apenas uma estimativa sendo que, essa fórmula não considera o efeito

de possíveis distorções na rede cristalina [4.2], pois assume que o alargamento do pico de difração é devido unicamente à dimensão dos cristais.

Além disso, com relação à distribuição de tamanhos, deve-se observar que o cálculo do tamanho médio de grão a partir da largura a meia altura do pico de difração pode superestimar o valor real, pois os grãos maiores dão uma forte contribuição à intensidade, enquanto que os grãos menores apenas alargam a base do pico [4.2]. Por outro lado, a presença de distorções em quantidade significativa causa um alargamento adicional da linha de difração.

4.2.3 Medidas de Transmitância e Refletância

As amostras foram caracterizadas opticamente usando medidas de transmitância no infravermelho, transmitância feitas com energias na região do visível e do infravermelho próximo e refletância.

As medidas de transmitância no infravermelho foram realizadas no equipamento FTIR Nicolet Magna 760 do Laboratório de Catálise e Eletro-Catálise da Unesp-Bauru (Departamento de Química). As medidas dos espectros foram feitas na faixa de 4000 e 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 256 *scans*. O tempo total para a obtenção de cada espectro foi de 15 minutos.

As medidas de transmitância feitas com energias na região do visível e do infravermelho próximo foram realizadas nos equipamentos Perkin – Elmer Lambda 9 do IFGW–Unicamp e Cary 500 do Instituto de Química da Unesp-Araraquara. A faixa dos espectros foi entre 3300 e 500 nm com passo de 2 nm. O tempo de duração de cada medida foi de 5 minutos.

E, as medidas de refletância foram realizadas no equipamento Cary I do Laboratório de Materiais Dielétricos da Unesp-Bauru (Departamento de Física). As

medidas de refletância foram feitas na faixa de 900 e 190 nm com passo de 1nm e tempo de duração de cada medida de 6 minutos.

Os espectros de transmitância do *UV-Vis* (Figura 4.3) foram usados na análise da borda de absorção (conforme descrito na Seção 3.3.) enquanto que os espectros de transmitância do infravermelho foram usados na análise das bandas do infravermelho.

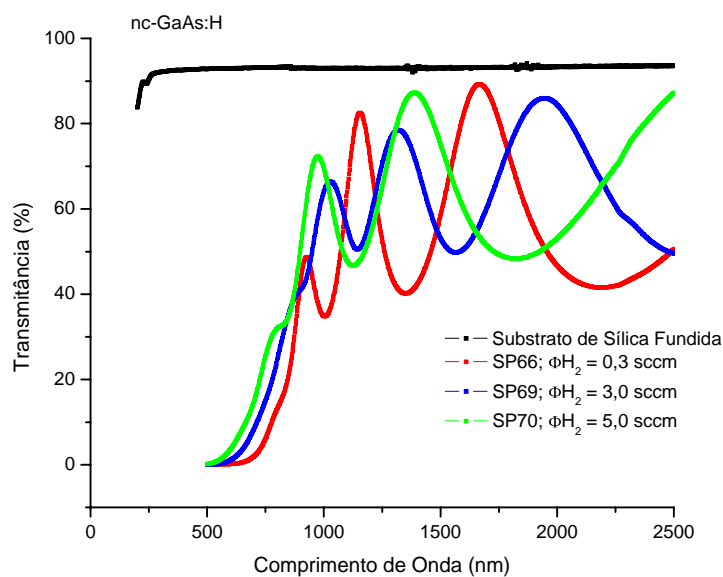


Figura 4.3: Curvas de transmitância de amostras de GaAs:H. A pressão da câmara de deposição utilizada para a preparação das amostras foi de $1,5 \times 10^{-2}$ Torr, o fluxo de argônio de 30 sccm, a temperatura do substrato de 60 °C e a potência de rádio-freqüência de 30 W.

Os espectros de refletância (Figura 4.4(a) e Figura 4.4(b)) foram utilizados para calcular os índices de refração na região de baixa absorção.

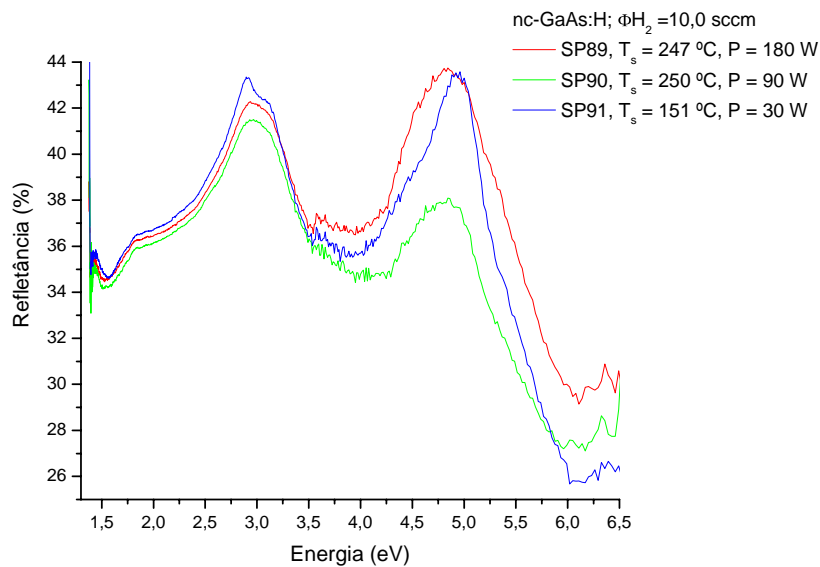


Figura 4.4(a): Espectros de refletância dos filmes de GaAs:H preparados pela técnica de *RF magnetron sputtering*. Os filmes foram crescidos com fluxo de argônio de 20 sccm, potência de rádio-freqüência de 30 W e pressão total de $1,5 \times 10^{-2}$ Torr.

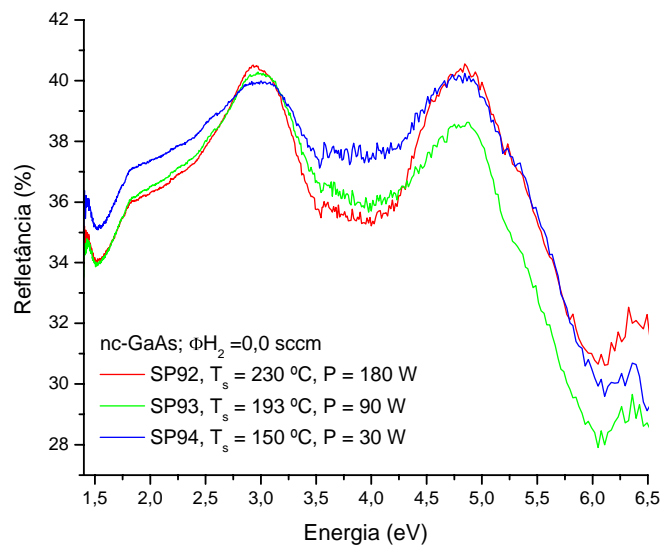


Figura 4.4(b): Espectros de refletância dos filmes de GaAs preparados pela técnica de *RF magnetron sputtering*. Os filmes foram crescidos com fluxo de argônio de 20 sccm, potência de rádio-freqüência de 30 W e pressão total de $1,5 \times 10^{-2}$ Torr.

Utilizando os espectros de absorção óptica foi determinado o *gap* óptico (E_{04}), ou seja, a energia em que a absorção óptica atinge 10^4 cm^{-1} . A partir dos valores do

índice de refração e do coeficiente de absorção, foi calculado o *gap* de Tauc (E_g) [4.3] e o parâmetro de desordem eletrônica de Urbach (E_0) [4.4,4.5], como apresentados na Seção 3.4.2.

Referências – Capítulo 4

- 4.1 PEREIRA, A.L.J.; LOPEZ, J.V.; DIAS DA SILVA, J.H. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, vol. 22, p. 50-53, 2003.
- 4.2 CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. New Hersey: Prentice-Hall Inc., 2001. cap. 5, p.167-183.
- 4.3 TAUC, J.; in ABELES, F. (editor) **Optical Properties of Solids**, Amsterdam: North-Holand Pub., cap. 5, p. 277-313, 1972.
- 4.4 KURIK, M.V. **Physic Status Solid A – Review Articles**, vol.8, p. 9-45, 1971.
- 4.5 MURRI, R.; SCHIAVULLI, L.; PINTO, N.; LIGONZO, T. **Journal of Non Crystalline Solids**, vol. 139, p. 60-66, 1992.

Resultados

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos: de composição por medidas de EDX, estrutural a partir de medidas de difração de raios-X e ópticos a partir de medidas de transmitância e refletância.

5.1. Propriedades Estruturais

Para estudar os efeitos do fluxo de hidrogênio na estrutura dos filmes de GaAs foram preparadas duas séries de amostras, uma com o fluxo de argônio de 30 sccm (SP65 a SP73) e outra com o fluxo de argônio de 20 sccm (SP37 a SP50). Em ambas as séries, foram mantidas fixas a potência de rádio-freqüência, a temperatura de substrato e a pressão total da câmara e variando o fluxo de hidrogênio. Com isso foi possível obter amostras com diferentes concentrações de H₂.

Observa-se na Figura 5.1, que a taxa de deposição decresce com o aumento do fluxo de hidrogênio tanto para as amostras depositadas com um fluxo de argônio de 30 sccm como para os filmes depositados com um fluxo de argônio de 20 sccm.

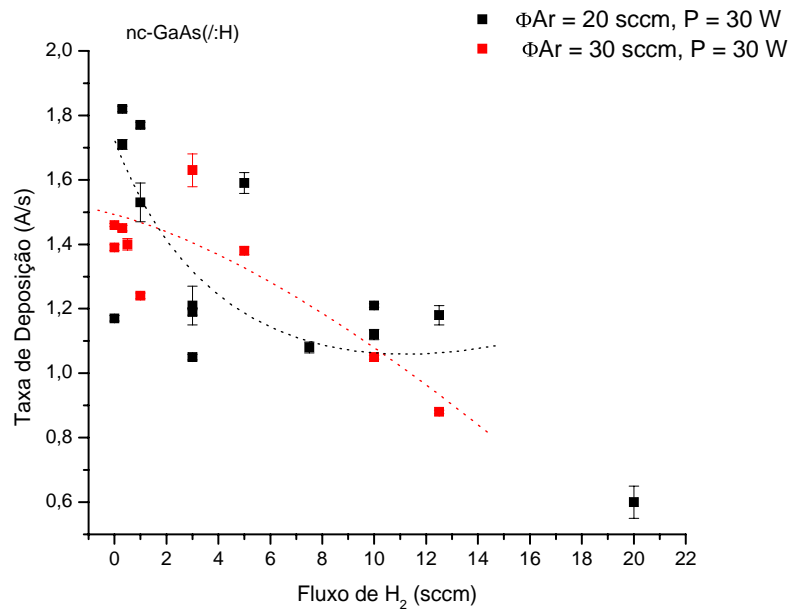


Figura 5.1: Taxa de deposição em função do fluxo de hidrogênio de filmes de GaAs(:H) preparados por *sputtering*. A pressão da câmara de deposição utilizada para a preparação das amostras foi de $1,5 \times 10^{-2}$ Torr, o fluxo de argônio de 30 sccm e 20 sccm, a temperatura do substrato de 60 °C e a potência de rádio-freqüência de 30W.

