

Dissertação de Mestrado

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação – FEEC

Departamento de Eletrônica e Microeletrônica – DEMIC

Laboratório de Plasma

Estudo do Comportamento Elétrico de Dispositivos

Semicondutores Fabricados com Filmes Finos de a-C:H e a-C:H:N

Obtidos por RF-PECVD

Aluno Rodrigo Porto Pires

Orientador Edmundo da Silva Braga

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga (Presidente da Comissão) - UNICAMP/FEEC/DEMIC

Profª. Dra. Maria Nídia Ramos Daoud Yacoub - UNISAL

Prof. Dr. Alberto Martins Jorge - UNICAMP/FEEC/DEMIC

Prof. Dr. Wilmar Bueno de Moraes - UNICAMP/FEEC/DEMIC

- 2003 -

Agradecimentos

Ao prof. Dr. Edmundo da Silva Braga pela oportunidade, pela orientação, pela dedicação e pelo apoio prestado durante a realização deste trabalho.

Ao Dr. Marco Antonio Robert Alves do Laboratório de Plasma pelo apoio dado à realização da parte experimental deste trabalho.

Ao amigo Jônatas Fred Rosseto pela importante colaboração na realização das medidas ópticas deste trabalho.

A todos do DEMIC, CCS e do Instituto de Física pela cooperação e ótimo ambiente de trabalho.

A minha família e principalmente a minha esposa Eugênia, que sempre me incentivaram e apoiaram nos momentos mais difíceis.

A todos aqueles que participaram indiretamente desse trabalho e que foram involuntariamente omitidos.

A Deus por este momento de felicidade em minha vida.

Resumo

As propriedades eletrônicas e o efeito da adição de nitrogênio aos filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) foram estudados na presente dissertação. As características IxV e CxV foram medidas em estruturas Au/a-C:H/Si e Au/a-C:H:N/Si obtidas pela deposição de filmes a-C:H e a-C:H:N em substratos de Si tipo p, pelo método da deposição química assistida por plasma (RF-PECVD) utilizando-se o gás CH₄ e a mistura gasosa CH₄/N₂. As estruturas apresentaram em suas características IxV, indicativos de condução por emissão Poole-Frenkel quando submetidas a baixos campos elétricos.

O efeito do tratamento térmico nas estruturas também foi investigado. Os filmes contendo nitrogênio foram mais sensíveis ao recozimento.

Abstract

Electronic properties and the effect of the addition of nitrogen in hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) were studied in the present dissertation. IxV and CxV characteristics were measured in Au/a-C:H/Si and Au/a-C:H:N/Si structures formed by deposition of a-C:H and a-C:H:N films by RF-PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition) using CH₄ and CH₄/N₂ gas mixture onto p-type Si substrates. The structures showed, in their IxV characteristics, indicatives of Poole-Frenkel type conduction at low-field conditions.

The effect of the thermal annealing of the structures has also been investigated. The films containing nitrogen were found to be more sensitive to annealing.

Conteúdo

Introdução	1
Objetivos do trabalho	3
Capítulo 1. Filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)	4
1.1. Considerações gerais	4
1.2. Deposição por plasma de RF	6
1.3. Propriedades dos filmes	9
1.3.1. Propriedades elétricas	10
1.3.2. Propriedades ópticas	11
1.3.3. Propriedades químicas	12
1.3.3.1. Modificações estruturais provocadas pelo tratamento térmico	12
1.3.3.2. Modificações estruturais provocadas pela adição de nitrogênio	16
1.3.4. Propriedades mecânicas	16
Capítulo 2. Técnicas Experimentais	17
2.1. Heteroestruturas Au/a-C:H/Si e Au/a-C:H:N/Si	19
2.1.1. Características das lâminas	19
2.1.2. Deposição dos filmes	19
2.1.3. Corrosão por plasma de O ₂	24
2.1.4. Medidas de espessura	24
2.1.5. Fotografação	24
2.1.6. Deposição de Au	25
2.1.7. Corte das amostras	27
2.1.8. Recozimento	27

2.1.9. Medidas IxV	27
2.1.10. Medidas CxV	27
2.1.11. Elaboração dos dados	28
2.2. Heteroestruturas a-C:H/quartzo e a-C:H:N/quartzo	29
2.2.1. Deposição dos filmes	29
2.2.2. Corrosão por plasma de O ₂	29
2.2.3. Medidas de espessura	29
2.2.4. Medidas ópticas	30
2.2.5. Elaboração dos dados	30
Capítulo 3. Análise dos Resultados	33
3.1. Medidas elétricas	33
3.1.1. Medidas IxV	33
3.1.2. Medidas CxV	51
3.2. Medidas ópticas	56
3.3. Outras observações	60
Capítulo 4. Conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros	63

Introdução

Os filmes de carbono têm atraído nas duas últimas décadas um considerável interesse devido às suas propriedades químicas, elétricas, ópticas e mecânicas. Inicialmente o interesse era somente pelas propriedades mecânicas semelhantes às do diamante natural. Atualmente os filmes de carbono amorfos (a-C), bem como os filmes de carbono amorfos hidrogenados (a-C:H) têm sido bastante pesquisados para a utilização em dispositivos eletrônicos.

Hoje em dia, existem vários dispositivos eletrônicos que utilizam o silício amorfo (a-Si). Sua aplicação se deve à facilidade de deposição em grandes áreas sob temperaturas abaixo de 350⁰C. Todavia, a mobilidade dos portadores nestes filmes está normalmente abaixo de 10 cm²/V.s o que limita a aplicação deste material.

Os filmes de carbono em geral ainda não têm sido utilizados comercialmente como semicondutor em dispositivos eletrônicos por possuir um grande número de problemas a serem solucionados, relacionados aos defeitos e a dopagem destes filmes. Além disso, a estrutura desses filmes forma ligações hibridizadas sp¹, sp² e sp³ coexistindo numa mesma amostra, o que torna a análise microestrutural muito mais complicada.

Neste trabalho nos concentraremos no estudo dos mecanismos de transporte de carga em filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) e nos efeitos provocados pela adição do nitrogênio durante o processo de deposição dos filmes visando uma possibilidade de dopagem do tipo N.

No capítulo 1 nos concentramos na apresentação das propriedades dos filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), que será utilizado em nossa parte experimental. O interesse tecnológico por esses filmes vem da combinação das propriedades físico-químicas

que se apresentam entre diamante, grafite e polímeros de hidrocarbono que o torna muito atraente em diversas aplicações.

No capítulo 2 apresentamos a parte experimental do trabalho com a construção de heteroestruturas a-C:H/Si, a-C:H:N/Si, a-C:H/quartzo e a-C:H:N/quartzo utilizadas para o estudo das propriedades elétricas dos filmes de carbono.

No capítulo 3 fazemos a análise dos resultados obtidos com as medidas elétricas e ópticas, dando atenção especial aos mecanismos de transporte de cargas, para as modificações provocadas pela adição de nitrogênio ao filme e também para os efeitos do tratamento térmico em suas características elétricas.

Finalmente no capítulo 4 apresentamos as conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros.

Objetivos do trabalho

Este trabalho tem como objetivo iniciar estudos sobre o comportamento elétrico e os mecanismos de transporte de carga que ocorrem nos filmes de carbono amorfo hidrogenados (a-C:H) e na junção a-C:H/Si. Também foi nosso objetivo verificar os efeitos da adição de nitrogênio durante a deposição dos filmes visando uma dopagem do tipo n, apoiados em publicações de trabalhos importantes que indicam essa possibilidade. Outro objetivo que nos motivou à realização deste trabalho foi a verificação das diferenças entre os efeitos provocados pelo tratamento térmico nas propriedades elétricas dos filmes a-C:H e a-C:H:N.

Capítulo 1.

Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado (a-C:H)

Neste primeiro capítulo focaremos em um tipo específico de filme de carbono semelhante ao diamante (chamado de semelhante ao diamante por possuir alta concentração de ligações sp^3), o filme de carbono amorfo hidrogenado, obtido através da técnica de deposição por plasma de rádio-freqüência (RF-PECVD), que será utilizado adiante em nossa parte experimental.

1.1- Considerações gerais

O carbono é um elemento da coluna IV e uma de suas características mais peculiares é poder realizar ligações nas formas sp^3 , sp^2 e sp^1 podendo ser encontrado na natureza nas mais diversas formas. Dentre as estruturas mais comuns podemos citar a grafite, formada por planos paralelos de anéis com seis átomos de carbono com ligações sp^2 e sp^3 , e o diamante, onde os átomos estão ligados apenas com ligações sp^3 na forma tetraédrica.

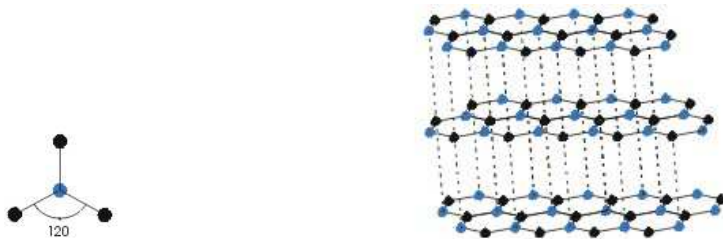


Figura 1.1 – Forma estrutural da grafite.

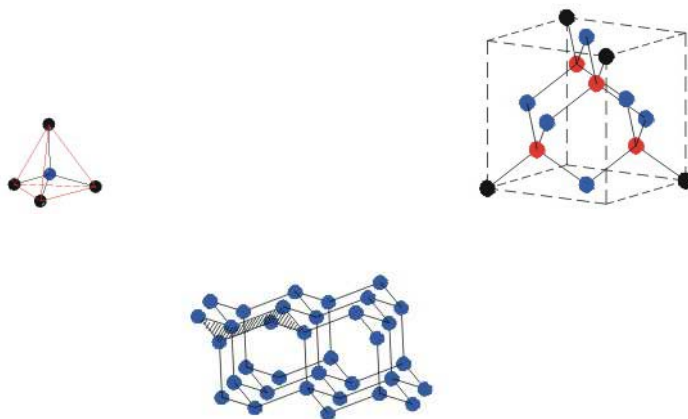


Figura 1.2 – Forma estrutural do diamante.

As hibridizações formadas pelos átomos de carbono são constituídas por combinações lineares das funções de onda dos átomos isolados (s , p_x , p_y , p_z) em direções bem determinadas. A hibridização sp^3 é constituída por quatro ligações covalentes, sendo uma combinação linear dos estados s , p_x , p_y , p_z , possuindo simetria tetragonal com ângulos de $109^{\circ}28'$ entre cada ligação. Cada ligação neste caso é denominada sigma (σ). Nesta situação, cada átomo de carbono encontra-se ligado a outros quatro elementos, que podem ser átomos de carbono ou hidrogênio. A coordenação desta ligação é igual a quatro. Na situação de hibridização sp^2 temos 3 ligações σ no plano, resultado de uma combinação linear dos estados s , p_x , p_y , com ângulos de 120° entre cada ligação. Além destas, ocorre a formação de um estado π (orbital p_z) perpendicular ao plano formado pelas ligações σ . Na hibridização sp^1 existem duas ligações σ formadas por combinações lineares estados s , p_x e duas ligações π formadas pelos estados p_y e p_z [1-3].

	sp^3	sp^2	sp^1
Ligações:	4 sigma	3 sigma e 1 pi	2 sigma e 2 pi.
Geometria:	Tetraédrica	Trigonal	Linear
Angulação:	109°28'	120°	180°

Tabela 1.1- Tipos de ligações covalentes entre átomos de carbono.

- Sigma (δ) - o orbital se mistura pela linha que une os dois átomos
- Pi (π) - os orbitais se unem paralelamente à linha de união dos átomos.

Uma característica muito importante é a presença dos estados π e os efeitos desses estados nas propriedades eletrônicas dos filmes. Os estados π , são gerados por ligações mais fracas que os estados σ e encontram-se mais próximas do nível de Fermi, conseqüentemente exercendo uma grande influência no “gap” óptico do material [1-3].

1.2 Deposição por plasma de RF

Os filmes de carbono podem ser obtidos a partir dos gases hidrocarbonetos como o metano, etano, butano, propano, acetileno, propileno e benzeno ou a partir de uma mistura de gases. Vários substratos podem ser utilizados para a deposição dos filmes como, por exemplo, metais, cerâmicas, sólidos iônicos e semicondutores. No nosso caso utilizaremos o metano e a mistura metano-nitrogênio como gases precursores e o silício como substrato.

O plasma, que é um gás parcialmente ionizado, composto de elétrons, íons e espécies neutras como átomos, radicais livres e moléculas, é formado através da aplicação de um campo elétrico intenso de rádio-freqüência ao volume gasoso. Os elétrons acelerados pelo campo elétrico gerado chocam-se com as moléculas do gás quimicamente inerte promovendo o aparecimento de fragmentos moleculares altamente reativos. Como a mobilidade dos elétrons é muito maior que a mobilidade dos íons, os primeiros se deslocam

em direção às paredes do reator e aos eletrodos em maior número, esvaziando desta maneira, as regiões próximas às superfícies e acumulando uma carga negativa nos eletrodos e nas superfícies que estejam em contato com o plasma. Com isso, surge um campo elétrico negativo que repele os elétrons próximos às paredes, fazendo com que o fluxo destes diminua até se igualar ao fluxo de íons positivos, os quais se deslocam em direção oposta.

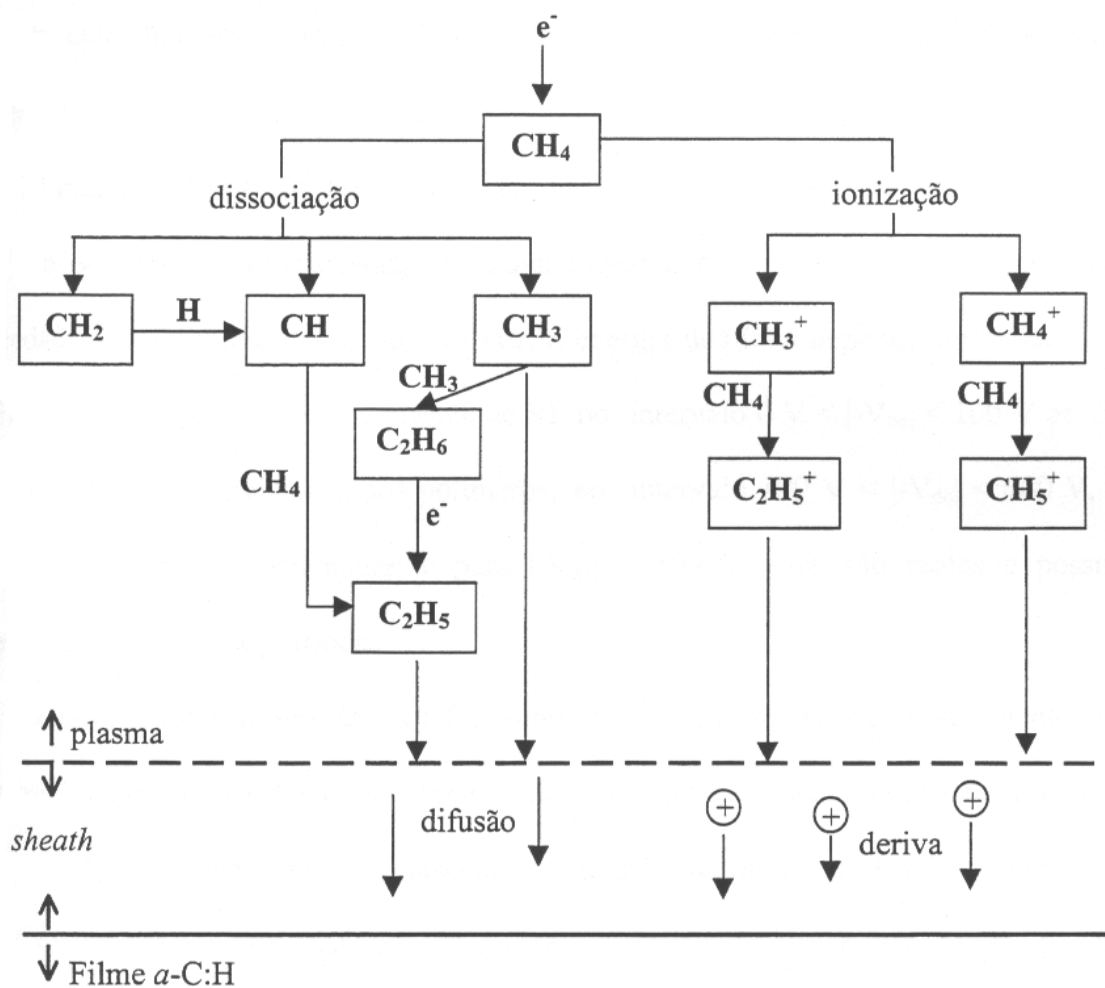


Figura 1.3 – Mecanismo de deposição dos filmes de α -C:H [4,5].