Na Figura 5.2 observa-se, para amostras depositadas com $F_{Ar} = 20 \text{ sccm}$, um aumento da proporção de Arsênio no filme em função do fluxo de H₂ até este atingir 3,0 sccm. A partir desse valor de 3,0 sccm, a proporção de As tende a estabilizar, ou seja, mesmo aumentando o fluxo de H₂ na câmara de deposição os filmes crescidos não apresentam um aumento significativo na proporção de As no material.

Nas amostras depositadas com $F_{Ar} = 30 \text{ sccm}$, verifica-se uma maior tendência a incorporação de As resultando em amostras com maior desbalanceamento estequiométrico que as amostras depositadas com $F_{Ar} = 20 \text{ sccm}$.

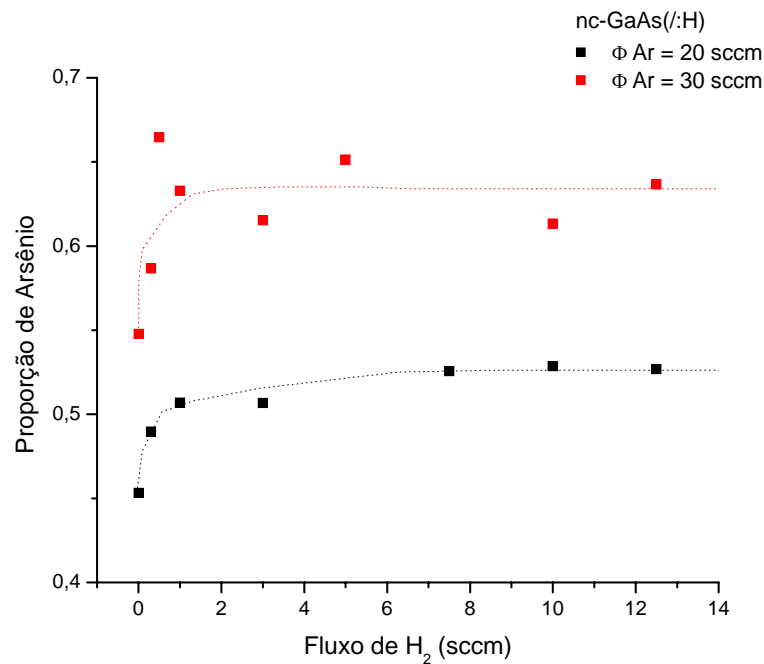


Figura 5.2: Proporção de Arsênio incorporado nos filmes de GaAs(/:H) em função do fluxo de H₂. A pressão da câmara de deposição utilizada para a preparação das amostras foi de $1,5 \times 10^{-2}$ Torr, a temperatura do substrato de 60 °C e a potência de rádio-freqüência de 30 W.

As figuras a seguir mostram os resultados de difração de raios-X. A Figura 5.3(a) apresenta os difratogramas de quatro amostras representativas depositadas com diferentes fluxos de hidrogênio em substrato de sílica fundida com $F_{Ar} = 20$ sccm. Nesta figura observam-se as alterações na intensidade do pico de difração nos planos (111) devido à utilização de diferentes fluxos de hidrogênio na deposição dos filmes. Verifica-se, também, um achatamento do pico de difração da amostra depositada com fluxo de hidrogênio de 0,3 sccm (curva ciano), e um aumento da intensidade da amostra depositada com fluxo de hidrogênio de 3,0 sccm (curva magenta), comparadas ao pico de difração da amostra sem hidrogênio (curva preta). A Figura 5.3(b) também mostra os difratogramas de quatro amostras representativas depositadas com diferentes fluxos de hidrogênio em substrato de sílica fundida com $F_{Ar} = 30$ sccm. Nota-se que essas amostras apresentaram um

aumento da intensidade do pico de difração em função do aumento do fluxo de hidrogênio, comparadas com pico de difração da amostra sem hidrogênio (curva preta). Comparando os filmes crescidos sem hidrogênio (linha preta) de ambas as séries, nota-se que o filme da série de 20 sccm apresentou um difratograma com os picos bem definidos, enquanto que o filme da série de 30 sccm, apenas o pico (111) foi visualizado com uma intensidade bastante pequena e com uma largura a meia-altura grande. As alterações na intensidade do pico de difração, apresentadas na Figura 5.3(a) e 5.3(b) podem estar relacionadas a modificações na fração cristalizada do material.

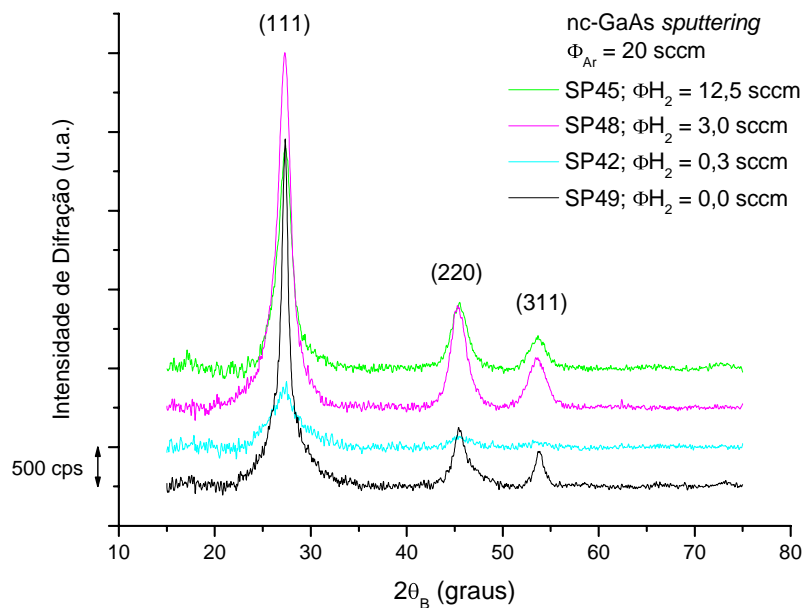


Figura 5.3 (a): Difratoograma de filmes de GaAs(/:H) em substrato de sílica fundida na posição dos picos correspondentes aos planos (111), (220) e (311) do GaAs. A pressão da câmara de deposição utilizada para a preparação das amostras foi de $1,5 \times 10^{-2}$ Torr, o fluxo de argônio de 20 sccm, a temperatura do substrato de 60 °C e a potência de rádio-freqüência de 30 W.

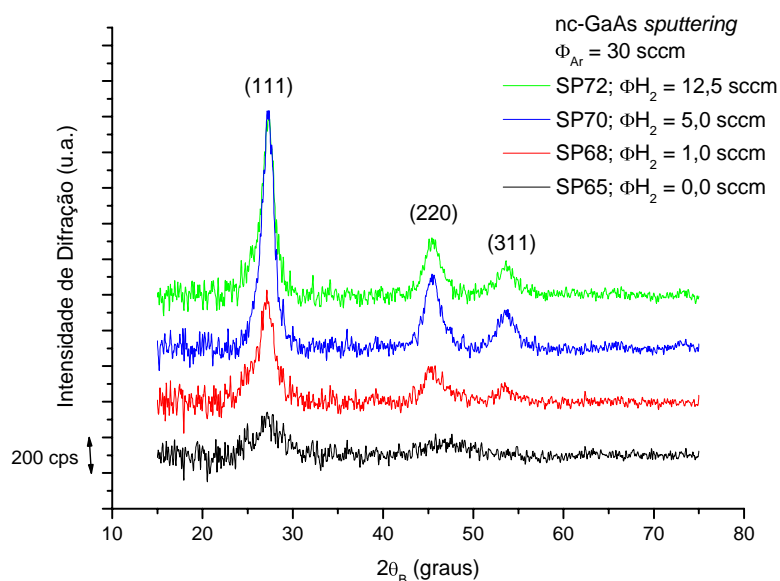


Figura 5.3 (b): Difratograma de filmes de GaAs(:H) em substrato de sílica fundida na posição dos picos correspondentes aos planos (111), (220) e (311) do GaAs. A pressão da câmara de deposição utilizada para a preparação das amostras foi de $1,5 \times 10^{-2}$ Torr, o fluxo de argônio de 30 sccm, a temperatura do substrato de 60 °C e a potência de rádio-freqüência de 30 W.

As Figuras 5.4(a) e 5.4(b) foram obtidas normalizando os picos de difração, referente ao plano (111) das Figuras 5.3(a) e 5.3(b), respectivamente, com a finalidade de analisar a largura e a posição do pico. A curva laranja corresponde ao difratograma do pó de GaAs cristalino. Analisando a Figura 5.4(a) nota-se que a posição do pico de difração não sofre alterações em função da presença do hidrogênio, enquanto que a *FWHM* apresenta um pequeno alargamento, isso indica que a presença do H_2 pode provocar uma redução no tamanho médio dos cristalitos existentes nos filmes em relação aos filmes não hydrogenados. A Figura 5.4(b) corresponde aos picos de difração normalizados dos filmes depositados com fluxo de argônio de 30 sccm, observa-se que tanto a posição do pico de difração como a *FWHM* não sofrem alterações significativas em função da presença do H_2 .

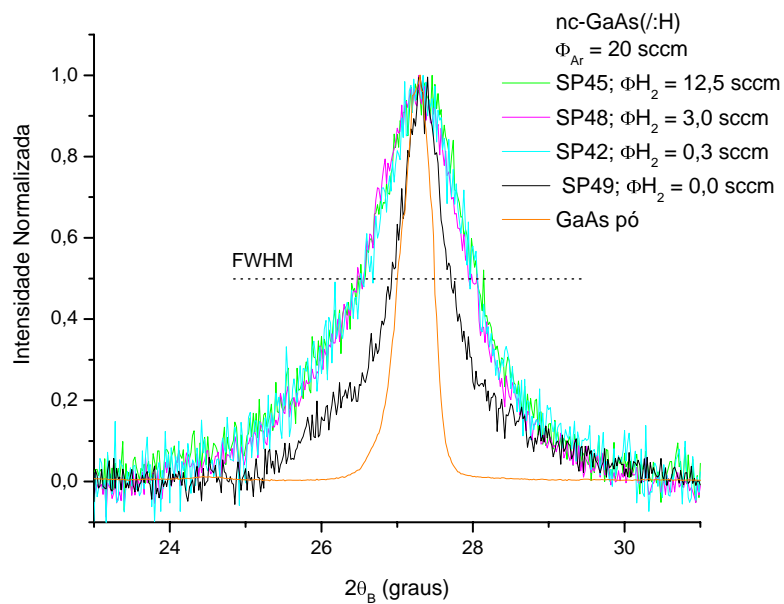


Figura 5.4(a): Difratograma de filmes de GaAs(:H) em substrato de sílica fundida na posição dos picos correspondentes ao plano (111) do GaAs. A pressão da câmara de deposição utilizada para a preparação das amostras foi de $1,5 \times 10^{-2}$ Torr, o fluxo de argônio de 20 sccm, a temperatura do substrato de 60 °C e a potência de rádio-freqüência de 30 W.