Os íons positivos que atingem a borda do volume principal do plasma são acelerados nesta região em direção aos eletrodos, bombardeando suas superfícies. A região que separa o volume principal do plasma das superfícies do reator é conhecida como região de sombra ou bainha (íon sheath) e parece ser relativamente mais escura devido à falta de excitação eletrônica por colisões [4,6].

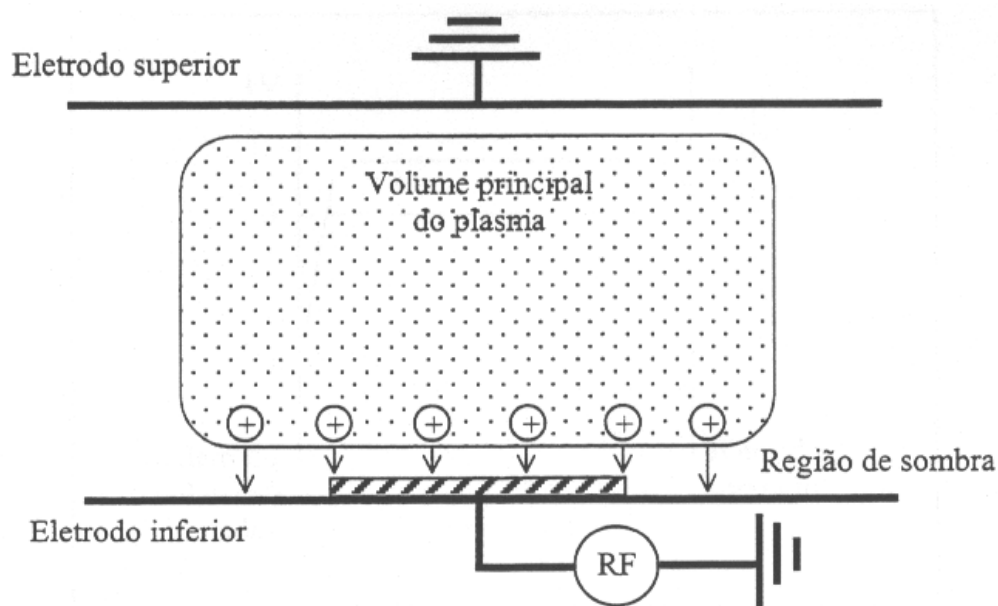


Figura 1.4 – Plasma de RF num reator de placas paralelas.

A dissociação do CH_4 resulta em átomos de H e radicais neutros CH, CH_2 e CH_3 [4,7,8]. O tempo de vida dos radicais CH e CH_2 é muito curto e eles se recombinam com átomos de H e moléculas de CH_4 antes de chegar à superfície do substrato. Os radicais CH_3 e C_2H_5 ao contrário, têm um longo tempo de vida. As principais espécies iônicas encontradas no plasma de metano são: CH_3^+ , CH_4^+ , CH_5^+ e C_2H_5^+ [4,7,8]. No plasma de metano excitado a uma frequência de 13,6 MHz e a uma pressão de aproximadamente

$1,3 \times 10^{-1}$ mbar, prevalecem os íons CH_5^+ e C_2H_5^+ [4,5]. Quando estes íons atingem a borda do volume principal do plasma, eles se aceleram na região escura em direção ao catodo, bombardeiam a superfície do substrato e, desta maneira, geram ligações pendentes C- através de eliminação de hidrogênio da camada superior do filme depositado [4,5,9]. Os radicais CH_3 são adsorvidos simultaneamente pelas ligações pendentes, formando o filme de a-C:H.

1.3 Propriedades dos filmes

No processo de deposição podem ser controlados vários parâmetros, com o objetivo de obter filmes com diferentes propriedades, sendo que cada um deles influencia diretamente determinadas características do processo. A pressão do gás determina o livre percurso médio das moléculas de gás (o que determina o local de ocorrência das reações relativamente à superfície em crescimento); o fluxo de gás influencia o tempo de residência do gás no interior do reator; a potência do sinal-rf controla a taxa de dissociação do gás (e, portanto também a taxa de crescimento do filme); e as reações químicas na superfície em crescimento são controladas pela temperatura do substrato. Outro fator decisivo nas propriedades dos filmes é a escolha do gás ou da mistura de gases precursores utilizados.

No filme podem ser encontradas estruturas nano ou microcristalinas, formando ligações híbridas do tipo sp^3 , sp^2 e sp^1 . As propriedades mecânicas e elétricas do carbono amorfo são determinadas de acordo com a razão entre os tipos de hibridização existentes no filme, proporcionando assim o tipo de aplicação adequada do material. Os filmes de carbono semelhantes ao diamante possuem em sua estrutura uma fração considerável de

ligações sp^3 , possuindo assim características semelhantes àquelas do diamante principalmente no que diz respeito às propriedades mecânicas [4].

A estabilidade térmica de alguns filmes de carbono vem sendo previamente examinada, com ênfase na mudança no teor de hidrogênio ou na absorção de infravermelho. A tendência observada foi uma redução no teor de hidrogênio e mudanças na absorção IR, indicando uma grafitalização dos filmes com o aumento da temperatura de recozimento.

1.3.1 Propriedades elétricas

As propriedades elétricas mais importantes dos filmes a-C:H estão relacionadas com sua alta tensão de ruptura, estabilidade térmica e possibilidade de dopagem. Estes filmes como são amorfos apresentam uma baixa mobilidade de elétrons e lacunas quando comparadas àquelas apresentadas pelo diamante. Uma característica deste e de outros semicondutores amorfos é o aparecimento de estados localizados no topo da banda de valência e na parte inferior da banda de condução. Estes estados localizados se estendem a partir das bandas de valência e condução, para dentro do gap, reduzindo-o e formando uma contínua distribuição de estados eletrônicos [10,11]. Também há um grande número de estados profundos como consequência de defeitos da rede amorfa, tais como ligações insaturadas ou impurezas. Estes estados podem determinar a eficiência da dopagem, transporte e recombinação dos portadores de carga e o perfil das regiões de carga espacial nos dispositivos.

A identificação dos mecanismos de transporte de carga que ocorrem em dispositivos onde o filme a-C:H está presente é muito importante para o entendimento das relações entre

as propriedades dos filmes, substratos e contatos metálicos. O valor da resistividade em filmes a-C:H não dopados geralmente se encontra no intervalo de $10^6 - 10^{14} \Omega\text{cm}$.

1.3.2 Propriedades ópticas

Os filmes a-C:H podem possuir propriedades ópticas muito interessantes para a utilização na engenharia como alto índice de refração e transparência no infravermelho.

Podemos obter filmes com características ópticas como índice de refração, coeficiente de absorção e gap óptico bastante diferentes [12] controladas pelo processo de deposição, o que pode torna-los adequados para aplicações onde necessitemos de valores específicos dessas características aliadas a outras propriedades do filme como, por exemplo, sua resistência mecânica.

Os autores de [12] depositaram filmes de carbono sobre células solares de silício visando otimizar seu rendimento para aplicações espaciais. A deposição do filme com espessura entre 1300 e 1500nm, sobre o lado de operação da célula solar, permitiu obter um aumento na eficiência da célula além de aumentar sua resistência contra os efeitos nocivos do vento solar e da radiação UV. O filme de carbono atuou na célula solar como uma camada anti-refletora aumentou a eficiência da célula solar. Além disso, ocorreu uma re-emissão no espectro visível da radiação UV absorvida, o que além de proteger a célula solar contra a deterioração provocada pela radiação UV, também promoveu um aumento da eficiência da célula solar nessa faixa através do efeito da fotoluminescência observado no filme. Os filmes utilizados neste trabalho tiveram a modulação do índice de refração controlada através da pressão na câmara e principalmente pela proporção de N_2 na mistura com o CH_4 e H_2 .

1.3.3 Propriedades químicas

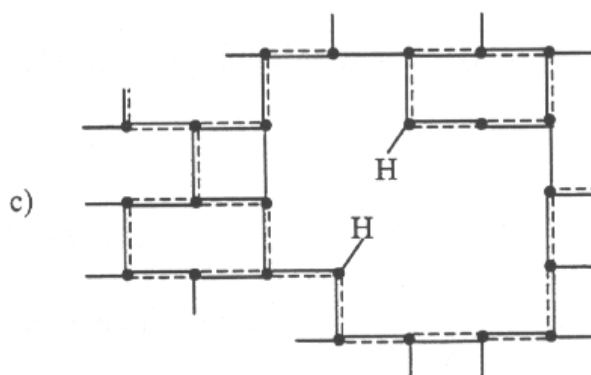
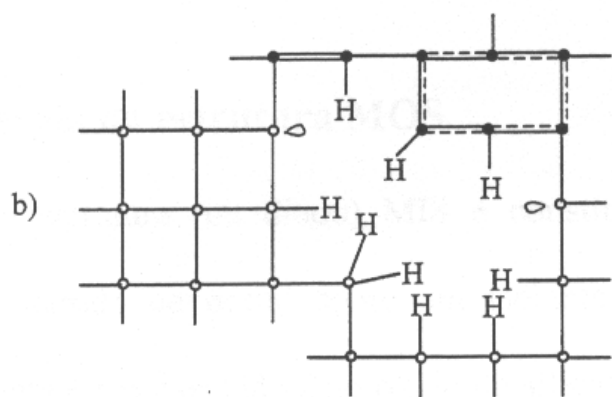
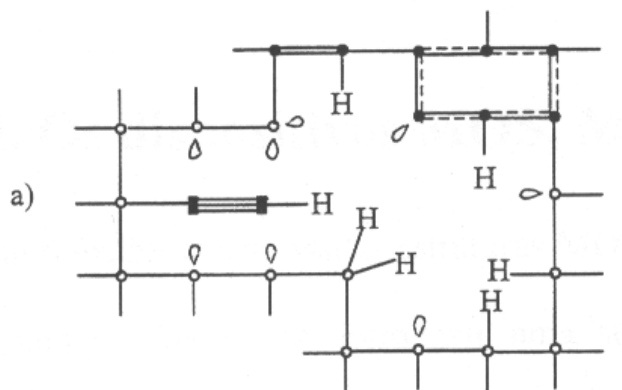
As propriedades químicas dos filmes a-C:H podem variar muito e ainda são objetos de pesquisa, pois como já foi dito o carbono pode se ligar com diferentes tipos de hibridizações o que torna a estrutura do filme a-C:H muito complicada e difícil de ser caracterizada. Podemos citar como uma das características mais importantes, sua resistência química a solventes orgânicos e ácidos inorgânicos incluindo o HF [4]. É de interesse o fato de que os filmes não são atacados pela solução $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, 3:2 a 80°C , pois esta mesma solução ataca todos os polímeros de hidrocarbono e os carbonos grafite, mas não ataca o diamante [10,13]. Devido a sua resistência química os filmes a-C:H podem ser utilizados como uma camada protetora.

Além disso, os filmes a-C:H também podem ser facilmente removidos ou corroídos utilizando-se plasma de O_2 e CF_4 [4].

1.3.3.1 Modificações estruturais provocadas pelo tratamento térmico

O tratamento térmico dos filmes a-C:H promove modificações estruturais alterando significativamente suas propriedades. Estas modificações ocorrem em três regimes distintos [4,14]. No primeiro estágio, que ocorre geralmente até 300°C , o hidrogênio com ligações fracas é convertido termicamente ao hidrogênio com ligações normais. A proporção sp^3/sp^2 cresce com a captura de hidrogênio e assim removendo as ligações insaturadas (sp^2).

No segundo estágio, após 300°C , o hidrogênio volatiliza-se e os átomos de carbono formam ligações hibridizadas na forma sp^2 . No terceiro estágio com a temperatura acima de 600°C , o filme sofre uma aromatização completa. Na figura 1.5, temos o modelo proposto por [14].



○ - C: sp^3

● - C: sp^2

■ - C: sp^1

Figura 1.5 – Modelo proposto para as transformações estruturais, provocadas pelo tratamento térmico do filme de a-C:H: a) filme não recozido; b) filme recozido à temperatura de 300°C durante 4 horas; c) filme recozido à temperatura de 600°C durante 4 horas [14].

1.3.3.2 Modificações estruturais provocadas pela adição de nitrogênio

Recentes estudos sobre a adição de nitrogênio durante o processo de crescimento dos filmes a-C:H comprovaram a possibilidade de obtenção de filmes com características bastante diferentes [15,16]. Tanto a presença de átomos de nitrogênio, quanto a sua respectiva concentração são responsáveis por importantes modificações em várias das propriedades opto-eletrônicas, bem como características estruturais dos filmes de carbono.

Com base nestas modificações, dois objetivos principais têm sido perseguidos pelos pesquisadores: a dopagem tipo n do filme a-C:H e a obtenção de um filme superduro C_3N_4 [17-20].

Apesar da maioria dos trabalhos publicados indicarem que a dopagem com nitrogênio provoca defeitos na rede cristalina do diamante, nos filmes amorfos o nitrogênio também pode agir como passivador de defeitos [21].

1.3.4 Propriedades mecânicas

Uma das propriedades mais importantes dos filmes a-C:H é a dureza. Entretanto, um dos principais problemas que limita a aplicação desses filmes é a presença de altos valores de stress em filmes que apresentam alta dureza. Este stress dificulta a adesão e limita a espessura dos filmes. Desta forma, é de grande interesse o desenvolvimento de filmes a-C:H com alta dureza, porém com baixo stress. As propriedades mecânicas como stress, dureza e coeficiente de dilatação térmica, estão relacionadas com a estrutura interna do filme e são determinadas pelo processo utilizado durante a deposição.

Referências bibliográficas

1. R. G. Lacerda “Propriedades Mecânicas dos Filmes Finos de Carbono Amorfo Hidrogenados”, dissertação de mestrado, Unicamp-Campinas, **1998**.
2. J. Robertson, Prog. Solid St. Chem. 21 (**1991**) 199.
3. J. Robertson, Surf. Coat. Techn. 50 (**1992**) 185.
4. O. V. Balachova, “Contribuição ao Estudo das Propriedades Dielétricas e Mecânicas dos Filmes Finos de a-C:H, Obtidos por PECVD”, tese de doutorado, Unicamp-Campinas, **2001**.
5. N. Mutsukura, S. Inoue, Y. Machi, J. Appl. Phys. 65 (**1989**) 70.
6. D. Bohm em: A. Guthrie, R. K. Wakerling (Eds.), *Characteristics of Electrical Discharges in Magnetic Fields*, McGraw-Hill, New York, **1949**, capítulo 3.
7. N. G. Adams, D. Smith, E. Alges, J. Chem. Phys. 81 (**1984**) 1778.
8. S. A. Studniartz, J. L. Franklin, J. Chem. Phys. 49 (**1969**) 2652.
9. M. J. McCaughey, M. J. Kushler, Appl. Phys Lett. 54 (**1989**) 1642.
10. M. A. R. Alves, “Deposição de Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado (a-C:H) por plasma de RF”, tese de doutorado, Unicamp-Campinas, **1996**.
11. J. D. Lamb, J. A. Woollam, J. Appl. Phys. 57 (1985) 5420.
12. V. G. Litovchenko, N. I. Klyui, Solar Energy Mat. & Solar Cells 68 (**2001**) 55.
13. J. C. Angus, M. J. Mirtich, E. G. Wintucky, ed. S. T. Picraux, W. J. Choyke, Elsevier, Amsterdam (1992) 433.
14. B. Dischler, A. Bubenzer, P. Koidl, Solid State Commun. 48 (**1983**) 105.
15. J. Seth, R. Padiyath, S. V. Babu, Diamond and Related Mat. 3 (**1994**) 210.