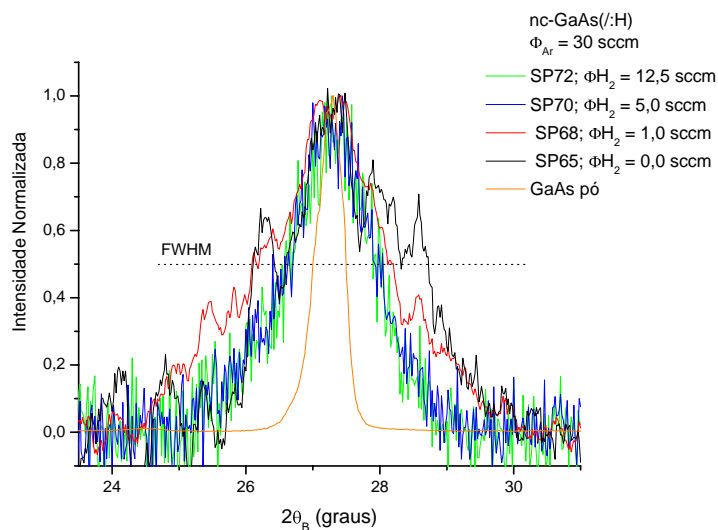


Figura 5.4(b): Difratograma de filmes de GaAs(:H) em substrato de sílica fundida na posição dos picos correspondentes ao plano (111) do GaAs. A pressão da câmara de deposição utilizada para a preparação das amostras foi de $1,5 \times 10^{-2}$ Torr, o fluxo de argônio de 30 sccm, a temperatura do substrato de 60 °C e a potência de rádio-freqüência de 30 W.

A Figura 5.5 relaciona a *FWHM* do pico de difração dos planos (111) ao fluxo de H_2 utilizado na câmara de deposição. A curva azul é referente às amostras depositadas com um fluxo de argônio de 30 sccm, enquanto que a curva preta é referente às amostras depositadas com um fluxo de argônio de 20 sccm, sendo ambas correspondentes a filmes de GaAs(:H) preparados sobre substrato de sílica fundida. Notamos que o comportamento da variação da largura à meia-altura das amostras depositadas com fluxo de Ar = 30 sccm (curva azul) e das amostras depositadas com fluxo de Ar = 20 sccm (curva preta) em função do fluxo de H_2 , foi semelhante. Observa-se um aumento significativo da *FWHM* do pico de difração quando o fluxo de hidrogênio é de 0,3 sccm.

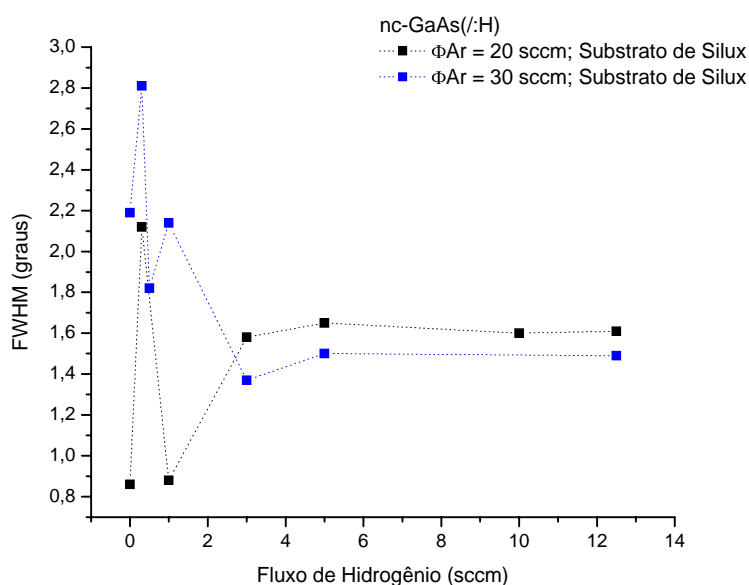


Figura 5.5: Variação da largura a meia-altura do pico de difração referente ao plano (111) dos filmes de GaAs(:H) em função do fluxo de H_2 . A curva preta refere-se aos filmes crescidos com $F_{Ar} = 20$ sccm e a curva azul refere-se aos filmes crescidos com $F_{Ar} = 30$ sccm. Os dados foram obtidos a partir de filmes crescidos sobre substrato de sílica fundida e com potência de rádio-freqüência de 30 W.

Através da Figura 5.6, pode-se observar o comportamento da intensidade máxima do pico de difração referente ao plano (111) dos filmes crescidos com $F_{Ar} = 30$ sccm e $F_{Ar} = 20$ sccm, respectivamente, em função do fluxo de hidrogênio. A intensidade máxima de difração é menor nas amostras depositadas com um fluxo de hidrogênio de 0,3 sccm, independente do fluxo de argônio. Nas amostras da série de fluxo de Ar de 20 sccm (pontos pretos) a intensidade máxima apresentou um aumento com o aumento do fluxo de hidrogênio entre 0,3 sccm e 3,0 sccm, a partir desse valor a intensidade volta a diminuir com o aumento do fluxo de hidrogênio. Nas amostras da série de fluxo de Ar de 30 sccm (pontos azuis) observa-se um comportamento semelhante ao das amostras da série de Ar de 20 sccm.

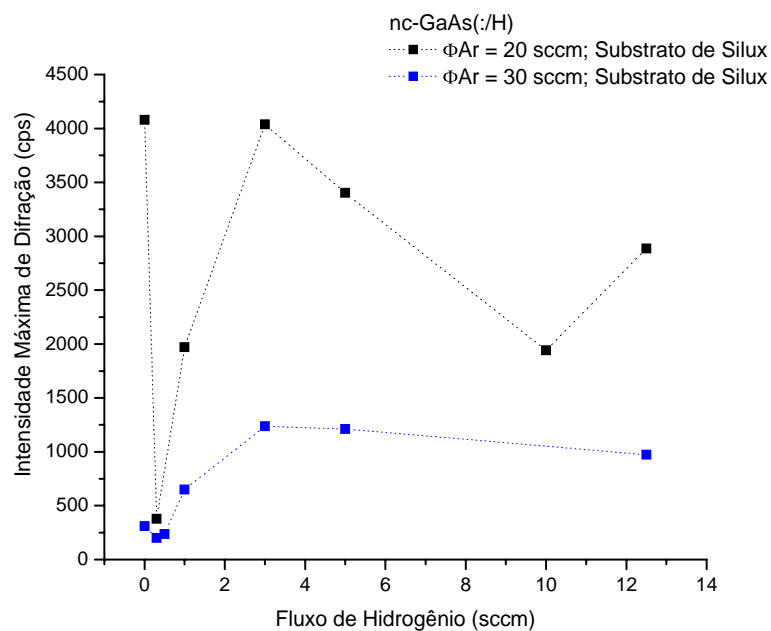


Figura 5.6: Variação da intensidade máxima do pico de difração referente ao plano (111) dos filmes de GaAs(:/H) em função do fluxo de H_2 . Os dados foram obtidos a partir de filmes crescidos sobre substrato de sílica fundida, com fluxo de argônio de 30 sccm (pontos azuis) e de 20 sccm (pontos pretos), temperatura de substrato de 60 °C e potência de rádio-frequência de 30 W.

O tamanho dos cristalitos calculados a partir da Equação 4 da Seção 3.2. estão demonstrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Características Estruturais dos filmes de nc-GaAs(/:H) preparados por RF *Sputtering*. Os parâmetros de deposição detalhados das amostras foram colocados na Tabela 3.2

Características dos filmes de GaAs(/:H)

	Amostra	Flx H₂ (sccm)	<[Ga]>%	<[As]>%	2θ_m (graus)	FWMH (graus)	Tamanho Estimado Cristalito (nm)
1	SP40	3,0	-	-	27,34	1,63	5,0
2	SP41	5,0	-	-	27,31	1,65	5,0
3	SP42	0,3	51,1	49,0	27,13	2,12	3,9
4	SP45	12,5	47,1	52,7	27,34	1,61	5,1
5	SP46	1,0	49,2	50,7	27,12	0,88	9,3
6	SP47	10,0	46,9	52,9	27,31	1,60	5,1
7	SP48	3,0	49,3	50,7	27,29	1,58	5,2
8	SP49	0,0	-	-	27,34	0,86	9,5
9	SP50	3,0	-	-	27,31	1,38	5,9
10	SP64	3,0	50,1	49,9	27,34	1,49	5,5
11	SP65	0,0	45,2	54,8	27,31	2,19	3,7
12	SP66	0,3			27,10	2,81	2,9
13	SP67	0,5	33,5	66,5	27,22	1,82	4,5
14	SP68	1,0	36,1	63,3	27,26	2,14	3,8
15	SP69	3,0	38,3	61,5	27,41	1,34	6,1
16	SP70	5,0	34,9	65,1	27,29	1,50	5,5
17	SP72	12,5	36,3	63,7	27,28	1,49	5,5

Flx H₂ = Fluxo de Hidrogênio

<[Ga]> = Proporção de gálio no filme

<[As]> = Proporção de arsênio no filme

Máxima Intens. = Intensidade máxima do pico de difração

2θ_m = Posição do pico de máxima intensidade

FWMH = Largura a meia-altura do pico de difração

5.2. Propriedades Ópticas

5.2.1. Espectros Associados a Transições Eletrônicas

Os valores de índice de refração extrapolados para energia zero (n_0) da série de filmes de GaAs foram calculados segundo a relação de dispersão de Wemple e DiDomenico [5.1], a partir das medidas de transmitância. A precisão nos valores de n_0 é dependente do número e do grau de definição das franjas de interferência do espectro de transmitância (Figura 4.3): quanto mais fino e mais absorvente o filme for, maior a imprecisão nos valores tanto de índice de refração quanto da espessura do filme calculado.

Nos casos de alta absorção a determinação do índice de refração foi realizada usando medidas de transmitância e refletância, e os valores de espessura determinados com o auxílio de um perfilômetro, conforme explicado na Seção 3.4.1 (Equação 6). Os valores de $n(\hbar\omega)$ calculados desta maneira são apresentados na Figura 5.7.