16. K. J. Clay, S. P. Speakman, G. A. J. Amaratunga, S. R. P. Silva, J. Appl. Phys. 79 (1996) 7227.
17. S. R. P. Silva, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, B. Rafferty, L. M. Brown, J. Swain, D. F. Franceschini, G. Mariotto, J. Appl. Phys. 81 (1997) 2626.
18. A. M. Liu, M. Cohen, Science 245 (1989) 841.
19. B. Kleinsorge, A. C. Ferrari, J. Robertson, W. I. Milne, S. Waidmann, S. Hearne, Diamond and Related Mat. 9 (2000) 643.
20. C. W. Chen, J. Robertson, Carbon 37 (1999) 839.
21. R. U. A. Khan, A. P. Burden, S. R. P. Silva, J. M. Shannon, B. J. Sealy, Carbon 37 (1999) 777.

Capítulo 2.

Técnicas Experimentais

Para o estudo do comportamento elétrico de filmes de carbono amorfo hidrogenado foram fabricados dispositivos semicondutores (heteroestruturas Au/a-C:H/Si e Au/a-C:H:N/Si) depositando-se sobre lâminas de silício tipo P, filmes de carbono obtidos por RF-PECVD utilizando-se metano (a-C:H) e a mistura gasosa metano/nitrogênio (a-C:H:N) como gases precursores. Os contatos metálicos da heteroestrutura foram formados através da deposição de ouro por evaporação em ambos os lados da heteroestrutura. Depositamos também os mesmos filmes sobre lâminas quartzo para realizarmos as medidas ópticas necessárias para uma melhor interpretação dos resultados obtidos com as medidas elétricas.

Na figura 2.1 temos a seqüência de fabricação e caracterização das heteroestruturas utilizadas e a seguir o detalhamento de cada uma das etapas.

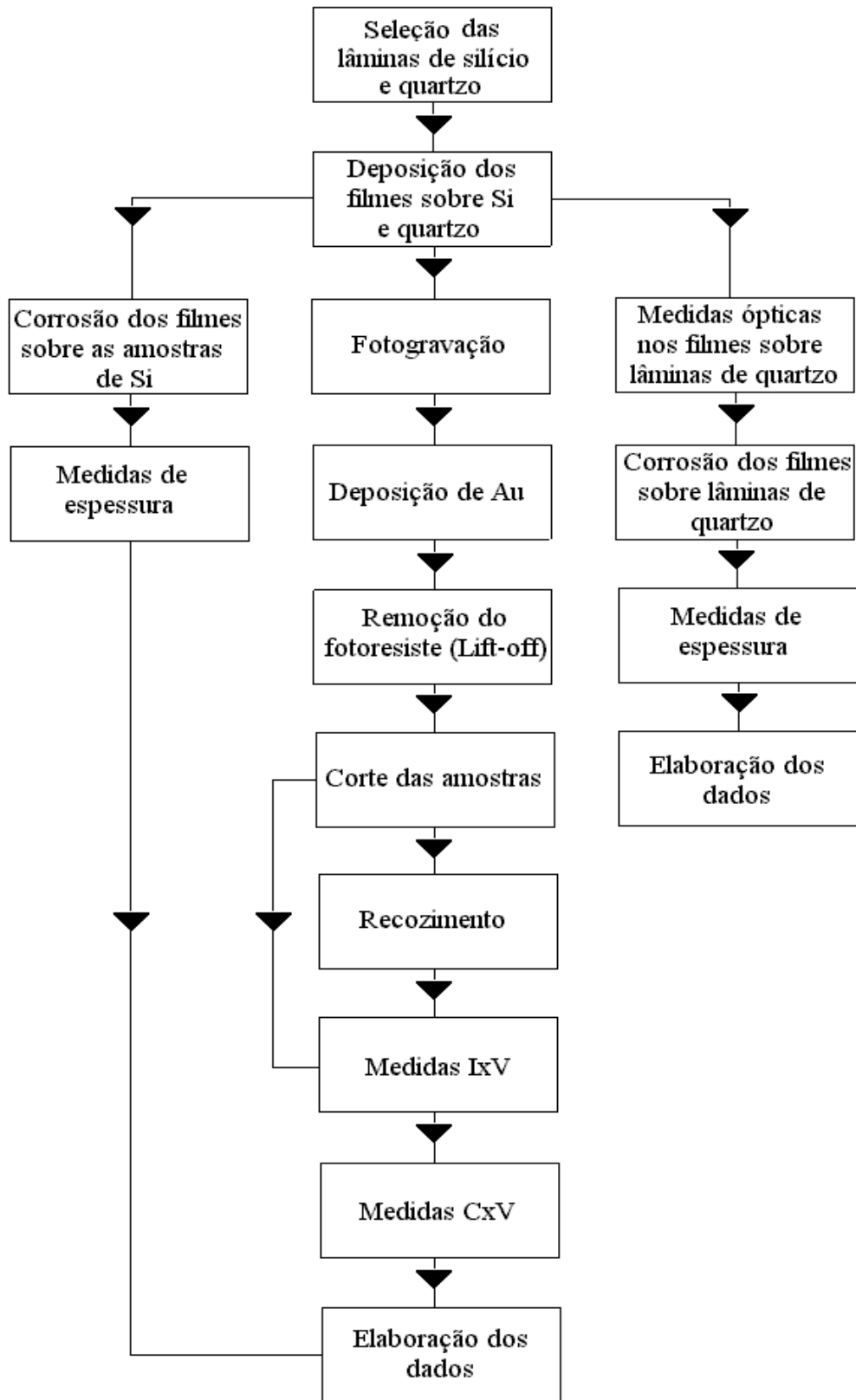


Figura 2.1 – Seqüência das etapas de fabricação e caracterização das heteroestruturas.

2.1 Heteroestruturas Au/a-C:H/Si e Au/a-C:H:N/Si

2.1.1 Características das lâminas

Para a fabricação das heteroestruturas utilizadas em nossas medidas elétricas, foram selecionadas lâminas de silício com orientação cristalina (100), tipo p, dopadas com boro, resistividade 8-12 Ω .m a temperatura ambiente, diâmetro de 50,8 mm (aproximadamente 2 polegadas), e espessura de aproximadamente 0,28 mm. Não foi aplicado o processo de limpeza em nossa lâmina por se tratar de uma lâmina retirada, no momento da deposição dos filmes, de uma embalagem a vácuo com lâminas sem a contaminação pelo ambiente.

2.1.2 Deposição dos filmes

A deposição dos filmes de carbono amorfo hidrogenado com e sem nitrogênio foi realizada no Laboratório de Plasma, DEMIC, FEEC, Unicamp.

Para a deposição dos filmes utilizados no processo de fabricação das heteroestruturas foi utilizado um reator de placas paralelas. Foi gerada uma descarga luminescente, em CH_4 para os filmes a-C:H e em uma mistura gasosa CH_4/N_2 para os filmes a-C:H:N, aplicando-se um campo elétrico de RF ao volume gasoso. O sistema experimental é apresentado na figura 2.2.

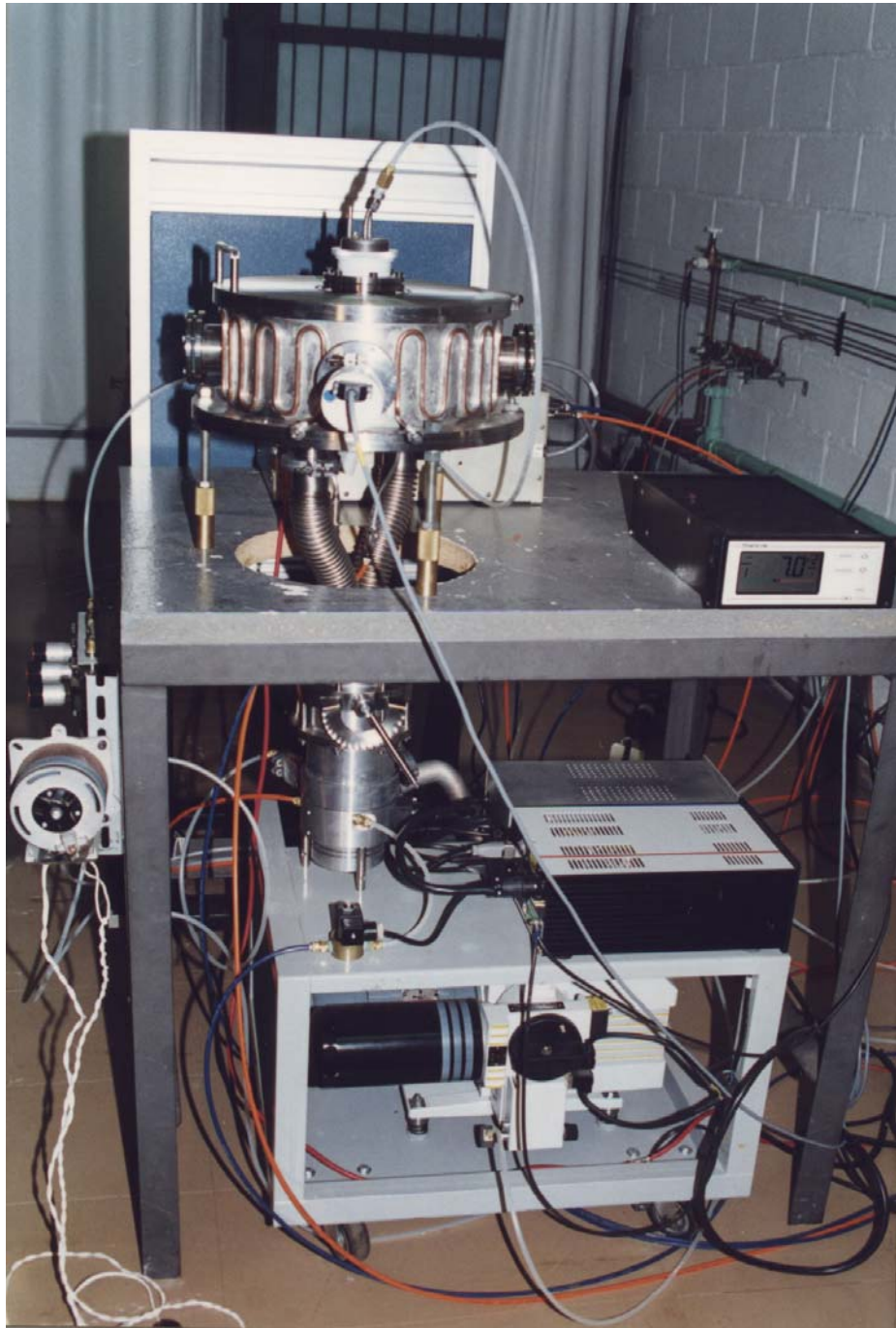


Figura 2.2 – Sistema experimental utilizado para deposição e corrosão dos filmes de carbono.

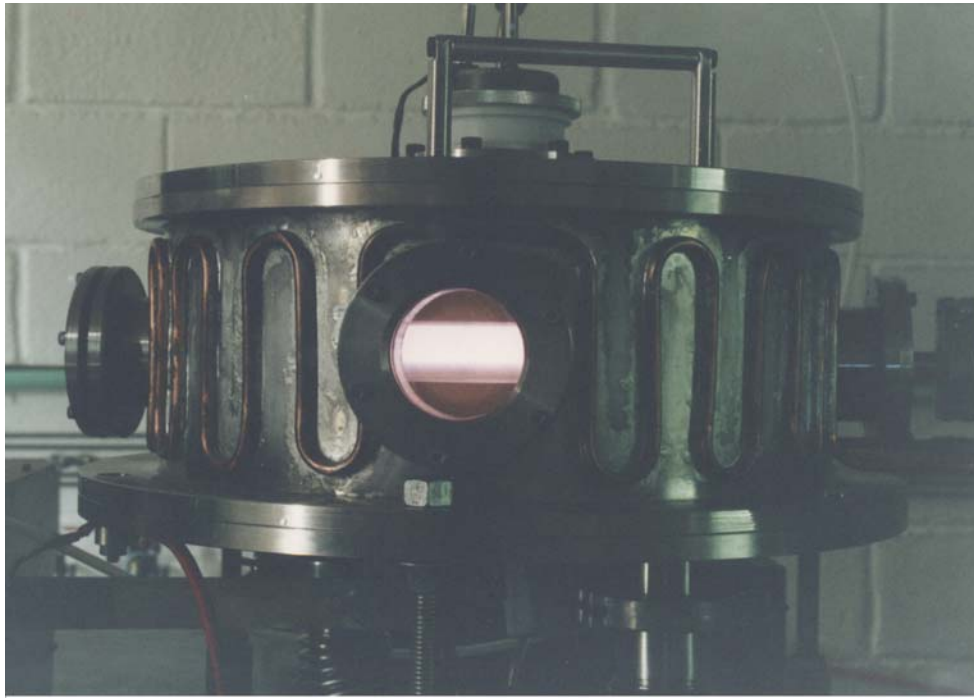


Figura 2.3 – Descarga luminosa gerada durante a deposição dos filmes de carbono.

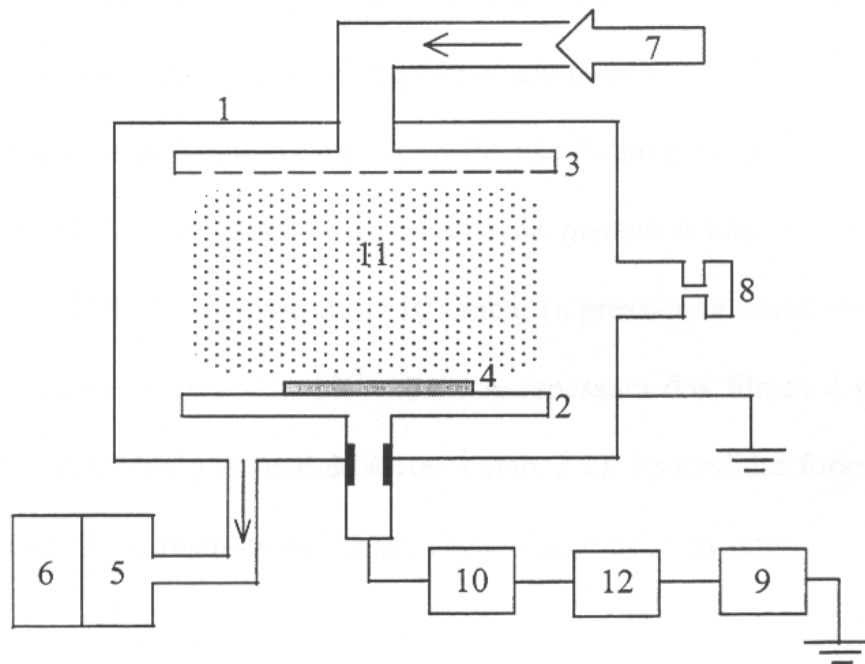


Figura 2.4 – Representação esquemática do sistema experimental.

Na figura 2.4 temos o esquema que representa o sistema experimental. A câmara de reações (1) é um cilindro de aço inoxidável com diâmetro de 300mm e altura de 140mm. Nas paredes da câmara situam-se os eletrodos (2 e 3) horizontais e paralelos de 90mm de diâmetro. O substrato (4) onde será depositado o filme é colocado sobre o eletrodo inferior (2). O corpo da câmara e o eletrodo superior são aterrados. Os gases são introduzidos na câmara pelos orifícios da superfície do eletrodo superior. O sistema de vácuo é composto por duas bombas: uma mecânica (Trivac D16 BCS – Leybold) (5) e uma turbomolecular (Turbovac 151C – Leybold) (6). A pressão no interior da câmara é controlada por uma válvula agulha (7) e medida por um sensor de vácuo (CM 10 – Leybold) (8). O campo elétrico gerado entre os eletrodos é criado pelo gerador de rádio frequência fixa (ENI OEM-1250/13,56 MHz) (9). Este gerador está acoplado ao eletrodo inferior através de um casador de impedâncias (ENI MW-25D-04/13,56 MHz) (10). Este campo ioniza o gás (11) criando as condições para o crescimento dos filmes na superfície do substrato. A potência no plasma é medida pelo wattímetro (12) do gerador de RF.

Os filmes a-C:H e a-C:H:N foram obtidos em plasma de metano e metano/nitrogênio a uma potência de 50W durante 10min. A lâmina de silício foi dividida em 4 regiões iguais conforme a figura 3.4. Além da lâmina principal, colocamos também em cada processo de deposição uma amostra de silício de aproximadamente 100mm² para posterior medida da espessura do filme. Durante a deposição dos filmes as três regiões onde já havíamos depositado o filme ou que ainda aguardavam a deposição, eram protegidas por lamínulas de vidro.