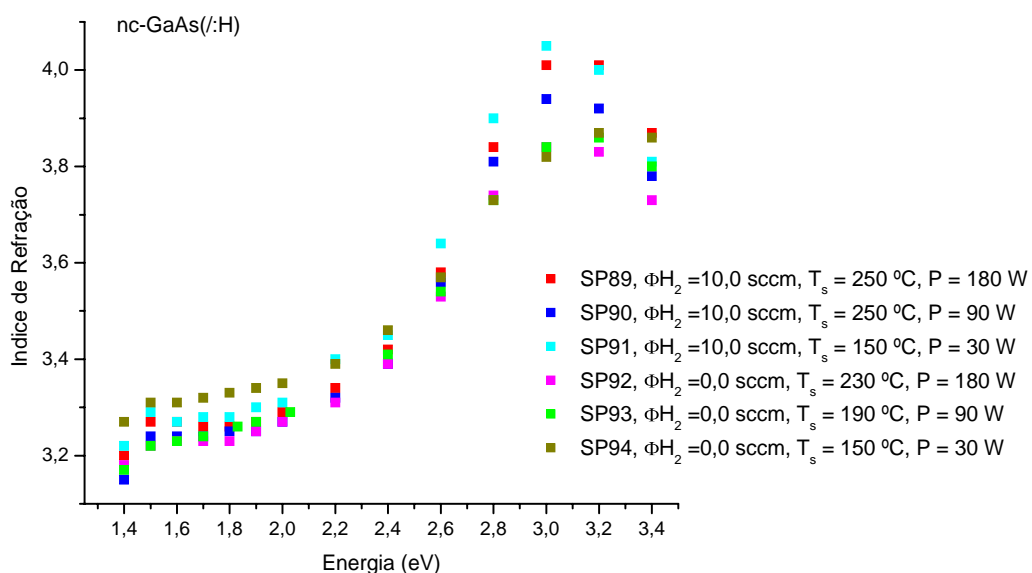


Figura 5.7: Índice de refração na região de baixa absorção dos filmes de GaAs(:H) preparados pela técnica de *RF magnetron sputtering*. Os filmes foram crescidos com fluxo de argônio de 20 sccm e pressão total de $1,5 \times 10^{-2}$ Torr.

O coeficiente de absorção (α) de cada amostra de GaAs e GaAs:H na região da borda de absorção fundamental foi calculado a partir dos respectivos espectros de transmitância de acordo com a descrição da Seção 3.4. A Figura 5.8 e a Figura 5.9 mostram as bordas de absorção de nossos filmes de GaAs(/:H) preparados por *sputtering* sobre substratos de a-SiO₂ com diferentes fluxos de hidrogênio e com fluxo de argônio de 20 sccm e 30 sccm, respectivamente. Observa-se que a absorção óptica dos filmes crescidos com $F_{Ar} = 20$ sccm não apresentou uma relação monotônica com o aumento do fluxo de hidrogênio, enquanto que nos filmes crescidos com $F_{Ar} = 30$ sccm a absorção óptica diminuiu monotonicamente com o aumento do fluxo de hidrogênio na câmara de deposição. No entanto em ambas as séries de filmes é possível observar uma significativa diminuição da absorção óptica mesmo com a adição de um pequeno fluxo de hidrogênio (0,3 sccm).

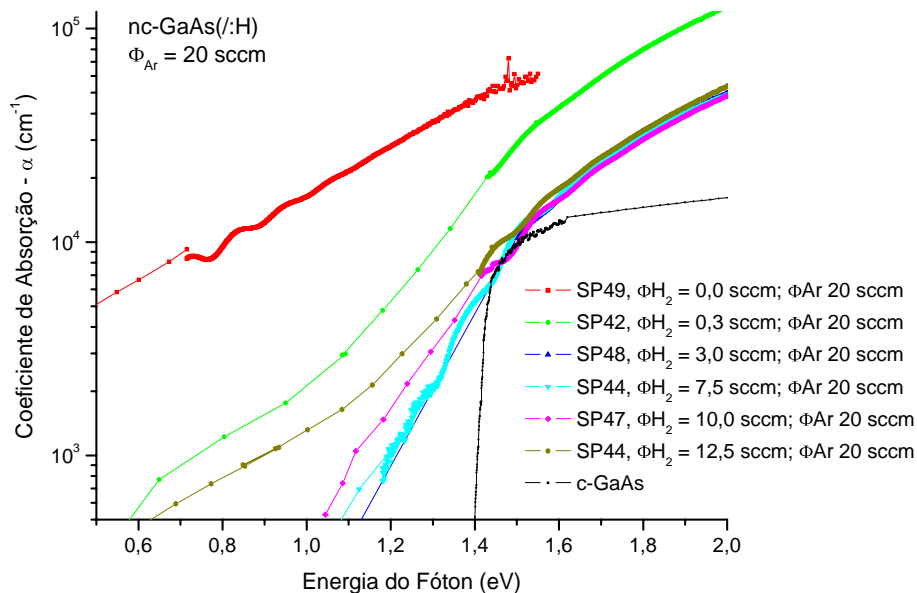


Figura 5.8: Bordas de absorção de filmes de GaAs e GaAs:H depositados sobre a-SiO₂, com diferentes fluxos de hidrogênio. A pressão da câmara de deposição utilizada para a preparação das amostras foi de $1,5 \times 10^{-2}$ Torr, o fluxo de argônio de 20 sccm, a temperatura do substrato de 60 °C e a potência de rádio-freqüência de 30 W.

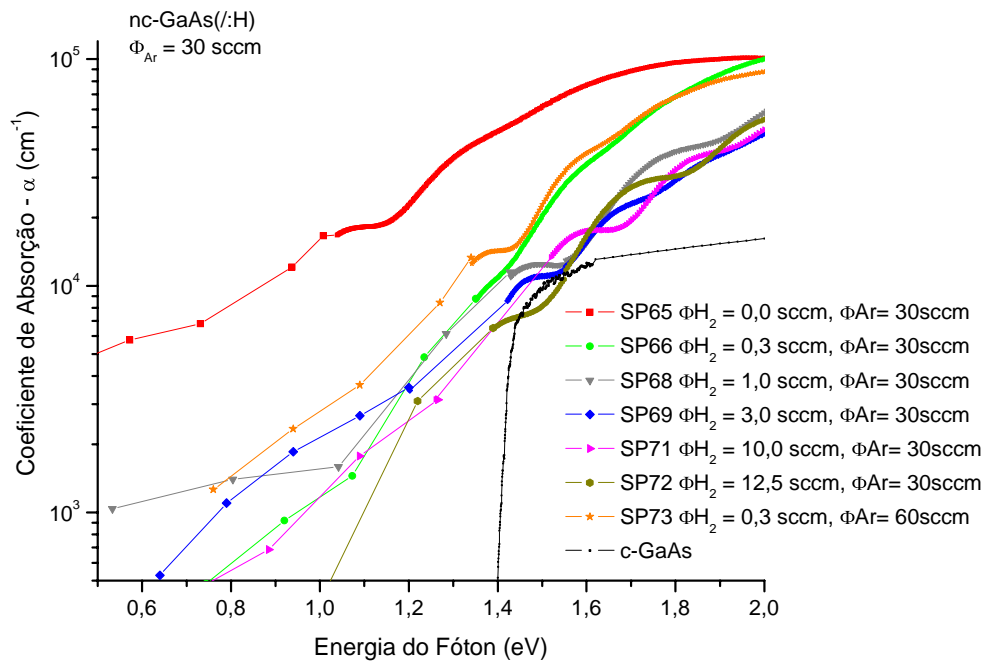


Figura 5.9: Bordas de absorção de filmes de GaAs e GaAs:H depositados sobre a-SiO₂, com diferentes fluxos de hidrogênio. A pressão da câmara de deposição utilizada para a preparação das amostras foi de $1,5 \times 10^{-2}$ Torr, o fluxo de argônio de 30 sccm, a temperatura do substrato de 60 °C e a potência de rádio-freqüência de 30 W.

Na Figura 5.10, têm-se a borda de absorção de filmes de GaAs e GaAs:H preparados em diferentes temperaturas de substrato. Tanto para os filmes hidrogenados como para os filmes não hidrogenados a absorção óptica diminuiu com o aumento da temperatura de substrato.

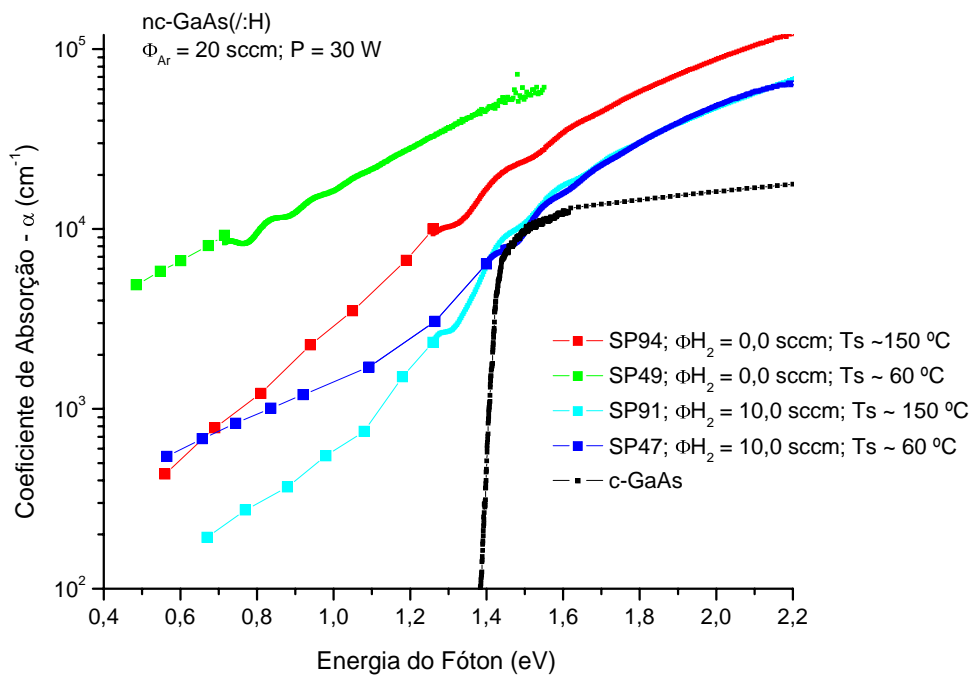


Figura 5.10: Bordas de absorção de filmes de GaAs e GaAs:H depositados sobre a-SiO₂, com diferentes temperatura de substratos. A pressão da câmara de deposição utilizada para a preparação das amostras foi de $1,5 \times 10^{-2}$ Torr, o fluxo de argônio de 20 sccm e a potência de rádio-freqüência de 30 W.

Na Figura 5.11 têm-se as bordas de absorção das amostras de GaAs e GaAs:H preparadas com temperaturas de substrato mais altas e com diferentes potências de deposição. Observa-se que tanto para os filmes hidrogenados como para os não hidrogenados a absorção óptica a baixa energia é menor nos filmes depositados com potência de rádio-freqüência de 30 W.

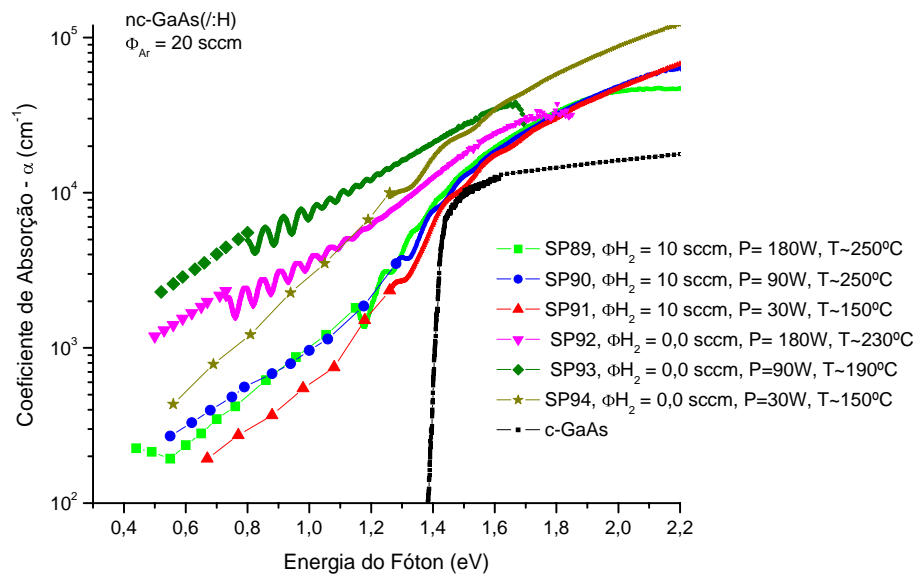


Figura 5.11: Bordas de absorção de filmes de GaAs e GaAs:H depositados sobre a-SiO₂, com diferentes potências de deposição e temperaturas de substrato. A pressão de deposição utilizada foi de $1,5 \times 10^{-2}$ Torr e o fluxo de argônio de 20 sccm.