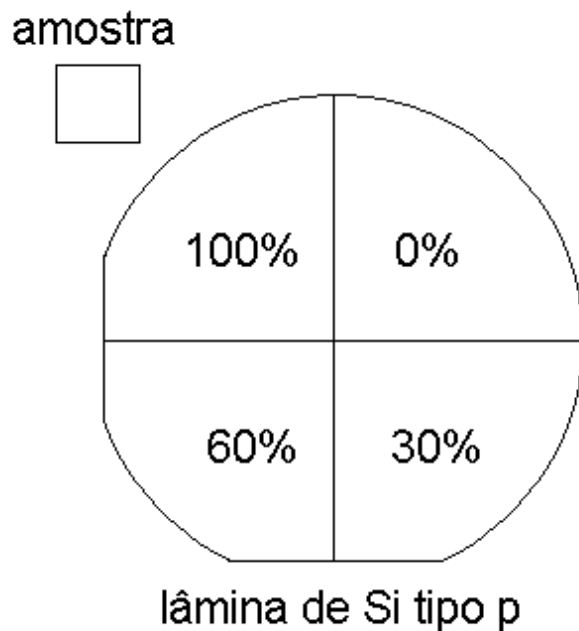


Figura 2.5 – Posicionamento dos filmes de carbono, N_2/CH_4 (%), na lâmina de Si.

Na tabela 2.1 temos os valores da porcentagem do fluxo de nitrogênio em relação ao fluxo de metano, da pressão e da polarização dc.

Amostras	N_2/CH_4 (%)	Vdc (V)	Pressão (mbar)
A	0	73	1.1
B	30	67	1.7
C	60	49	2.3
D	100	40	3.4

Fluxo de CH_4 : 70sccm

Potência do gerador de RF: 50W.

Tabela 2.1 – Condições de deposição dos filmes de carbono.

2.1.3 Corrosão por plasma de O₂

O mesmo reator utilizado para a deposição dos filmes foi utilizado para a corrosão dos filmes. Para tanto trocamos o gás precursor por oxigênio. O plasma de oxigênio corrói os filmes de carbono sem corroer o substrato. Utilizamos uma potência de RF de 50W a uma pressão de $1,1 \cdot 10^{-1}$ mbar durante 20min para este processo. Os degraus foram feitos protegendo, da corrosão pelo plasma de O₂, metade da área das amostras que receberam os filmes de carbono, com lamínulas de vidro. Os degraus nos substratos foram necessários para a medida das espessuras dos filmes depositados sobre o substrato de Si.

2.1.4 Medidas de espessura

As medidas foram feitas usando o perfilômetro DEKTAK 3, no Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Unicamp. A precisão da medida é de ± 100 Å. Na tabela 2.2 temos os valores das espessuras dos filmes depositados na lâmina de silício.

Amostra	Espessura (Å)
A	1050
B	560
C	610
D	800

Tempo de deposição: 10min

Tabela 2.2 – Espessura dos filmes depositados sobre a lâmina de Si.

2.1.5 Fotogração

Para a construção das heteroestruturas, foi utilizada uma máscara com uma matriz de círculos de 200µm de diâmetro, separados por uma distância de 50µm.

A definição dos contatos das heteroestruturas foi feita utilizando a técnica lift-off.

O processo fotolitográfico foi composto das seguintes etapas:

- a) aplicação do fotoresiste AZ5214 sobre os filmes de carbono (spinner 5700rpm durante 30s);
- b) cura no “hot plate” a 90⁰C durante 20min;
- c) exposição à radiação ultravioleta a uma energia de 10mW/cm² durante 40s;
- d) revelação com revelador MIF312 + H₂O (1:1) durante 60s;
- e) cura após revelação no “hot plate” a 118⁰C durante 2min;
- f) após a deposição de Au citada a seguir no item 3.1.6, mergulhamos a lâmina em acetona para dissolver o fotoresiste que está sob o ouro, o que torna possível a remoção da camada de ouro ao redor dos contatos no filme de carbono definindo a área de heteroestrutura (técnica lift-off).

Os trabalhos fotolitográficos foram realizados no Centro de Componentes Semicondutores da FEEC, Unicamp.

2.1.6 Deposição de Au

Para a formação do contato elétrico das heteroestruturas depositamos ouro sobre o filme de carbono, onde foi previamente realizada a fotogração dos contatos, e também sobre a face não polida da lâmina de silício. A camada de Au foi depositada por evaporação no Laboratório de Óptica do Instituto de Física “Gleb Wataghin” Unicamp. A espessura do contato de Au em cada um dos lados da heteroestrutura ficou com aproximadamente 1500Å.

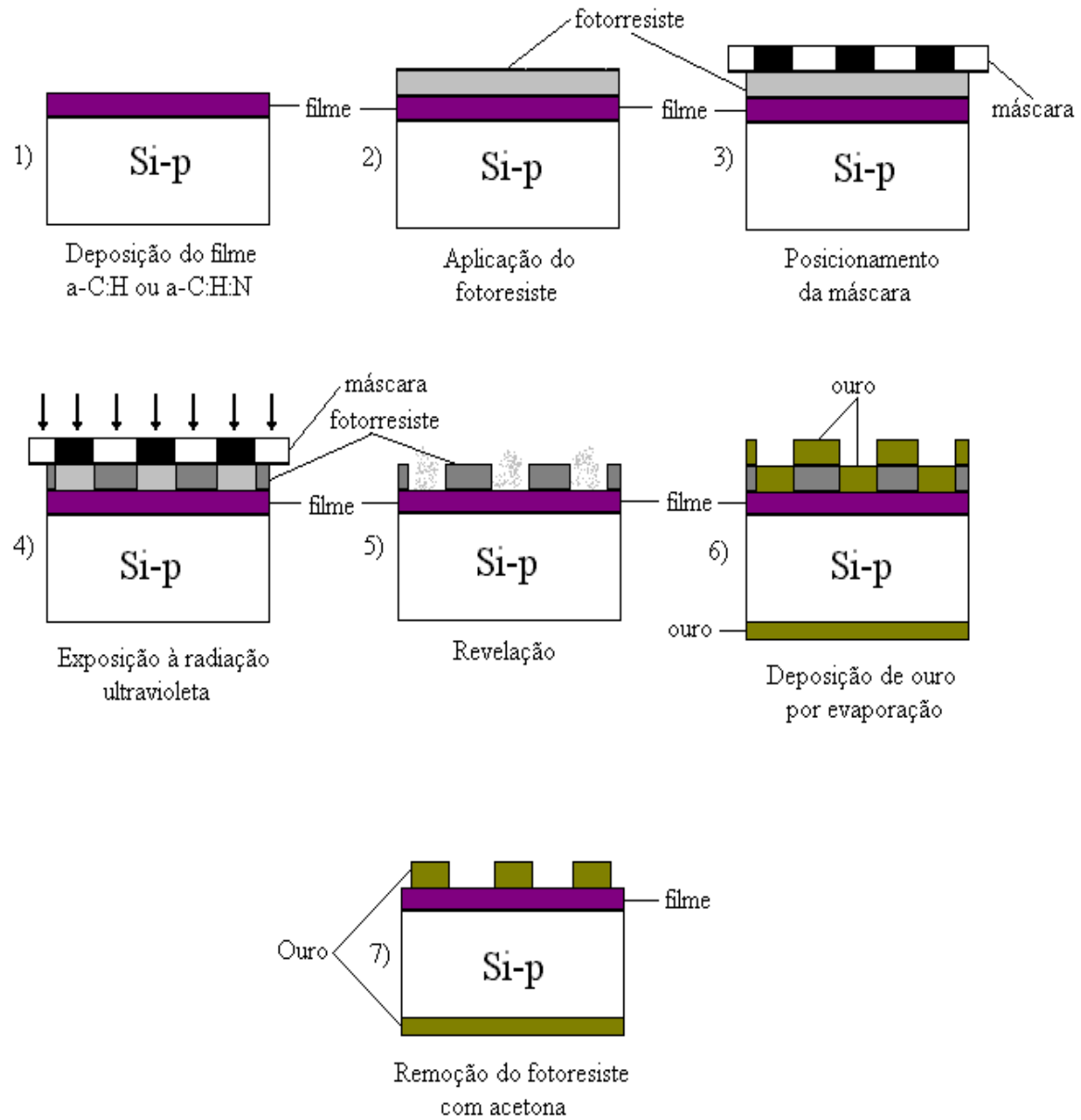


Figura 2.6 – Esquema de fabricação das heteroestruturas.

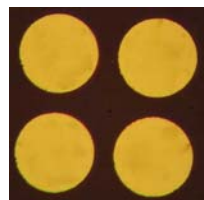


Figura 2.7 – Foto das heteroestruturas prontas.

2.1.7 Corte das amostras

Após a construção das heteroestruturas, foi feita a separação das regiões onde foram depositados os quatro tipos diferentes de filmes de carbono. Cada região foi subdividida em amostras quadradas com 25mm^2 de área para que estas pudessem ser submetidas a diferentes temperaturas de recozimento. O corte das amostras foi realizado no Centro de Componentes Semicondutores, FEEC, Unicamp.

2.1.8 Recozimento

Após o corte das amostras, cada tipo de amostra foi submetida ao recozimento, sob temperaturas de 200°C , 300°C , 350°C , 400°C , 600°C e 800°C , durante 45 min. O recozimento foi realizado em forno de quartzo em ambiente inerte com N_2 no Laboratório de Plasma, DEMIC, FEEC, Unicamp.

2.1.9 Medidas IxV

As curvas IxV foram obtidas à temperatura ambiente através da aplicação de tensão ao contato de Au sobre os filmes de carbono com o contato de silício aterrado. As medidas foram realizadas no Centro de Componentes Semicondutores, FEEC, Unicamp.

2.1.10 Medidas CxV

As curvas CxV foram obtidas a temperatura ambiente e no escuro, através da aplicação de uma rampa linear de tensão de velocidade controlada ao contato de Au sobre o filme de carbono, produzido pelo gerador de funções (4145B-Hewlett Packard), com o contato do silício aterrado. A tensão de rampa aplicada é suficientemente lenta e sobreposto a ela é aplicado um pequeno sinal alternado de frequência elevada (1MHz) produzido no

medidor de capacitância (Boonton 72B). A velocidade suficientemente lenta da rampa garante que o semicondutor permaneça em equilíbrio com este sinal, ou seja, que os estados de superfície acompanhem o sinal de rampa. As características CxV são mostradas na tela de um registrador gráfico (4145B-Hewlett Packard). As medidas foram realizadas no Centro de Componentes Semicondutores, FEEC, Unicamp.

Na fig. 2.8 é representado o esquema da montagem utilizada para as medidas CxV .

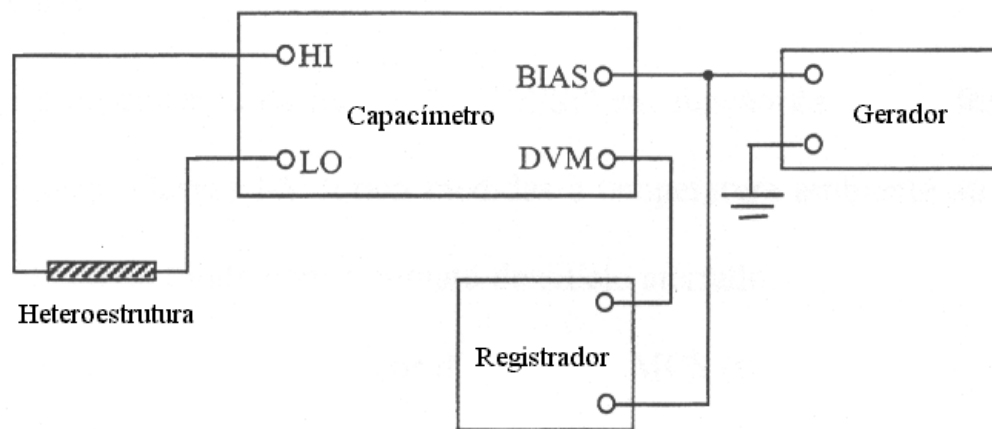


Figura 2.8 – Esquema da montagem utilizada para as medidas CxV .

2.1.11 Elaboração dos dados

Para a elaboração dos dados foram feitas medidas em pelo menos cinco amostras nas mesmas condições para cada curva a ser levantada.

A curva selecionada para a utilização em nosso trabalho foi aquela que apresentou o comportamento mais próximo da média dos dados obtidos, excluindo-se aqueles em que o comportamento se distanciava muito, indicando algum defeito proveniente dos processos de fabricação do dispositivo. Menos que 10% dos dispositivos apresentaram defeitos que impossibilitaram a utilização de seus dados.

2.2 Heteroestruturas a-C:H/quartzo e a-C:H:N/quartzo

2.2.1 Deposição dos filmes

Os filmes de carbono foram depositados sobre lâminas quadradas de quartzo de 1pol^2 de área, utilizando o mesmo procedimento de deposição dos filmes sobre o substrato de silício. A única diferença é que para o quartzo foram utilizadas lâminas individuais para cada tipo de filme.

2.2.2 Corrosão por plasma de O_2

Para a corrosão dos filmes de carbono sobre quartzo, utilizamos a mesma técnica empregada para a corrosão dos filmes no substrato de Si. A única diferença é que fizemos o degrau na lâmina de quartzo principal, já que não dispúnhamos de amostras extras para realizarmos as medidas de espessura. O degrau foi feito protegendo da corrosão a região central da lâmina de quartzo com uma lamínula de vidro quadrada de 100mm^2 de área.

2.2.3 Medida de espessura

As medidas foram feitas usando o perfilômetro DEKTAK 3, no Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Unicamp. A precisão da medida é de $\pm 100 \text{ \AA}$. Na tabela 2.3 temos os valores das espessuras dos filmes depositados nas lâminas de quartzo.

Amostra	Espessura (Å)
A	430
B	450
C	450
D	430

Tempo de deposição: 10min

Tabela 2.3 – Espessura dos filmes depositados sobre quartzo

2.2.4 Medidas ópticas

As medidas foram feitas usando o espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR no Laboratório de Espectrofotometria e Ensino de Óptica, do Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Unicamp.

2.2.5 Elaboração dos dados

Para obtermos os índices de refração (n) e os coeficientes de extinção (k) de nossos filmes foram medidas a refletância e a transmitância no intervalo 250-2500nm. Baseados nestes espectros geramos um conjunto de pares de (n;k) utilizando a expressão teórica que relaciona essas grandezas [1,2] para cada comprimento de onda, sendo que dentre esses valores escolhemos o melhor par (n;k), que é aquele que minimiza a seguinte função de erro:

$$F(\lambda) = [T_{\text{exp}}(\lambda) - T(\lambda, n, k, h_{\text{exp}})]^2 + [R_{\text{exp}}(\lambda) - R(\lambda, n, k, h_{\text{exp}})]^2$$

onde T_{exp} , R_{exp} e h_{exp} são respectivamente os valores experimentais da transmitância, refletância e espessura de nossos filmes.

O coeficiente de absorção foi extraído dos espectros de transmitância e refletância usando a aproximação de Lambert-Beer [1,3].

$$T_{\text{exp}} = (1 - R_{\text{exp}})e^{-\alpha h_{\text{exp}}}$$

onde α é o coeficiente de absorção.

O gap óptico foi obtido através da utilização do método Tauc [1,4].

Referências bibliográficas

1. M. A. R. Alves, J. F. Rosseto, O. Balachova, E. S. Braga, L. Cescato, Microeletronics Journal 32 (2001) 783.
2. O. S. Heavens, Optical Properties in Thin Solid Films, Academic Press, new York, 1995 (chapter 4).
3. R. W. Ditchburn, Ligth, Dover Publications, New York, 1991, p. 440.
4. N. F. Mott, E. A. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1979, p.289.

Capítulo 3.

Análise dos Resultados

3.1 Medidas Elétricas

3.1.1 Medidas IxV

As curvas IxV de todas as heteroestruturas apresentaram características retificadoras. A polarização direta das heteroestruturas foi obtida polarizando-se positivamente o eletrodo depositado sobre o silício-p em relação ao eletrodo depositado sobre o filme de carbono.

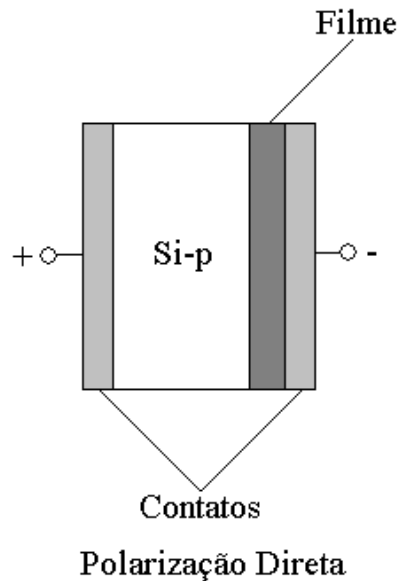
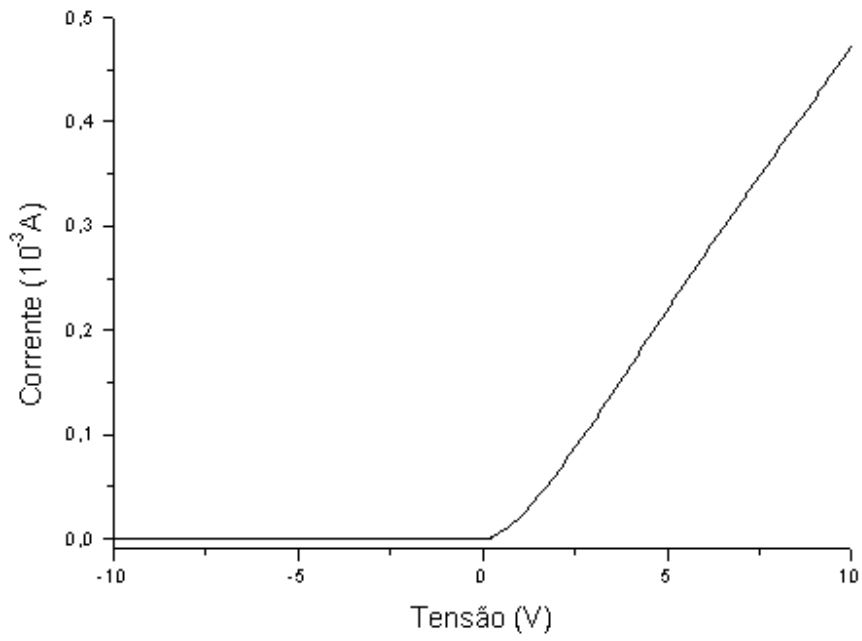
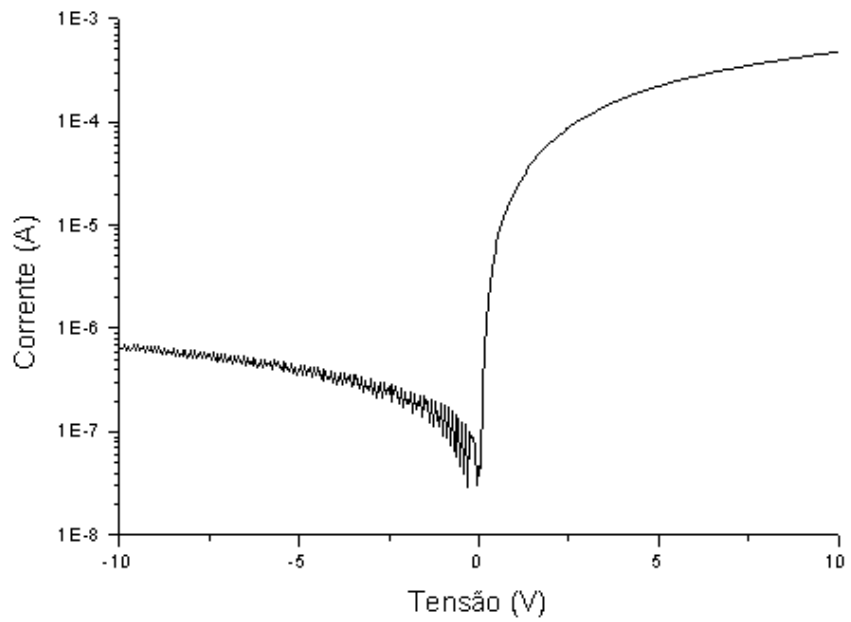


Figura 3.1 – Polarização direta da heteroestrutura



(a)



(b)

Figura 3.2 - Características $I \times V$ para a heteroestrutura com filme α -C:H sem recozimento.

Na figura 3.3 observamos a curva IxV obtida para as heteroestruturas nas primeiras medições feitas logo após a fabricação das mesmas. Há um excessivo aumento na barreira de potencial devido a presença de cargas fixas negativas na interface Au/a-C:H. Conseguimos remover essas cargas submetendo as heteroestruturas a campos elétricos intensos e estas passaram a apresentar comportamentos semelhantes aos da figura 3.2.

Outros pesquisadores também observaram o mesmo comportamento em suas heteroestruturas [1-4]. Os autores de [4] necessitaram de uma tensão de 250V para remover as cargas fixas e sugeriram que a densidade de cargas fixas na interface metal/carbono de suas heteroestruturas era de aproximadamente 10^{14}cm^{-2} . Em nossos dispositivos a tensão necessária para a remoção da barreira esteve no intervalo entre 60V(filme puro) e 80V(filmes com a maior concentração de nitrogênio). Também foi observado que nos filmes com a maior concentração de nitrogênio a remoção da barreira inicial é mais sensível ao aumento da corrente, motivo pelo qual somente conseguimos registrar a barreira, para o filme com o maior fluxo de nitrogênio, até pouco mais de $0,5\mu\text{A}$.

As heteroestruturas recozidas não apresentaram variações significativas nos valores das barreiras iniciais, mas foi mais fácil remove-las da interface metal/filme nas heteroestruturas onde a condutividade dos filmes aumentou.

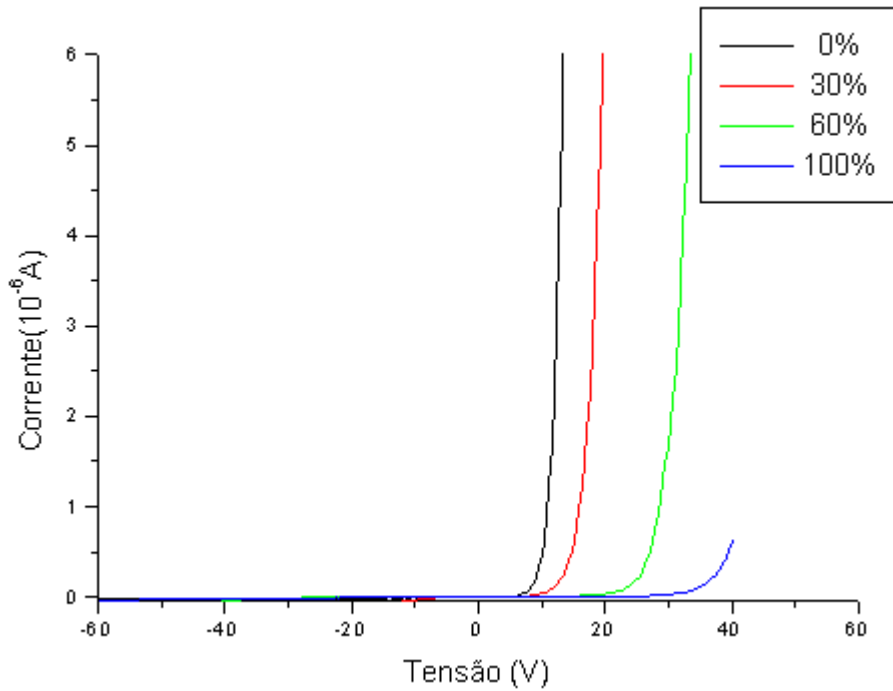
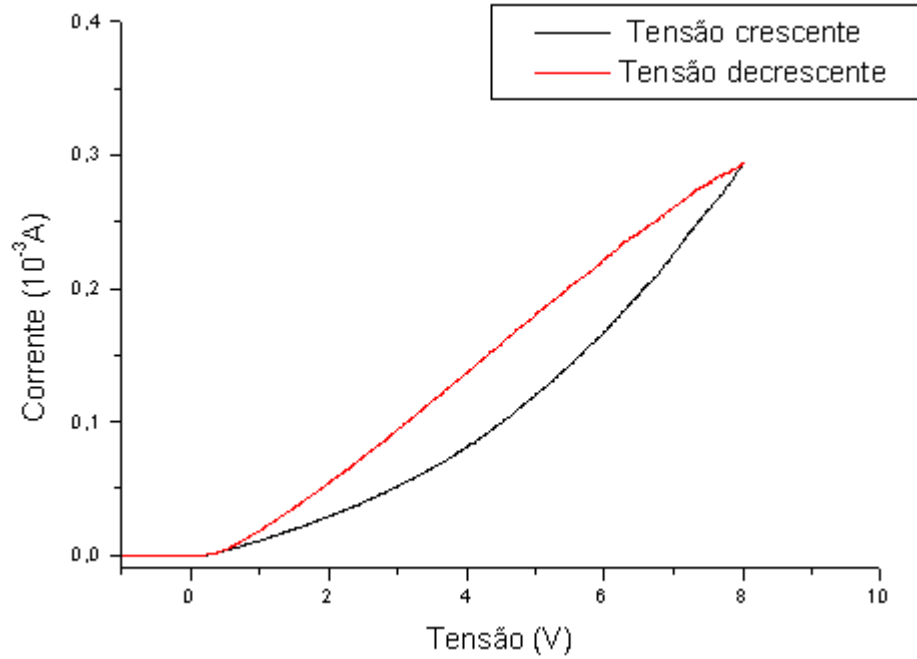
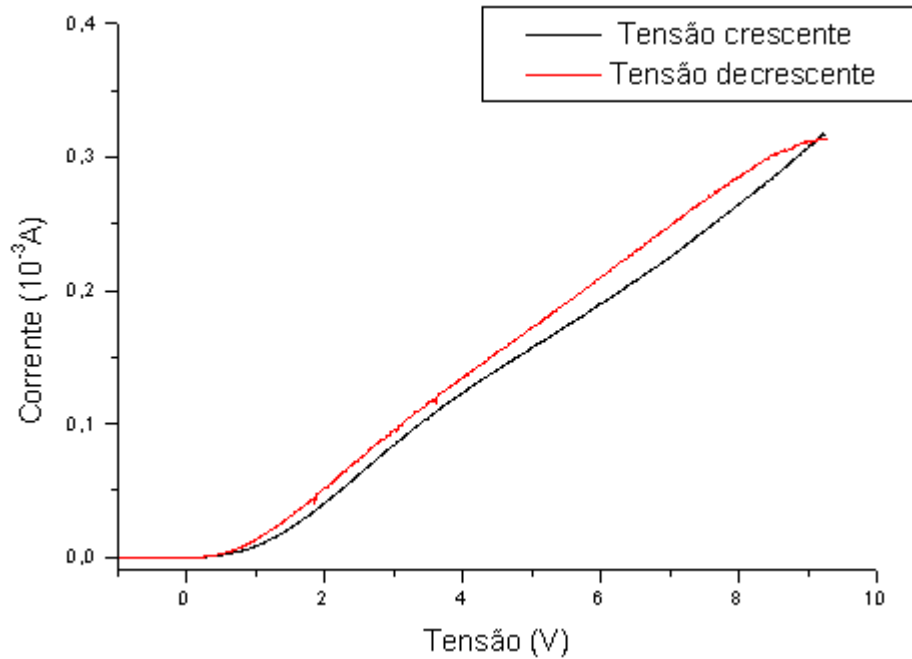


Figura 3.3 – Característica IxV para heteroestruturas em função do fluxo N₂/CH₄(%) antes da remoção da barreira inicial.

Também foi observado, que as curvas IxV apresentaram claros sinais de histerese, o que indica estar ocorrendo a carga e descarga de um significativo número de estados [4] conforme mostrado na figura 3.4.



(a)



(b)

Figura 3.4 – Histerese das curvas $I \times V$ para heteroestruturas com 0% de fluxo de nitrogênio (a) e 100% de fluxo de nitrogênio (b) recozidos a 350°C .

Nos filmes nitrogenados observamos uma histerese menor que nos filmes sem o nitrogênio, o que indica que o nitrogênio age no filme diminuindo o número de estados eletricamente ativos. Os mecanismos de transporte de carga em nossas heteroestruturas foram examinados. Podem existir seis tipos de processos de condução de corrente [5-8] em isolantes com defeitos ou semicondutores de banda proibida larga (como podem ser classificados os filmes de carbono semelhantes ao diamante). Esses processos são conhecidos como Schottky, Poole-Frenkel, Tunelamento, Corrente Limitada por Cargas Espaciais, Condução Intrínseca e Condução Iônica. Para cada tipo de material, podemos ter vários processos de transporte de carga que podem predominar em diferentes condições de tensão e temperatura.

Quando dois semicondutores anisotrópicos com diferentes bandas de energia são colocados em contato, um grande número de estados de interface eletricamente ativos são gerados. Estes estados de interface podem ser aceitadores ou doadores. Admitindo a predominância de estados aceitadores, a captura de elétrons da banda de condução por uma alta densidade de estados resulta na formação de uma região de depleção [9,10].

Em nossos filmes pudemos observar que à temperatura ambiente, temos pelo menos dois tipos de mecanismos atuando no transporte de carga em polarização direta. Um predomina até aproximadamente 0,7V e o outro após 1V.

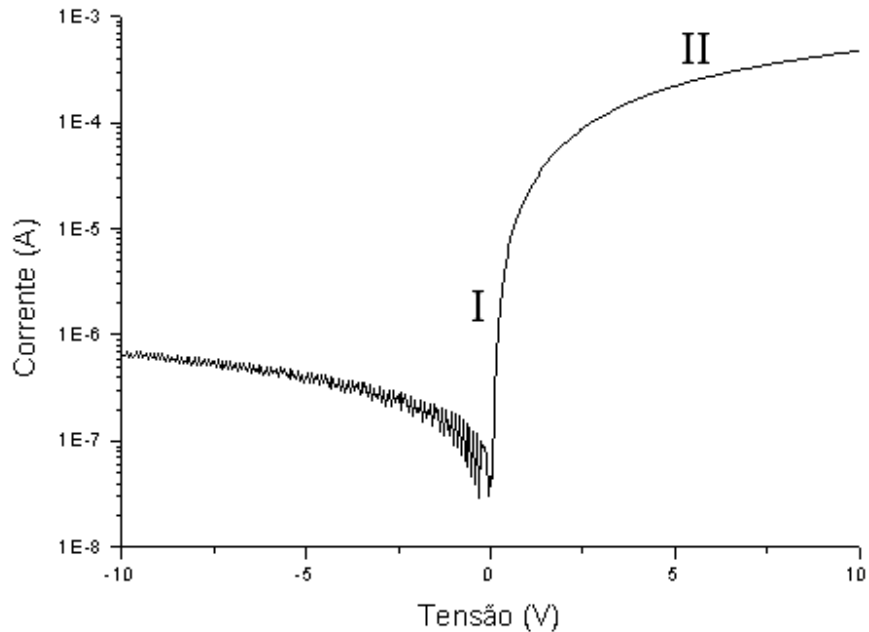


Figura 3.5 – Característica $I \times V$ para as heteroestruturas com filme a-C:H sem recozimento.

Na região I, comportamento dos dispositivos pode ser atribuído ao mecanismo de transporte de cargas por emissão Poole-Frenkel onde a emissão de elétrons para a banda de condução no filme possibilita corrente no filme. Devido à presença de níveis de impurezas ou defeitos na banda proibida, torna-se possível a emissão de elétrons para a banda de condução. Esses níveis de impurezas ou defeitos, quando ocupados por um elétron são neutros, mas quando submetemos o filme a um campo elétrico, o potencial desses níveis doadores é distorcido assimetricamente e os elétrons podem escapar por ativação térmica, gerando um fluxo de elétrons até a banda de condução devido a sucessivos saltos entre esses níveis doadores. A seguir temos a equação que representa a componente da densidade de corrente devido à emissão Poole-Frenkel [5].

$$J \propto E \exp\left(\frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE/\pi\epsilon_i})}{kT}\right)$$

onde E é o campo elétrico, ϕ_B é a altura da barreira

de potencial, ϵ_i é a permissividade dinâmica do filme, T é a temperatura, e q a carga elementar.