Utilizando os valores calculados do coeficiente de absorção (Figuras 5.9, 5.10 e 5.11, foram calculados o *gap* óptico (E_{04}) e a energia de Urbach (E_0) [5.2], conforme descrito na Seção 3.4.2. Esses parâmetros foram plotados em função do fluxo de H₂ (Figura 5.12 e Figura 5.13). Na Figura 5.12, observa-se que nas amostras hydrogenadas (pontos cheios) os valores do *gap* óptico (E_{04}) são maiores que os das amostras não hydrogenadas (pontos vazados), sendo ambas depositadas com a mesma temperatura de substrato de 60°C. Nota-se que o mesmo ocorre com as amostras depositadas com uma temperatura de substrato maior, ou seja, as amostras hydrogenadas apresentaram um *gap* óptico maior que as amostras não hydrogenadas. Nas amostras depositadas com diferentes fluxos de H₂, a energia do *gap* aumenta em função do aumento do fluxo de hidrogênio. Essa característica é notada tanto para os filmes depositados com $F_{Ar} = 20$ sccm como para os filmes depositados com $F_{Ar} = 30$ sccm.

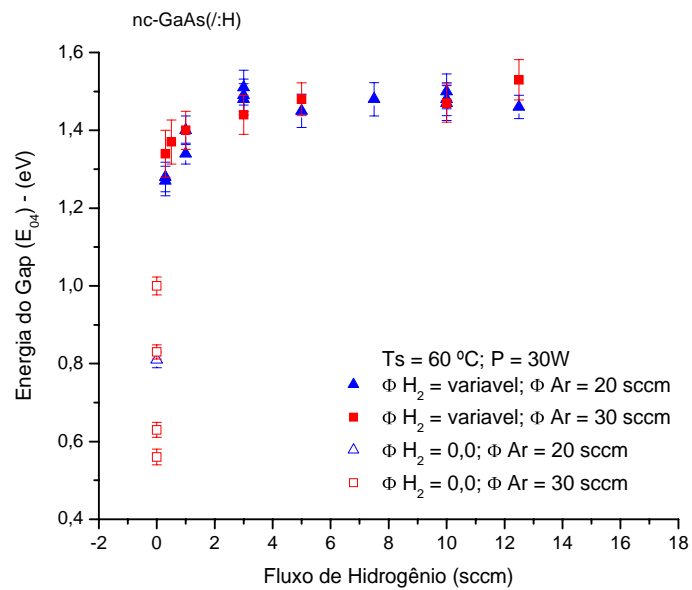


Figura 5.12: Energia do *gap* (E_{gap}) em função do fluxo de hidrogênio. Os filmes foram crescidos com $T_s = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, a potência de RF foi de 30 W e pressão total de $1,50 \times 10^{-2}$ Torr. Fluxos de argônio de 20 sccm e 30 sccm foram utilizados nas diferentes amostras, conforme indicado nos símbolos.

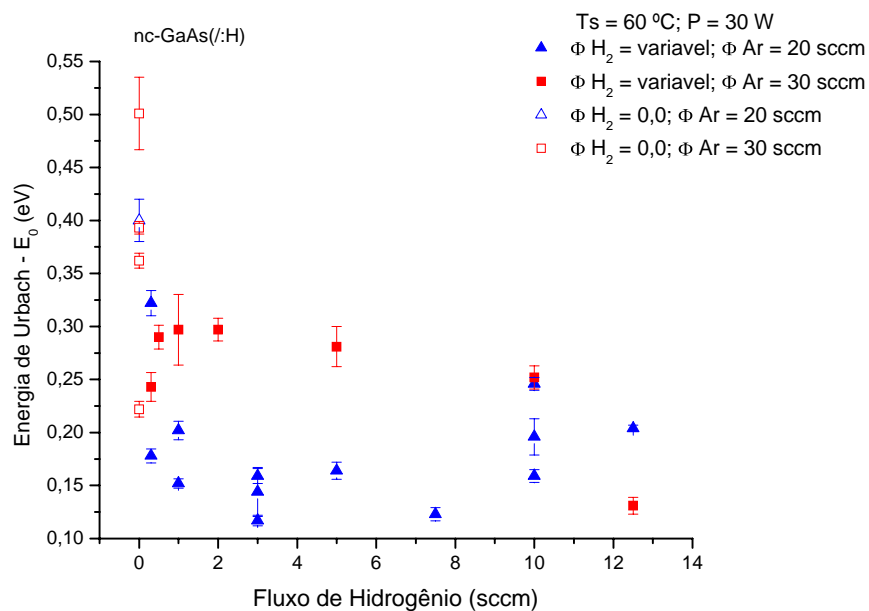


Figura 5.13: Energia de Urbach (E_0) em função do fluxo de hidrogênio. Os filmes foram crescidos com $T_s = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, a potência de RF foi de 30 W e pressão total de $1,50 \times 10^{-2}$ Torr. Fluxos de argônio de 20 sccm e 30 sccm foram utilizados nas diferentes amostras, conforme indicado nos símbolos.

Observa-se na Figura 5.13 que a energia de Urbach (E_0), tende a diminuir com o aumento do fluxo de hidrogênio. Nas amostras crescidas sob um fluxo de Ar de 20 sccm esta tendência se apresenta até o fluxo de $H_2 = 7,5$ sccm, e ocorre em um patamar menor de energia que as amostras depositadas com fluxo de Ar de 30 sccm.

5.2.2. Espectros Associados a Modos Vibracionais

O coeficiente de absorção das bandas vibracionais dos filmes depositados com diferentes concentrações de H_2 tanto para os preparados com $F_{Ar} = 30$ sccm, como para os preparados com $F_{Ar} = 20$ sccm foram calculados com base nos espectros de FTIR.

Pode se observar nos espectros de transmitância, Figura 5.14, as bandas correspondentes aos modos vibracionais das ligações entre Ga e H. Por volta de 1440 cm^{-1} , observamos o modo vibracional do Ga-H-Ga, em aproximadamente 1730 cm^{-1} o modo vibracional do Ga-H e por volta 1850 cm^{-1} o modo vibracional das ligações Ga- H_2 . Esses valores são semelhantes aos encontrados por Cardona et al, sendo de 1460 cm^{-1} , 1760 cm^{-1} e 1870 cm^{-1} , para as bandas Ga-H-Ga, Ga-H e Ga- H_2 , respectivamente [5.3]. Os filmes também apresentaram uma banda em torno 1600 cm^{-1} relacionada por Gee et al, ao modo vibracional do Ga-H-Ga [5.4]. A banda vibracional observada em 1440 cm^{-1} (Figura 5.15) é mais intensa nos filmes com baixo fluxo de H_2 . As bandas relacionadas com os modos vibracionais das ligações Ga-H e Ga- H_2 não apresentaram relação clara com os fluxos de H_2 .

Observamos na Figura 5.16 as bandas correspondentes aos modos vibracionais das ligações entre As e H. O modo vibracional da ligação As-H (2040 cm^{-1}) [5.3] é mais visível nos filmes crescidos com baixo fluxo de hidrogênio.

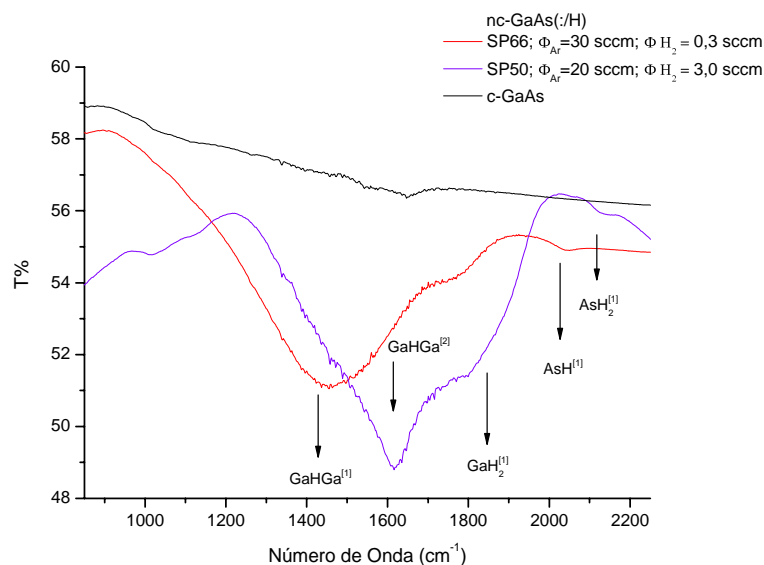


Figura 5.14: Espectro de transmitância na região de energia do modo de vibração das ligações entre Ga e H. As bandas aparecem sobrepostas a ruídos correspondentes a vibrações do vapor de água no ambiente. Modos estiramento: Ga-H-Ga $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$, Ga-H₂ $\sim 1870\text{ cm}^{-1}$ [5.3] e Ga-H-Ga $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ [5.4], referente aos filmes de GaAs:H preparados em substrato de silício cristalino, temperatura de substrato de 60 °C, potência de rádio-frequência de 30 W e pressão total de $1,5 \times 10^{-2}$ Torr.

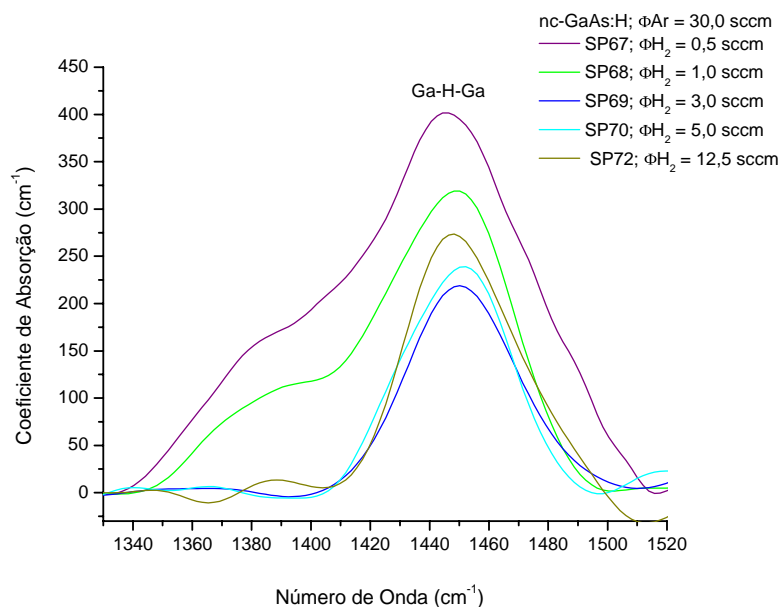


Figura 5.15: Coeficiente de absorção na região de energia do modo de vibração das ligações entre Ga e H. As bandas aparecem sobrepostas a ruídos correspondentes a vibrações do vapor de água no ambiente. Modos estiramento: Ga-H-Ga $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$ [5.3] referente aos filmes de GaAs:H preparados sobre substrato de silício cristalino, temperatura de substrato de 60 °C, potência de rádio-frequência de 30 W e pressão total de $1,5 \times 10^{-2}$ Torr.