Para verificarmos se realmente existem indicativos da predominância deste mecanismo de transporte de cargas, traçamos a curva $\ln(I) \times (V)^{1/2}$ [5,11,12] para tensões de 0,3 a 1V.

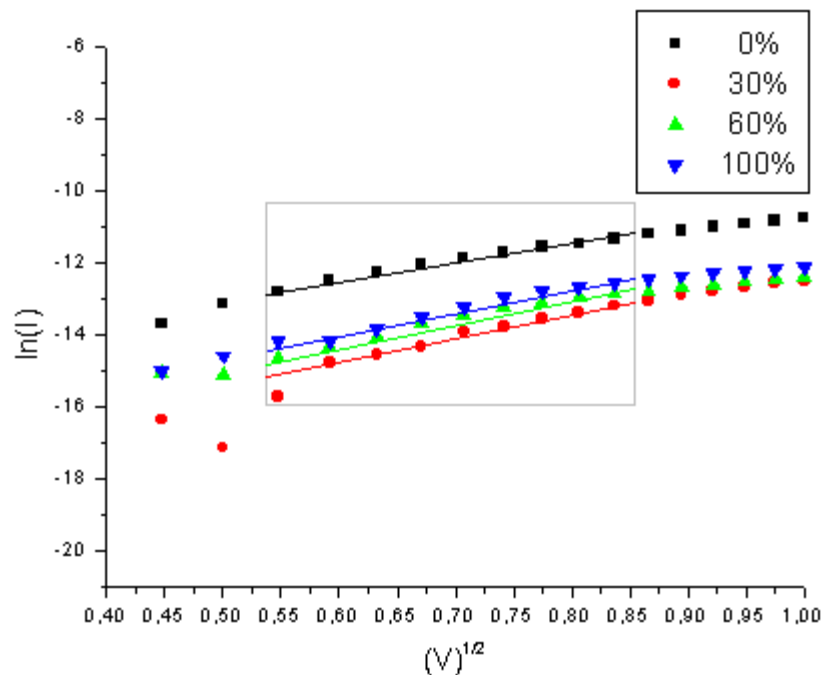


Figura 3.6 – Característica $\ln(I) \times (V)^{1/2}$ para as heteroestruturas sem recozimento em função do fluxo N_2/CH_4 (%).

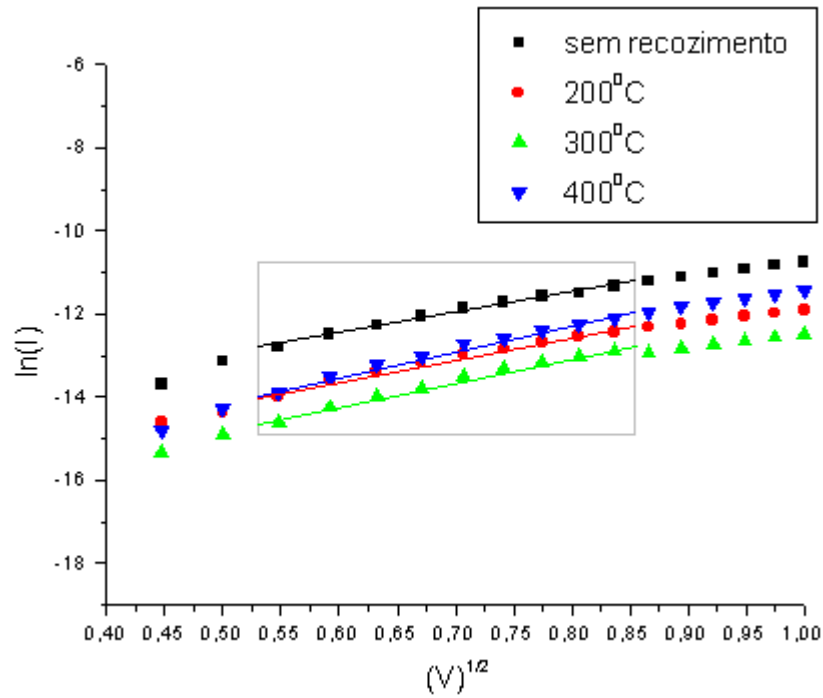


Figura 3.7 – Característica $\ln(I) \times (V)^{1/2}$ para as heteroestruturas com filme sem nitrogênio em função da temperatura de recozimento.

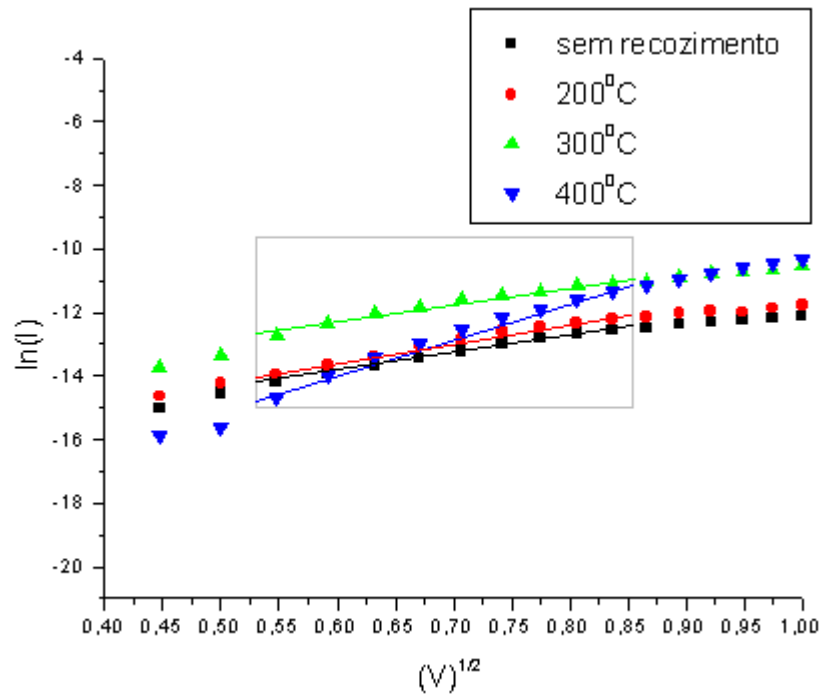


Figura 3.8 – Característica $\ln(I) \times (V)^{1/2}$ para as heteroestruturas com 100% do fluxo de N_2 em função da temperatura de recozimento.

O comportamento apresentado pelas heteroestruturas no intervalo de 0,3 – 0,7V (0,55 - 0,84 no eixo $V^{1/2}$) é um indicativo de que este mecanismo está predominando.

Os dispositivos com a maior concentração de nitrogênio recozidos a 400°C apresentaram características um pouco diferentes se comparados aos outros dispositivos. Esse comportamento pode estar relacionado com uma possível redução dos níveis doadores com o recozimento, provocando uma redução no transporte de cargas pelo mecanismo de emissão Poole-Frenkel. Entretanto, conforme descrevemos a seguir, a essa temperatura de recozimento o filme apresenta uma maior concentração de ligações grafíticas e a limitação de corrente pelo efeito das cargas espaciais presas a armadilhas no filme é minimizada. Entre as regiões I e II o comportamento sofre uma transição, o que indica que novos mecanismos passam a limitar a condução. Neste momento, cargas espaciais capturadas por armadilhas no filme passam a limitar a corrente. Isto ocorre porque a taxa de injeção de portadores no contato excede a taxa que pode ser transportada através do filme. Quando temos baixos índices de injeção de portadores esse efeito pode ser desprezado, mas com o aumento da injeção de portadores, a corrente é limitada porque parte destes portadores são capturados por armadilhas no filme, gerando uma carga espacial que dificulta a circulação dos portadores.

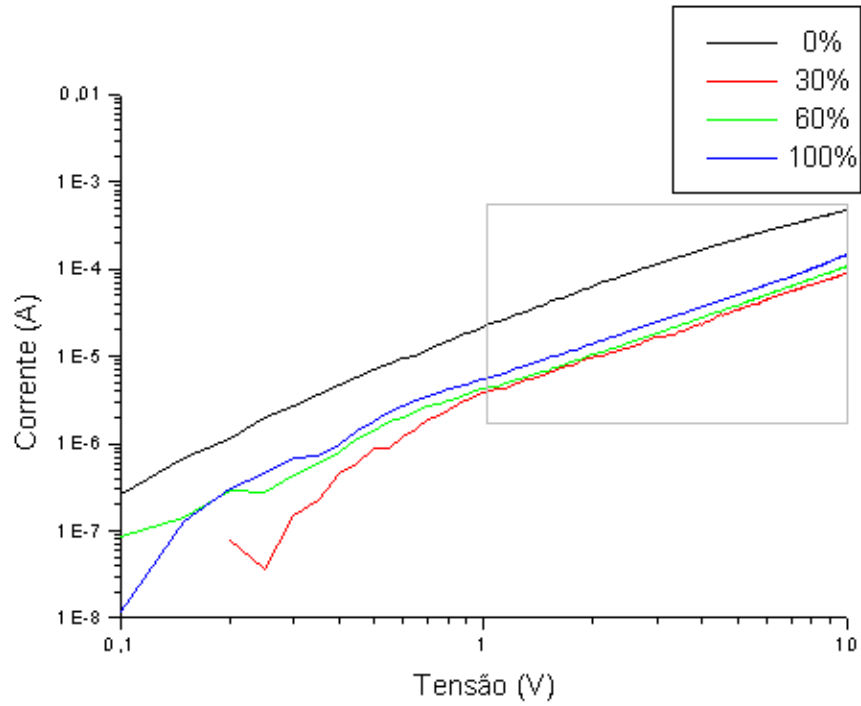


Figura 3.9 – Característica $I \times V$ em escala logarítmica para as heteroestruturas sem recozimento em função do fluxo de N_2 .

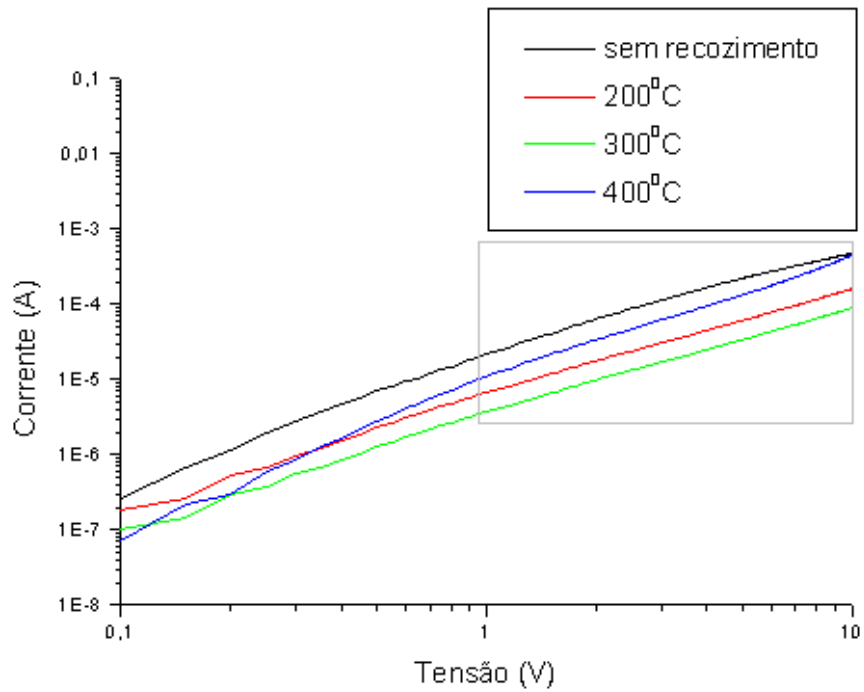


Figura 3.10 – Característica $I \times V$ em escala logarítmica para as heteroestruturas sem nitrogênio em função da temperatura de recozimento.

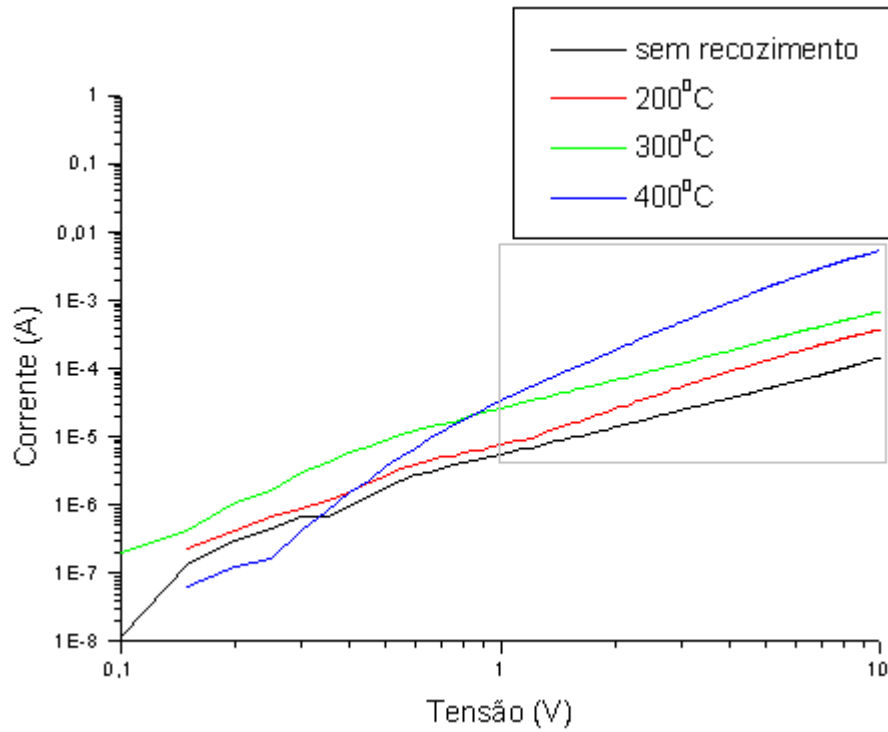


Figura 3.11 – Característica IxV em escala logarítmica para as heteroestruturas com 100% do fluxo de N_2 em função da temperatura de recozimento.

A curva log-log de IxV apresentada nas figuras 3.9 a 3.11 confirma a limitação da corrente por cargas espaciais na presença de uma exponencial distribuição de armadilhas no filme segundo [13-15].

Nas curvas $I \times V$ apresentadas a seguir podemos observar alguns efeitos da adição do nitrogênio ao filme de carbono.

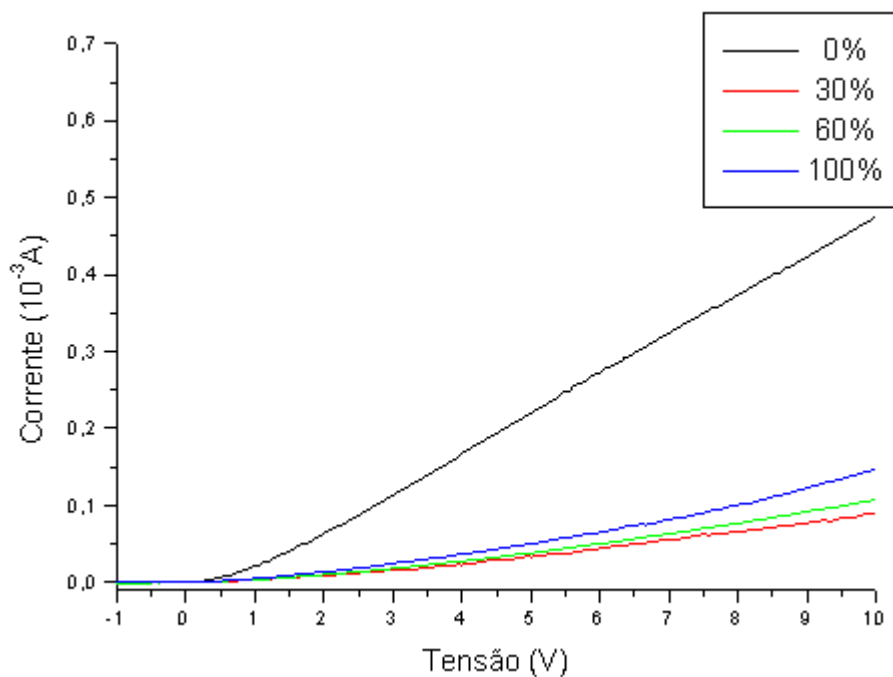


Figura 3.12 – Característica $I \times V$ das heteroestruturas em função do fluxo de N_2 .

A redução na condutividade pode ser devido a um aumento da barreira de potencial, que pode ser consequência de dopagem. Mas a maioria dos trabalhos publicados que apresentam resultados semelhantes aponta em direção oposta, onde a tentativa de dopagem dos filmes a-C:H com nitrogênio formam outros tipos de ligações entre os átomos de carbono e nitrogênio que não proporcionaram uma dopagem do tipo n. A análise do efeito do nitrogênio no filme a-C:H é complicada de ser feita porque os átomos de nitrogênio podem apresentar várias configurações de ligações químicas diferentes. Na figura 3.13 temos os possíveis tipos de ligações entre o carbono e o nitrogênio.

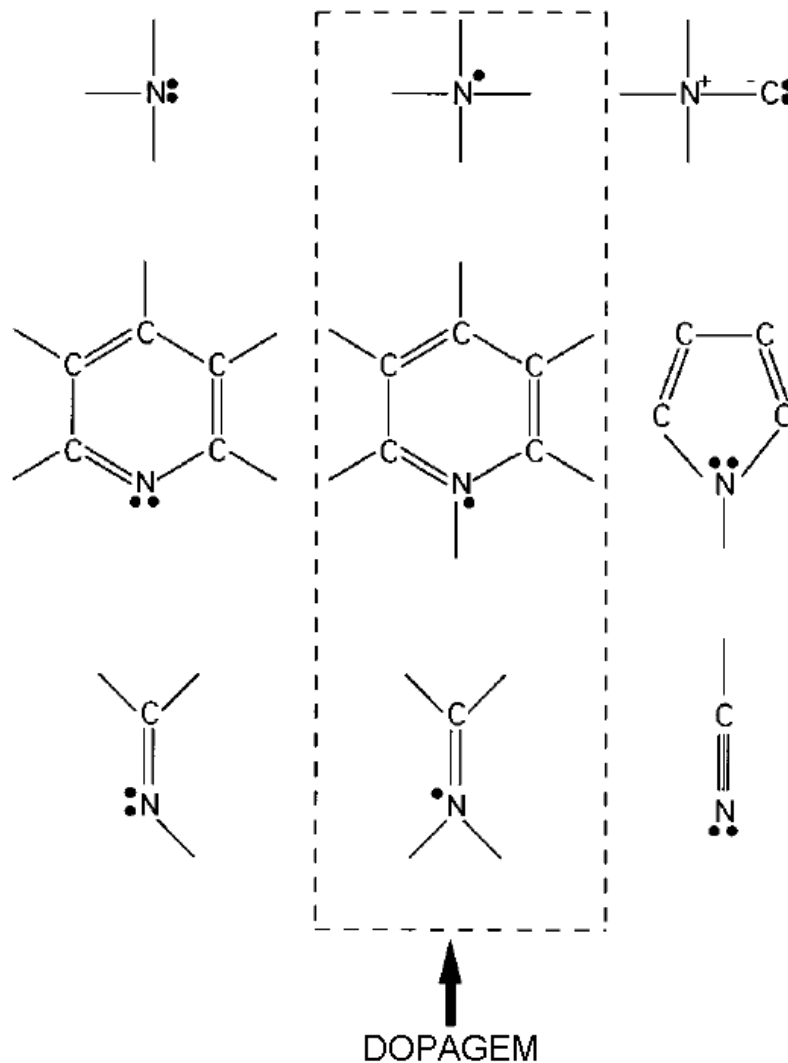


Figura 3.13 – Esquema das prováveis ligações do nitrogênio com o carbono [16].

Conforme observamos na figura 3.12, em todos os casos houve uma redução da condutividade em nossos filmes não recozidos, em relação ao filme puro, com a adição do nitrogênio. Isso pode estar relacionado com a atuação do nitrogênio como passivador de defeitos [17] nos filmes onde foi adicionado. Com o aumento do fluxo de nitrogênio temos uma sensível redução na resistividade dos filmes em relação ao filme com a menor concentração de nitrogênio (fluxo de N_2 igual a 30% do fluxo de CH_4).

Este comportamento pode ter sido gerado pelo surgimento de uma pequena parcela de ligações carbono-nitrogênio que atuam no filme como dopante. Também pudemos observar que nos filmes onde não adicionamos nitrogênio, o comportamento dos filmes durante o processo de recozimento foi o descrito por [18], onde podemos observar modificações distintas em determinadas faixas de temperatura.

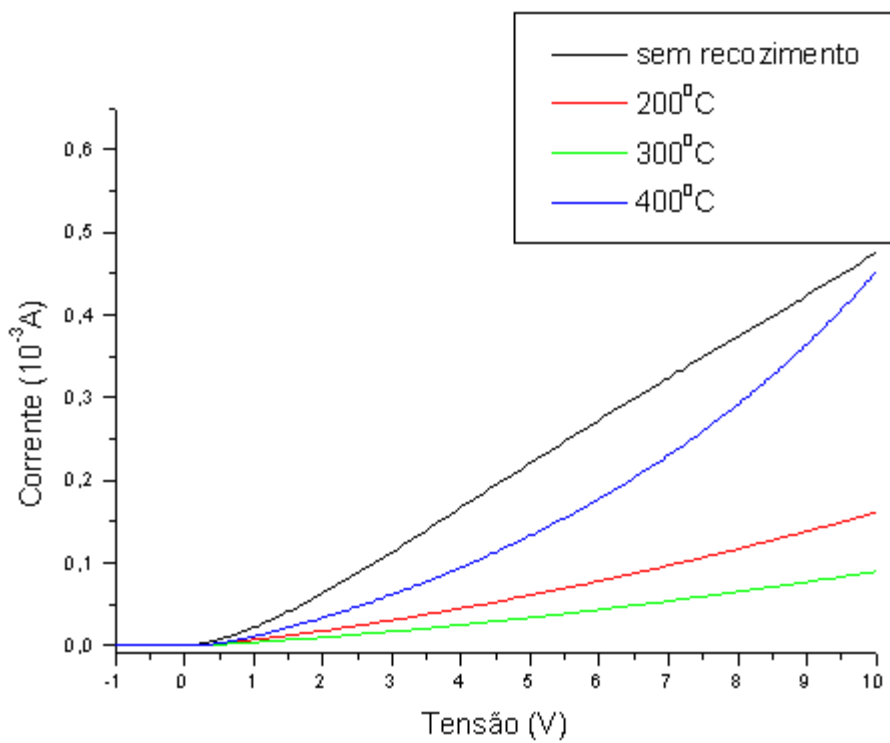


Figura 3.14 – Característica $I \times V$ em função da temperatura de recozimento para heteroestruturas sem nitrogênio.

Até 300⁰C, verificamos uma redução na condutividade dos filmes ocasionada pelo aumento da proporção sp³/sp², indicando a remoção das ligações insaturadas (sp²) através da captura de hidrogênio e da formação de ligações cruzadas. Além disso, o recozimento a temperaturas moderadas (até 250⁰C) promove a redução de estados eletricamente ativos [17] o que também contribui para uma redução da condutividade em filmes ricos em ligações sp³.

A partir de 300⁰C o hidrogênio inicia um processo de volatilização e os átomos de carbono passam a formar ligações sp², o que indica o início do processo de grafitalização e conseqüente aumento da condutividade dos filmes.

Por volta de 400⁰C os filmes passam a apresentar uma considerável perda de massa e a 600⁰C todo o filme descoberto em nossas heteroestruturas volatilizou-se. A 800⁰C pudemos observar a remoção de todo o filme também sob contatos metálicos destruindo completamente as heteroestruturas.

Não apresentamos neste trabalho as medidas feitas em amostras recozidas a 600⁰C e a 800⁰C porque as heteroestruturas foram parcialmente ou totalmente danificadas pelo tratamento térmico, provocando enormes variações nos dados dos dispositivos de uma mesma amostra.

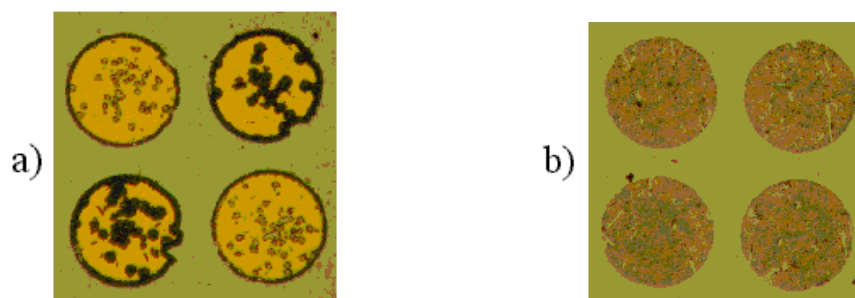


Figura 3.15 – Heteroestruturas danificadas pelo tratamento térmico a 600⁰C(a) e 800⁰C(b).

Nos filmes nitrogenados, não foi percebido o aumento da resistividade dos filmes em nenhuma faixa de temperatura durante o tratamento térmico. Os filmes com a maior concentração de nitrogênio foram mais sensíveis ao recozimento porque o nitrogênio atua no filme promovendo a formação de ligações gráficas com o aumento de temperatura [17-19].

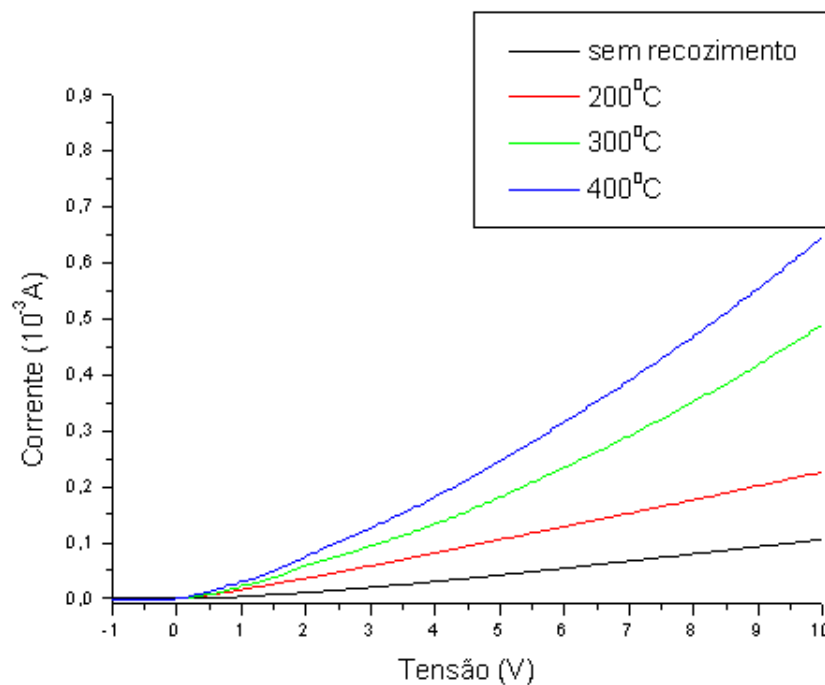


Figura 3.16 – Característica IxV em função da temperatura de recozimento para heteroestruturas com 30% de fluxo de N_2 .

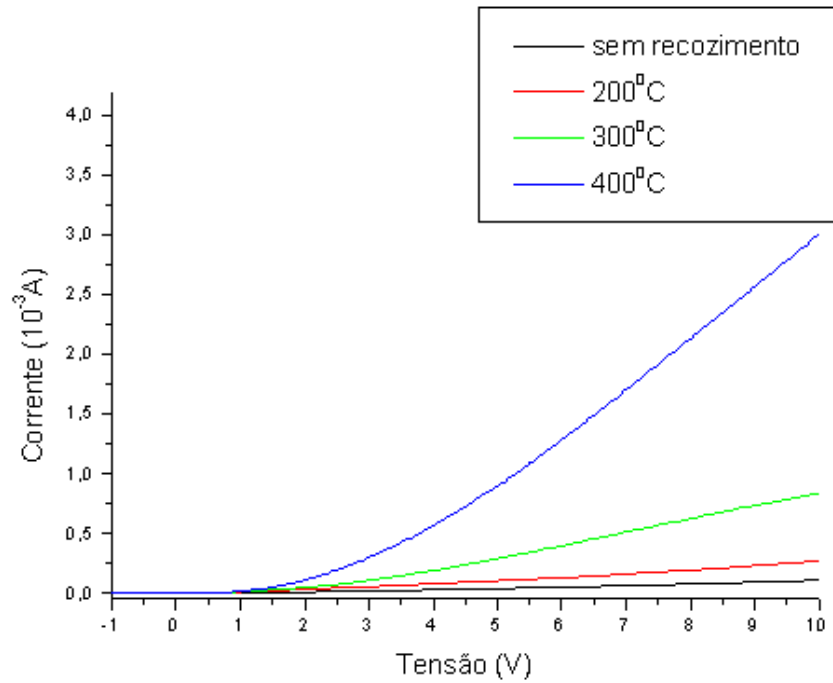


Figura 3.17 – Característica $I \times V$ em função da temperatura de recozimento para heteroestruturas com 60% de fluxo de N_2 .

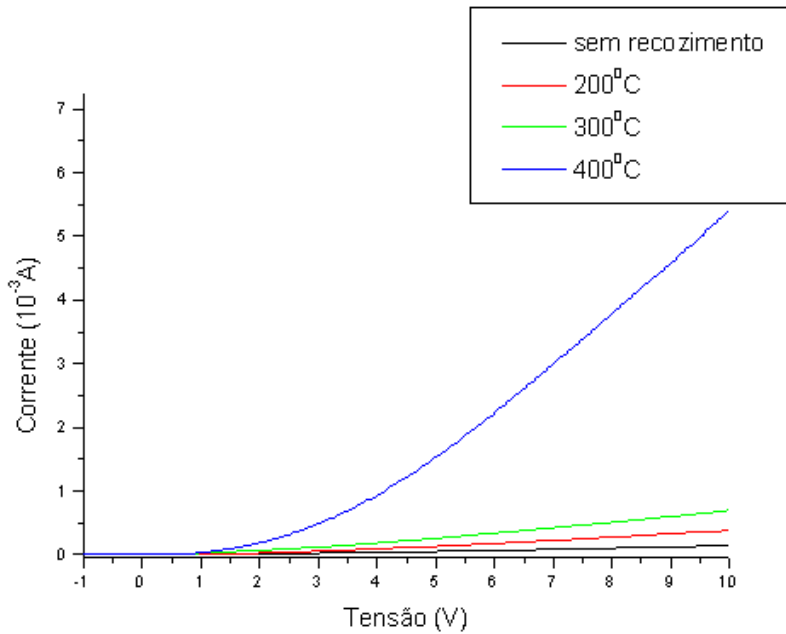


Figura 3.18 – Característica $I \times V$ em função da temperatura de recozimento para heteroestruturas com 100% de fluxo de N_2 .

Nos filmes nitrogenados recozidos a 400⁰C houve uma significativa redução na resistência apresentada pelo filme que foi atribuída em parte à redução da espessura destes filmes, além do já citado aumento significativo das ligações sp² após tratamentos térmicos.

3.1.2 Medidas CxV

Conforme podemos observar na figura 3.20, as curvas CxV de alta frequência das heteroestruturas apresentaram aspecto semelhante às curvas dos capacitores MIS. Estruturas MIS são constituídas por uma camada metálica (denominada porta ou eletrodo de porta) sobre um isolante que a separa de um substrato semicondutor. Durante as medidas que possibilitaram traçar as curvas CxV, nosso equipamento (4145B-Hewlett Packard) sempre indicou, na região de acumulação, estar havendo fuga de corrente através do dielétrico. Isto ocorreu porque em nosso “capacitor MIS”, a camada que separa o metal do substrato de silício é formada pelos filmes a-C:H e, embora a resistividade dos filmes seja elevada, isso não é suficiente para que se comporte como um bom isolante. Além disso, como pudemos observar anteriormente, nossas heteroestruturas apresentam características retificadoras que foi atribuída à junção a-C:H/Si.

Nas heteroestruturas formadas pelo filme sem adição de nitrogênio, observamos que não houve variação significativa nos valores das capacitâncias máxima e mínima nos filmes recozidos até 400⁰C. Nos filmes nitrogenados houve um aumento no valor da capacitância máxima quando recozidos a 400⁰C atribuído à redução da espessura dos filmes.