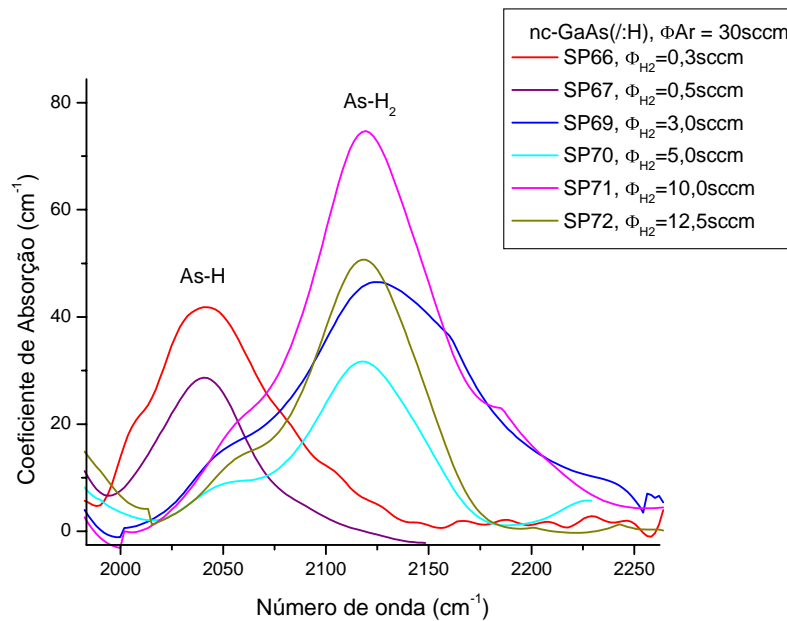


Figura 5.16: Coeficiente de absorção na região de energia do modo de vibração das ligações entre As e H. As-H (em 2040 cm^{-1}) e As-H₂ (em 2130 cm^{-1}) [5.3], referente aos filmes de GaAs:H preparados sobre substrato de silício cristalino, com um fluxo de argônio de 30 sccm, temperatura de substrato de 60 °C, potência de rádio-frequência de 30 W e pressão total de $1,5 \times 10^{-2}$ Torr.

A Figura 5.17 mostra os valores da absorção integrada das bandas das ligações do Ga-H_n (pontos pretos) e das bandas das ligações As-H_n (pontos azuis), dos filmes de GaAs:H depositados com $F_{Ar} = 30\text{ sccm}$ e com $F_{Ar} = 20\text{ sccm}$. Observamos que os valores da absorção integrada das bandas Ga-H_n apresentaram comportamento similar, ou seja, diminuem com o aumento do fluxo de hidrogênio em até 3,0 sccm voltando a aumentar a partir desse fluxo de hidrogênio. Os valores de absorção integrada das bandas As-H_n dos filmes crescidos com $F_{Ar} = 20\text{ sccm}$ aumenta com o aumento do fluxo de hidrogênio em até 3,0 sccm tornando a diminuir a partir desse fluxo de hidrogênio.

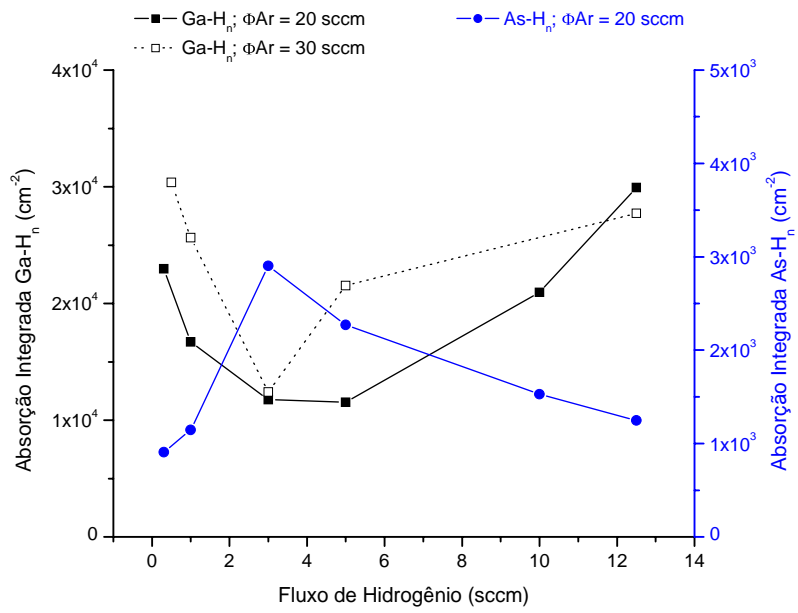


Figura 5.17: Soma das absorções integradas das bandas de Ga-H_n (curvas pretas) e As-H_n (curvas azuis) dos filmes de GaAs:H preparados sobre substrato de silício, com temperatura de substrato de 60 °C, potência de rádio-freqüência de 30 W e pressão total de 1,50x10⁻² Torr.

No capítulo seguinte serão discutidos os resultados aqui apresentados.

Referências – Capítulo 5

- 5.1 WEMPLE, S.H.; DIDOMENICO, M. **Physical Review B**, vol. 3, p. 1338-1351, 1971.
- 5.2 KURIK, M.V. **Physic Status Solid A – Review Articles**, vol.8, p. 9-45, 1971.
- 5.3 WANG, Z.P.; LEY, L.; CARDONA, M. **Physical Review B**, vol. 26, p. 3249-3258, 1982.
- 5.4 GEE, P.E.; HICKS, R.F. **J. Vac. Sci. Technol. A**, vol. 10, p. 892-896, 1992.

Discussão

6.1. Propriedades Estruturais

Nesta seção serão analisadas as modificações na dinâmica de crescimento e na estrutura dos filmes de GaAs(:H) preparados por *RF magnetron sputtering* devido a presença de diferentes fluxos de hidrogênio e argônio, na câmara de deposição.

Taxa de crescimento e composição dos filmes

Na Figura 5.1, observa-se que a taxa de crescimento dos filmes de GaAs(:H) apresenta uma tendência de queda com o aumento do fluxo do hidrogênio. Um fato que pode estar contribuindo com a diminuição da taxa de deposição é que o hidrogênio adicionado ao plasma pode provocar a redução na concentração de argônio ionizado (Ar^+). Isto pode acarretar uma taxa inferior de *sputtering* devido à pequena massa do H^+ em relação ao Ar^+ e a conseqüente redução da transferência de momento dos íons durante as colisões. Pela pequena massa, os átomos ionizados de hidrogênio acelerados em direção ao alvo, ao se chocarem com os átomos do mesmo, não transferem momento linear suficiente para provocar *sputtering* [6.1]. Sabe-se que, os íons de argônio (Ar^+) interagem com a superfície do alvo para produzir *sputtering* através da troca de momento, se a energia destes íons não for suficiente, não haverá *sputtering* [6.2]. Como a pressão total é mantida constante no sistema, a introdução de H_2 acarreta necessariamente a diminuição da concentração de átomos de Ar. Além disso, o grau de ionização do Ar também deve diminuir, pois os potenciais de ionização para o hidrogênio atômico e para o H_2 são,

respectivamente de 13,6 e 15,42 eV, similares ao do argônio que é de 15,76 eV [6.3], havendo portanto uma competição entre a ionização do hidrogênio e do argônio no plasma.

Além disso, a presença de H^+ na superfície do filme durante o crescimento pode favorecer a dessorção de moléculas de $Ga-H_n$ e $As-H_n$, as quais possuem uma menor probabilidade de serem quimissorvidas pela superfície do filme em formação.

Um resultado parecido de redução da taxa de deposição em filmes de silício hidrogenado preparados por *sputtering* foi observado por Achiq et al. os quais atribuíram essa redução à formação de radicais de hidretos de silício no plasma [6.4].

Comparando amostras preparadas com diferentes fluxos de argônio observa-se que a proporção de As incorporado é maior nos filmes preparados com um fluxo de argônio de 30 sccm do que nos filmes preparados com um fluxo de argônio de 20 sccm (Figura 5.2). As duas séries de amostras com fluxos de argônio de 20 sccm e 30 sccm, respectivamente, foram preparadas com os outros parâmetros de deposição fixos e com valores iguais, e com o mesmo conjunto de fluxos de hidrogênio, o que favorece o aumento da pressão parcial de argônio em detrimento da pressão parcial de hidrogênio quando o fluxo de argônio é maior ($F_{Ar} = 30$ sccm). O aumento do fluxo de argônio pode levar a um aumento no número de átomos de Ar por volume no plasma e conseqüentemente um enriquecimento do plasma por íons de Ar^+ e elétrons. Isto ocorre apesar de que a pressão nominal total no sistema tenha sido mantida constante, como resultado da geometria do sistema (ponto de medição da pressão diferente do ponto de injeção do gás), ocasionando uma menor pressão parcial de hidrogênio. Observa-se na Figura 6.1, que a tensão de bias (V_{bias}) sofre uma queda monotônica com o aumento do fluxo de hidrogênio. A queda em

V_{bias} é mais acentuada em filmes depositados com $F_{Ar} = 20$ sccm que em filmes depositados com fluxos de $F_{Ar} = 30$ sccm, por isso na série de filmes com $F_{Ar} = 30$ sccm a tensão de bias é maior que na série com $F_{Ar} = 20$ sccm (Figura 5.1). No processo de *sputtering* um aumento da tensão de bias causa um aumento da energia com que os íons de argônio e outras partículas (H^+) golpeiam o alvo [6.5]. Observa-se na Figura 5.2 que os filmes da série de $F_{Ar} = 30$ sccm são mais ricos em arsênio, isso pode ser um indicativo de que, devido ao aumento energético das partículas que estão golpeando o alvo, pode estar ocorrendo um aumento de átomos de As ejetados do alvo (já que este possui um *sputtering yield* maior que do Ga [6.6]). Desse modo, pode estar ocorrendo um maior desbalanceamento estequiométrico no material, com a manutenção de valores mais altos da tensão de bias dos filmes preparados com maior fluxo de argônio.

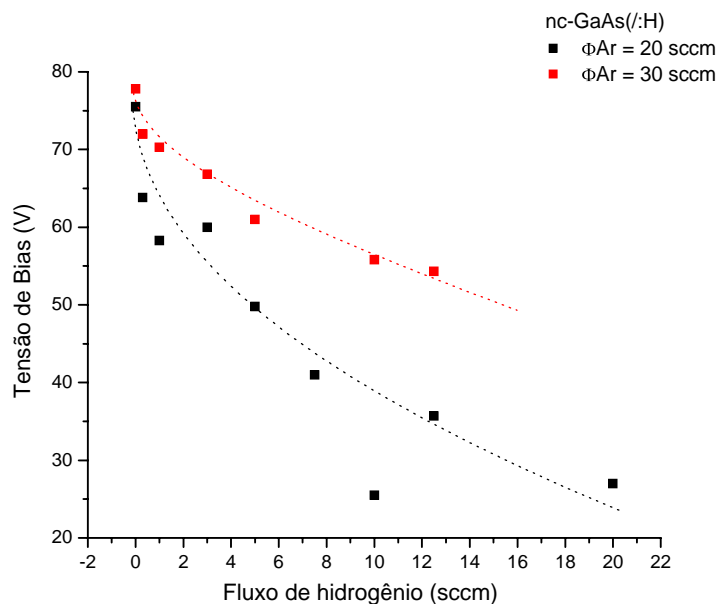


Figura 6.1: Variação da tensão de bias em função do fluxo de hidrogênio dos filmes de GaAs(:H) crescidos com fluxo de argônio de 30 sccm e 20 sccm. A potência de deposição foi de 30 W, a temperatura de substrato de 60 °C e a pressão total foi mantida em $1,5 \times 10^{-2}$ Torr.

Estrutura do Material

Nas Figuras 5.3(a) e 5.3(b) nota-se que, tanto a largura quanto a intensidade dos picos de difração são afetados pela introdução de hidrogênio na câmara de deposição. Percebe-se, também que um fluxo de 0,3 sccm de H₂ (Figura 5.3(a) - curva ciano) reduz a intensidade de difração da amostra em relação à amostra sem hidrogênio (curva preta).

Analisando os difratogramas normalizados da Figura 5.4(a) que se refere aos filmes depositados com um fluxo de argônio de 20 sccm, percebe-se que a presença do hidrogênio na câmara de deposição aumenta a largura do pico de difração em comparação à largura do pico da amostra sem H₂. Este alargamento do pico indica uma redução da dimensão média dos grãos existentes no filme preparado com hidrogênio e fluxo de argônio de 20 sccm. Entretanto, analisando os difratogramas normalizados da Figura 5.4(b), que são referentes aos filmes depositados com um fluxo de argônio de 30 sccm, nota-se que a presença do hidrogênio na câmara de deposição não apresenta mudanças significativas na largura do pico. Observa-se que o pico das amostras com hidrogênio praticamente sobrepõe o pico da amostra sem hidrogênio, ficando ambas, com a mesma *FWHM* do pico de difração.

O comportamento da *FWHM* dos picos de difração, com a variação do fluxo de hidrogênio entre as amostras fica mais evidente ao observar a Figura 5.5, onde é possível notar uma tendência de aumento da *FWHM* dos picos de difração quando o fluxo de H₂ utilizado é aumentado de 0,0 para 0,3 sccm. Em seguida, há uma diminuição da *FWHM* com o aumento do fluxo de hidrogênio até 1,0 sccm, permanecendo o tamanho dos grãos praticamente constante para um fluxo maior que 1,0 sccm. Com isso, pode-se dizer que a presença de íons de hidrogênio no

plasma altera significativamente a estrutura (largura a meia-altura e o grau de cristalização) dos filmes de GaAs:H.

Observa-se também através da Figura 5.5 uma similaridade na forma da variação da largura do pico de difração de nossas amostras preparadas com um fluxo de argônio de 30 sccm com as amostras preparadas com um fluxo de argônio de 20 sccm, isto é um indicativo de que o tamanho médio dos cristalitos e as propriedades estruturais dos filmes produzidos por *RF-magnetron sputtering* foram satisfatoriamente reproduzidas, independentes do fluxo de argônio utilizado, indicando também que o forte alargamento do pico observado para o fluxo de 0,3 sccm é real, fornecendo um maior grau de confiabilidade aos resultados observados.

Incorporação de hidrogênio e modos vibracionais

Na Figura 5.5, observa-se um aumento da FWHM e nas Figuras 5.6 uma diminuição da intensidade do pico de difração das amostras crescidas com baixos fluxos de hidrogênio ($F_{H_2} < 1,0$ sccm), independente do fluxo de Ar. Na Figura 5.15 observa-se que as amostras com baixos fluxos de hidrogênio apresentam concentrações significativas de hidrogênio ligado ao Ga (referente ao modo vibracional do Ga-H-Ga). A redução da intensidade máxima de difração (Figura 5.6) nas amostras crescidas com baixos fluxos de hidrogênio pode estar relacionada à interação dos íons de hidrogênio (H^+) com os átomos contidos na superfície do filme de GaAs em crescimento, modificando a dinâmica de crescimento dos cristalitos. Além de estar propiciando a incorporação de uma maior concentração de hidrogênio no filme, a interação dos íons de hidrogênio com a superfície do filme pode estar possibilitando a formação de GaH_3 e AsH_3 , o qual, devido a sua volatilidade, é

facilmente removido da superfície. Desta maneira, os íons de hidrogênio livres (H^+) realizam efeito parecido ao de um ácido, propiciando a remoção de átomos da superfície do filme em crescimento. Este mecanismo, talvez também possa explicar a redução da taxa de deposição de nossos filmes pelo aumento do fluxo de H_2 . Mesmo que a adição de pequenos fluxos de hidrogênio (0,3 sccm) esteja causando uma diminuição da fração cristalizada no material, a quantidade de hidrogênio incorporado pode estar diminuindo as tensões na rede provocando uma diminuição na densidade de estados no interior do *gap* (Figura 5.13), como indicado pela diminuição correspondente da energia de Urbach.

Nos filmes crescidos com maior fluxo de hidrogênio, também independentes do fluxo de Ar, observa-se uma maior concentração das bandas relacionadas ao modo vibracional do $Ga-H_2$ e do $As-H_2$. Isso pode ser consequência da maior concentração das interações dos íons de H^+ com a superfície do filme em crescimento, já que a concentração de hidrogênio é maior no plasma. A presença de 2 átomos de hidrogênio ligados à átomos de Ga ou As ($Ga-H_2$ ou $As-H_2$) pode estar ocasionando uma maior descontinuidade na rede e um aumento nos estados de defeito no *gap* do material, contribuindo para a não formação de um material com estrutura mais cristalina.

Nas amostras depositadas com um fluxo de argônio de 30 sccm, o baixo fluxo de hidrogênio favorece os modos vibracionais As-H enquanto que fluxos altos favorecem o $As-H_2$.

6.2. Propriedades Ópticas

A análise das propriedades ópticas é importante para se entender algumas modificações que a incorporação de hidrogênio, a temperatura do substrato e a

potência de deposição acarretam na estrutura eletrônica dos filmes de GaAs e GaAs:H preparados por *sputtering*.

Bordas de Absorção

Utilizando as bordas de absorção dos filmes foi possível analisar a diminuição de estados de defeito no interior do *gap* de acordo com os diferentes fluxos de hidrogênio. Na Figura 5.8 e Figura 5.9 observa-se que a presença de hidrogênio na câmara de deposição provoca uma diminuição da absorção óptica dos filmes de GaAs:H preparados por *sputtering*. Pode-se observar que a adição de um pequeno fluxo de hidrogênio (0,3 sccm) foi suficiente para diminuir significativamente a absorção óptica. Como consequência destas mudanças, observa-se na Figura 5.12, uma melhora nas propriedades ópticas dos filmes hidrogenados em relação aos não hidrogenados pela queda significativa da energia de Urbach com o aumento do fluxo de hidrogênio. A diminuição da energia de Urbach (Figura 5.13) e o considerável aumento do *gap* (Figura 5.12) observadas, provavelmente estão associadas a uma diminuição da desordem no material [6.7,6.8] e, conseqüentemente, a diminuição da densidade de defeitos no interior do *gap*. Essa mudança pode ser resultado da passivação das ligações pendentes (*dangling bonds*), ou a diminuição na densidade de ligações homopolares (Ga-Ga ou As-As – *wrong bonds*) pela ação do hidrogênio [6.1].

Analisando o *gap* óptico (Figura 5.12) e a energia de Urbach (Figura 5.13), verifica-se que o filme preparado com fluxo de hidrogênio de 3,0 sccm e com um fluxo de argônio de 20 sccm é o que melhor se estrutura eletronicamente. Isto pode estar relacionado ao fato dessa amostra apresentar um maior balanceamento

estequiométrico (Figura 5.2), e neste caso o hidrogênio incorporado no material pode estar aliviando as possíveis tensões da rede.

Relacionando o *gap* óptico (Figura 5.12) com a proporção de arsênio incorporado no material (Figura 5.2), pode-se observar que o *gap* óptico dos filmes apresenta tendência de aumento com o conteúdo de arsênio. Além disso, os filmes preparados com $F_{Ar} = 30$ sccm apresentaram um comportamento similar de aumento em função do aumento do fluxo de hidrogênio quando comparados com os filmes preparados com $F_{Ar} = 20$ sccm. Uma outra semelhança entre essas duas séries de filmes é pelo fato de os valores dos respectivos *gaps* ópticos serem bastante similares entre si. Isso sugere que, mesmo sendo os filmes preparados com $F_{Ar} = 30$ sccm, um material mais rico em arsênio, a presença desse arsênio em excesso não muda significativamente o valor do *gap* do material. Isto pode ser devido ao fato de que as ligações As-As apresentam um caráter covalente, ao contrário das ligações entre os gálios que apresentam um caráter metálico. Assim os filmes ricos em Ga tendem a apresentar *gap* menores, enquanto os filmes ricos em As apresentam *gap* maiores [6.9].

No entanto, quando relaciona-se a energia de Urbach (Figura 5.13) com a proporção de arsênio incorporado no material (Figura 5.2), observa-se que os filmes preparados com $F_{Ar} = 30$ sccm possuem, geralmente, energias de Urbach maiores do que filmes preparados com $F_{Ar} = 20$ sccm (com exceção do filme preparado com fluxo de hidrogênio de 12,5 sccm), apesar de também apresentar um comportamento de diminuição em função do fluxo de hidrogênio. Esse aumento da energia de Urbach sugere um material com mais defeitos no interior do *gap*, que pode, por exemplo, estar associado ao surgimento de defeitos do tipo EL_2 , que é a associação de antisítios de arsênio com arsênio intersticial, comuns em GaAs

cristalino rico em As [6.9]. A presença do As em excesso no defeito do tipo EL_2 e outros defeitos contribui para o aumento das flutuações locais de potencial no material, aumentando a desordem eletrônica e conseqüentemente a energia de Urbach.

Na Figura 5.10, observa-se a influência da temperatura do substrato na absorção óptica dos filmes. Tanto para os filmes hidrogenados como para os não hidrogenados a absorção óptica diminuiu com o aumento da temperatura de substrato. Esse fator pode ser atribuído a uma maior mobilidade das espécies adsorvidas na superfície do substrato durante a deposição do filme, produzindo assim um material com menos defeitos. Pawlewicz e colaboradores [6.10] sugerem que nos filmes de a-Si, a alta temperatura de substrato pode resultar em um recozimento dos defeitos induzidos pelo bombardeio das espécies durante o crescimento do filme.

Outro parâmetro que também influencia na absorção óptica é a potência de RF, pois afeta diretamente a energia dos íons de argônio (Ar^+) que golpeiam o alvo e das partículas arrancadas do alvo (como os átomos que sofrem *sputtering*, os átomos de argônio refletidos e os elétrons secundários) que bombardeiam o substrato. Na Figura 5.11 pode-se observar que tanto nos filmes hidrogenados como nos não hidrogenados a absorção óptica sofre influência com o aumento da potência de RF. Isso pode ser um indicativo de que a densidade de defeitos pode estar sendo significativamente aumentada com o aumento da energia de bombardeamento das espécies nos substratos.

O aumento da largura a meia-altura do pico de difração indica menor tamanho dos cristalitos quando o fluxo de hidrogênio varia entre 0,0 e 0,3 sccm. Apesar disto, a energia de Urbach diminui e o *gap* aumenta, isto indica uma redução da desordem

média no material, apesar da possível redução no tamanho dos cristalitos. A análise é complicada pelo fato de que a proporção entre Ga e As também ser modificada pela presença do hidrogênio. Para fluxos de hidrogênio mais altos ($F_{H_2} > 1,0$ sccm), onde a proporção entre Ga e As praticamente não varia, existe uma estabilização dos valores de E_{04} e E_0 , acompanhando a estabilização da FWMH. Isto indica que pode haver uma saturação dos efeitos produzidos pelo hidrogênio, tais como o alívio de tensões na rede, embora a quantidade de hidrogênio ligada ao Ga e As ainda tendem a aumentar.

Gap Óptico e Parâmetro de Desordem Eletrônico

Na Figura 6.2 foi graficado o gap óptico de Tauc (E_g) em função da respectiva energia de Urbach (E_0) para filmes de GaAs(/:H) preparados com diferentes fluxos de hidrogênio, temperatura de substrato e potência de deposição. Observa-se que há uma correlação clara entre os dados indicando uma relação praticamente linear entre esses dois parâmetros. Nota-se que há uma diminuição do *gap* óptico (E_g) e um respectivo aumento da energia de Urbach (E_0) com a diminuição do fluxo de hidrogênio, indicando de um aumento da desordem na rede em nosso material. Esta relação entre *gap* óptico e energia de Urbach foi observada em alguns outros materiais semicondutores como o a-Si:H, a-Ge:H e o a-GaAs, [6.7,6.8,6.11,6.12]. A relação corresponde a uma diminuição do *gap* óptico com o aumento da desordem no material. De acordo com o modelo de O'Leary o crescimento da desordem eletrônica é provocado pelo aumento das flutuações locais de potencial. Esse aumento da flutuação local de potencial pode ser responsável pelo alargamento das bandas de valência e de condução (o que diminui E_g) e pelo aumento na densidade de estados eletrônicos na proximidade destas bandas (o que aumenta E_0).

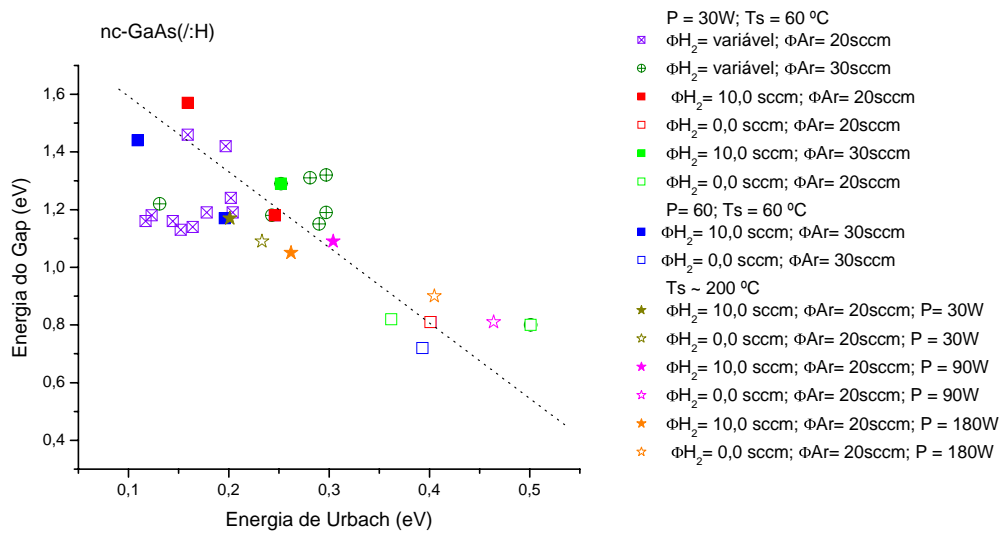


Figura 6.2: Relação entre o *gap* óptico de Tauc(E_g) e o parâmetro de desordem de Urbach (E_0) dos filmes de GaAs(:H) preparados por *sputtering*.

Segundo Cody et al no a-Si:H o *gap* óptico é determinado, muito mais, pelo grau de desordem na rede, do que propriamente pela quantidade de H. O efeito do H no *gap* óptico ocorre indiretamente devido a sua habilidade de relaxar as tensões da rede [6.11]. A similaridade da correlação existente no a-Si:H sugere que em nossos filmes nanocristalinos de GaAs:H um mecanismo semelhante ao do a-Si:H pode estar ocorrendo.

No capítulo seguinte apresentamos as conclusões do trabalho.

Referências – Capítulo 6

- 6.1 OUYANG, L.H.; RODE, D.L.; ZULKIFLI, T.; SHRAUNER, B.A., LEWIS, N.; FREEMAN, M.R. **Journal of Applied Physics**, vol.91, p. 3459-3467, 2002.
- 6.2 SEGUIN L.; EL HADADI, B.; CARCHANO, H. **Jour. Non-Cryst. Solids**, vol. 238, p. 253-258, 1998.
- 6.3 ALIMOUSSA, L.; CARCHANO, H.; THOMAS, J. P. **Jour. Phys. (France)**, vol. C4-42, p. 683, 1981.
- 6.4 ACHIQ, A.; RIZK, R.; GOORBILLEAU, F.; VOIVENEL, P. **Thin Solid Films**, vol. 348, p. 74-78, 1999.
- 6.5 EL HADADI, B.; CARCHANO, H.; SEGUIN, J.L.; TIJANI, H. **Vacuum**, vol. 80, p. 272-283, 2005.
- 6.6 BHATTACHARYYA, S.R.; GHOSE, D.; BASU, D. **Nuclear Instr. and Methods in Physics Research**, vol. B47, p. 253-256, 1990
- 6.7 DIAS DA SILVA, J.H; CAMPOMANES, R.R.; LEITE D.M.G.; ORAPUNT, F.; O'LEARY, S.K. **Journal of Applied Physics**, vol.96, p. 7052-7059, 2005.
- 6.8 O'LEARY, S.K. **Applied Physics Letters**, vol. 72, p. 1332-1334, 1998.
- 6.9 YU, P.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors – Physics and Materials Properties**, Springer Verlag, Berlim, 1996.
- 6.10 PAWLEWICZ, W.T. **Journal of Applied Physics**, vol 49, p. 5595-5601, 1978
- 6.11 CODY, G.D.; TIEDJE, T.; ABELES, B.; BROOKS, B.; GOLDSTEIN, Y. **Physical Review Letters**, vol.47, p. 1480-1483, 1981.
- 6.12 O'LEARY, S.K.; ZUKOTYNSKI, S.; PERZ, J.M. **Physical Review B**, vol. 52, p. 7795-7797, 1995.

Conclusões

Diferentes aspectos sobre as propriedades físicas dos filmes de GaAs:H preparados por *RF magnetron sputtering* foram abordados neste trabalho. Os principais resultados de nossa análise são:

- i. A tensão de bias sofre uma queda monotônica com o aumento do fluxo de hidrogênio. A queda em V_{bias} é mais acentuada em filmes depositados com fluxo de argônio de 20 sccm que em filmes depositados com fluxo de argônio de 30 sccm.
- ii. O fluxo de argônio na câmara de deposição influencia na estequiometria do filme de GaAs(/:H). Os filmes depositados com fluxos de argônio de 30 sccm são mais ricos em arsênio e apresentaram energias de Urbach maiores que os filmes depositados com um fluxo de argônio de 20 sccm.
- iii. Os resultados obtidos mostram que a presença do hidrogênio na câmara de deposição influencia tanto a dinâmica de crescimento dos filmes como, também, a sua composição. Essa influência pode ser pela ação do hidrogênio no plasma durante o processo de *sputtering* assim como pela própria incorporação do hidrogênio no material.
- iv. Os filmes hidrogenados apresentaram melhores propriedades ópticas em relação aos não hidrogenados. Mesmo não apresentando grandes diferenças nas propriedades estruturais os filmes não hidrogenados demonstraram ter *gap* mais fechado e energia de Urbach maior que as amostras hidrogenadas.
- v. Os filmes crescidos com baixos fluxos de hidrogênio ($F_{H_2} < 1,0$ sccm) apresentaram uma maior concentração de ligações do tipo Ga-H e Ga-H-Ga,

enquanto que nos filmes crescidos com altos fluxos de hidrogênio apresentaram uma maior concentração de ligações do tipo Ga-H₂.

- vi. A potência de rádio-frequência também influencia a absorção óptica do material. Potenciais menores produziram valores menores da absorção sub-*gap*. Assim o aumento da potência pode estar favorecendo um aumento da densidade de defeitos no interior do *gap* desse material.
- vii. A absorção óptica dos filmes é influenciada pela temperatura do substrato. Tanto nos filmes hidrogenados como para os não hidrogenados, a absorção óptica diminuiu com o aumento da temperatura do substrato.

As condições de deposição que produziram melhores efeitos (maior *gap* e menor energia de Urbach) na estrutura eletrônica nos filmes preparados usando um fluxo de argônio de 20 sccm foram: $F_{H_2} = 3,0$ sccm, $P = 30$ W, $T_s = 60$ °C, enquanto nos filmes preparados com fluxo de argônio de 30 sccm os melhores resultados foram obtidos para o filme crescido com: $F_{H_2} = 12,5$ sccm, $P = 30$ W, $T_s = 60$ °C. Podemos observar que mesmo um parâmetro aparentemente secundário como o fluxo de argônio produziu modificações significativas.

Este conjunto de resultados a respeito do GaAs:H nanocristalino nos permite ter uma idéia a respeito da complexidade dos processos envolvidos na produção dos filmes por *RF-magnetron sputtering*, apesar do limitado espaço de parâmetros aqui utilizados.

Contudo, apesar das melhoras conseguidas com a otimização dos parâmetros estudados em relação aos filmes não hidrogenados, os filmes obtidos ainda estão longe de apresentarem propriedades compatíveis com camadas eletronicamente ativas. A qualidade dos filmes pode ser interessante para aplicações

em filtros interferométricos no infravermelho devido ao seu alto índice de refração e ao razoável grau de transparência apresentado. A principal vantagem é o baixo custo da técnica e a facilidade de obtenção de filmes em grandes áreas e sobre diferentes tipos substratos.