O principal efeito do recozimento sobre os filmes foi uma significativa redução da densidade de cargas nas heteroestruturas. Pudemos observar que os filmes sem recozimento apresentaram altas taxas de densidade de cargas positivas. Como vemos na figura 3.19 a predominância de cargas positivas deslocam a curva CxV para a esquerda em relação à

ideal, enquanto a predominância de cargas negativas deslocam-na para a direita. Este deslocamento é medido no ponto de banda plana em relação à curva CxV do capacitor MIS ideal.

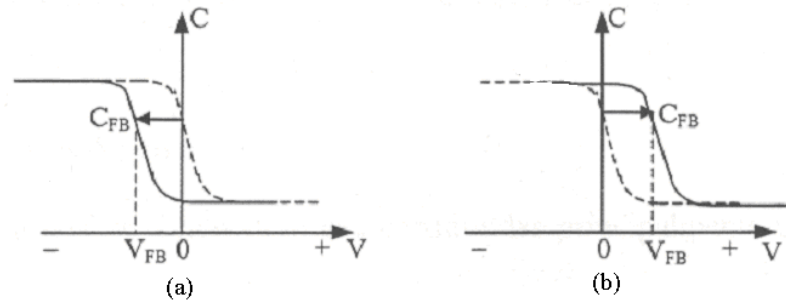


Figura 3.19 – Deslocamento da curva CxV em estruturas MIS com predominância de densidade de cargas positivas (a) e com predominância de cargas negativas (b). O silício é do tipo p.

O estudo das junções a-C:H/Si também mostrou que, quando estas são polarizadas diretamente (o filme está sob um potencial negativo em relação a um substrato do tipo p, ou positivo em relação a um substrato do tipo n), os portadores majoritários (lacunas, para um substrato do tipo p, ou elétrons para um substrato do tipo n) são injetados no filme a-C:H não dopado. Esses portadores permanecem na interface a-C:H/Si, havendo aí um acúmulo de carga que altera a capacitância total do sistema (efeito de polarização interfacial) [20-22].

Além disso, como mostraram as curvas CxV em certas condições, essas junções apresentam o comportamento típico do capacitor MIS [21-24]. Quando um potencial negativo é aplicado à porta da heteroestrutura, a superfície de silício tipo p apresenta um acúmulo de portadores majoritários (lacunas), transformando-se num eletrodo positivo. Nesse intervalo de tensões, a capacitância do sistema tem valor constante. Com o aumento da tensão, forma-se uma região de depleção no silício com sua própria capacitância, sendo

que a capacitância total do sistema deve ser definida pelas duas capacitâncias conectadas em série: a do filme a-C:H e a da região de depleção. Aumentando ainda mais a tensão, nós aumentamos também a camada de depleção até que esta atinja um valor máximo (região de inversão), e a capacitância total da heteroestrutura atinja um valor mínimo. Conforme já foi dito, não podemos tratar nossas heteroestruturas como um sistema MIS simples porque devemos considerar também o efeito da injeção de portadores do Si no filme e o efeito da polarização interfacial com sua própria capacitância de polarização. Tudo isso complica o cálculo da capacitância dos filmes a-C:H e a-C:H:N em nossas heteroestruturas.

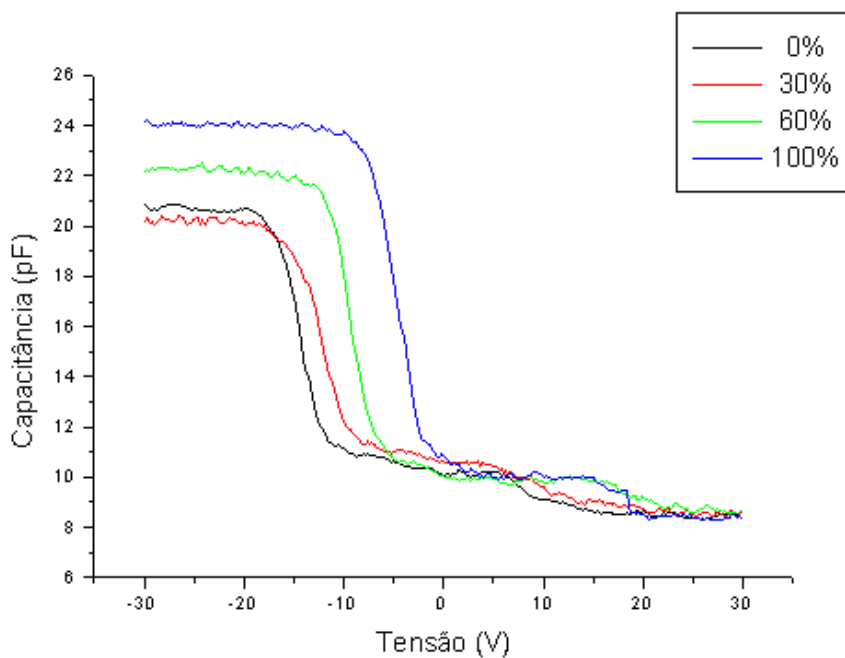


Figura 3.20 – Característica CxV para as heteroestruturas sem recozimento em função do fluxo de N₂.

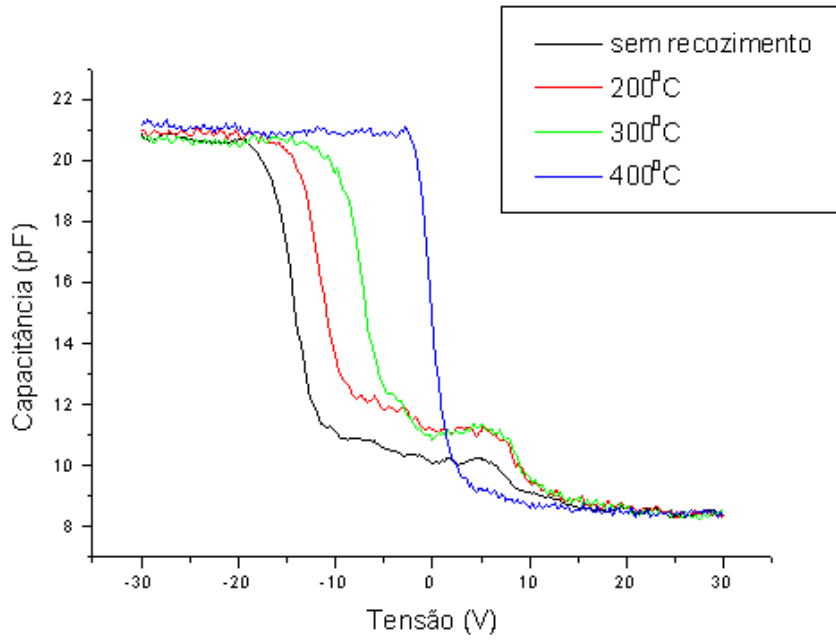


Figura 3.21 – Característica CxV para heteroestruturas sem nitrogênio em função da temperatura de recozimento.

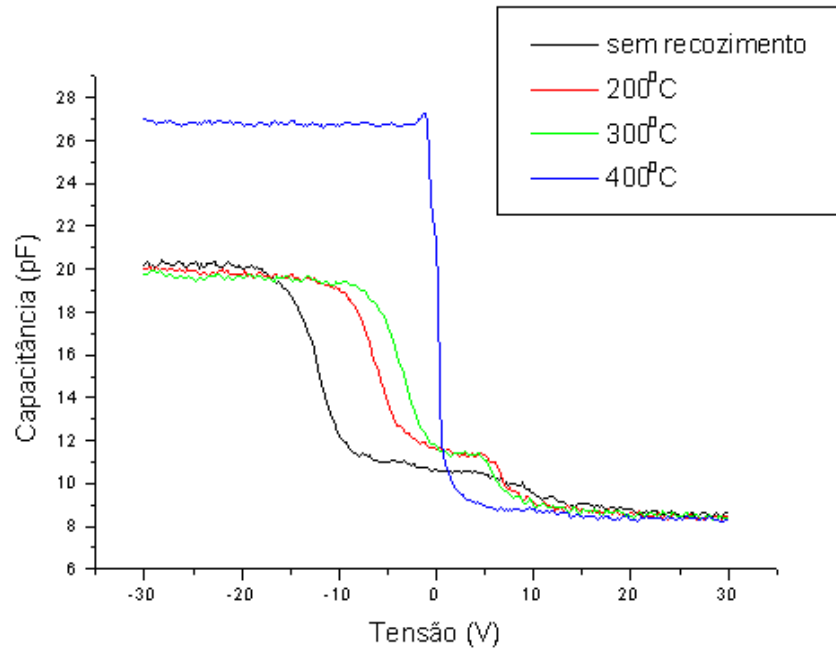


Figura 3.22 – Característica CxV para heteroestruturas com fluxo de 30% de N_2 em função da temperatura de recozimento.

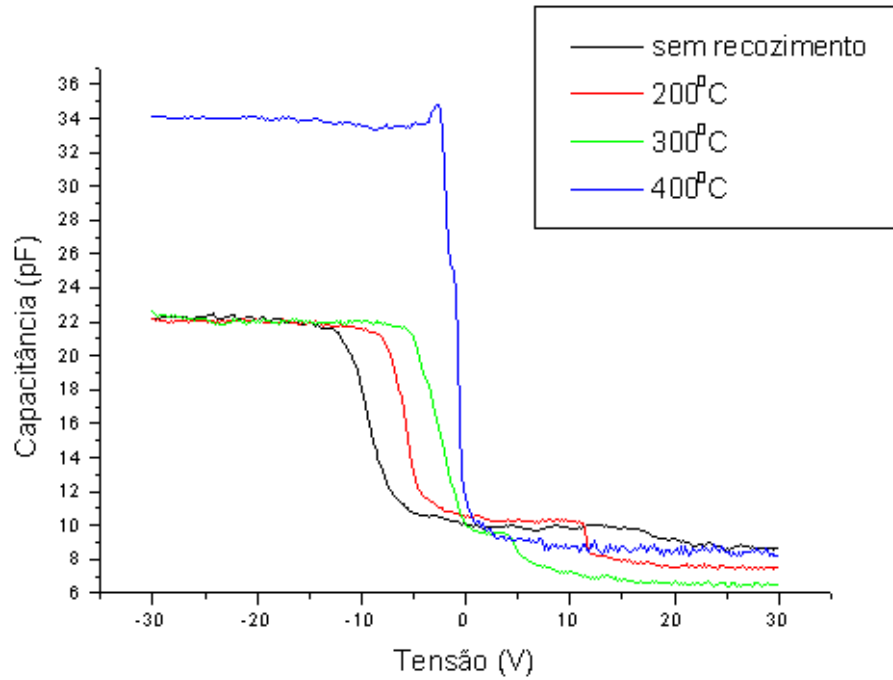


Figura 3.23 – Característica C_xV para heteroestruturas com fluxo de 60% de N₂ em função da temperatura de recozimento.

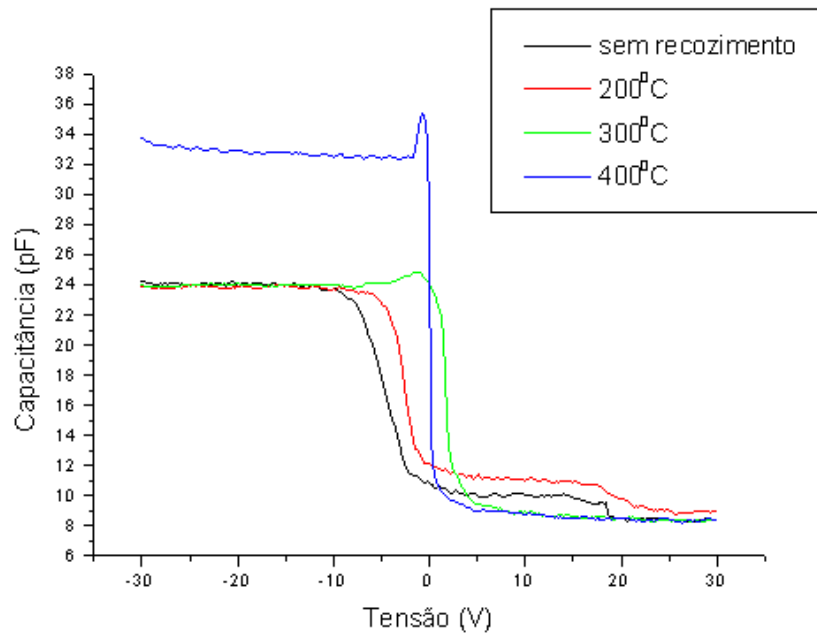


Figura 3.24 – Característica C_xV para heteroestruturas com fluxo de 100% de N₂ em função da temperatura de recozimento.

Em todas as medidas feitas nos dispositivos com fluxo N_2/CH_4 igual a 100% e recozidos a $300^\circ C$ houve um deslocamento da curva CxV para a direita, revelando uma possível contaminação destas amostras durante alguma etapa do processo de fabricação ou recozimento.

3.2 Medidas Ópticas

A variação do gap óptico em função do fluxo de N_2 é apresentado na figura 3.25. O gap óptico variou de 1,67eV para o filme puro, a 2,18eV para o filme com fluxo de N_2 igual ao fluxo de CH_4 indicando que a adição de nitrogênio ao filme promove inicialmente uma redução de estados e defeitos e, conseqüentemente reduz o efeito destes sobre o gap óptico. Resultados semelhantes foram encontrados pelos autores de [16] para concentrações atômicas de até 7% de nitrogênio no filme. Após esta fase, aumentando-se ainda mais a concentração atômica de nitrogênio até 14% eles obtiveram um decréscimo do gap óptico, que foi atribuído ao aumento das ligações sp^2 induzido pelo aumento da concentração de nitrogênio. Em nossos resultados também percebemos uma tendência de redução do aumento do gap óptico nas amostras com a maior concentração de nitrogênio.

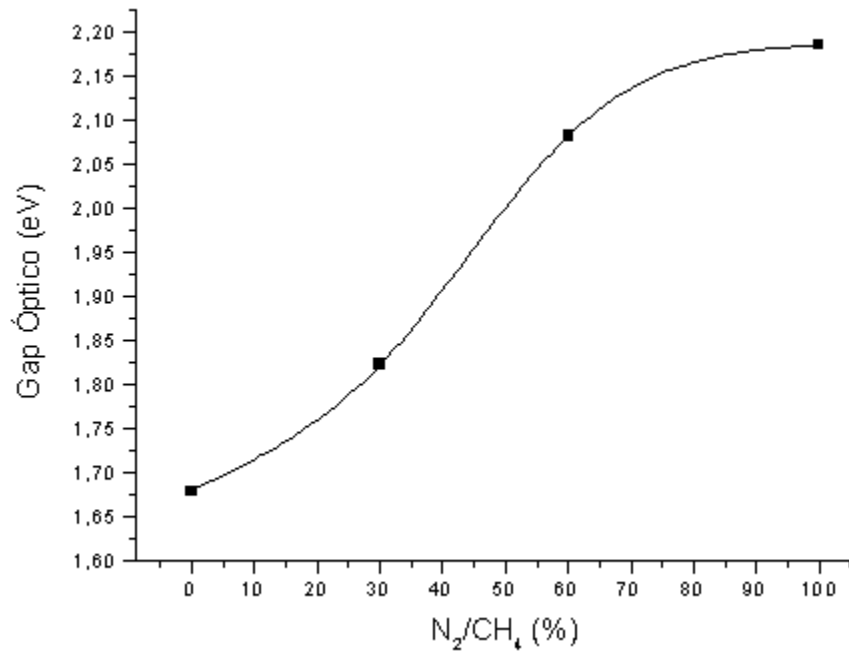


Figura 3.25 – Gap óptico dos filmes de carbono em função do percentual de N₂.

O índice de refração em função do fluxo de N₂ é apresentado na figura 3.26. Podemos observar que ocorre uma redução de 2,25 no filme puro para 1,89 no filme com fluxo de N₂ igual ao de CH₄.

Esta variação satisfaz a melhor condição da camada anti-refletora ($n_{\text{filme}} = (n_{\text{substrato}})^{1/2}$) [25] para o silício ($n = 3,96$ para $\lambda = 632,8\text{nm}$).

O coeficiente de absorção óptica apresentou um decréscimo com a adição de nitrogênio. Os autores de [16] sugeriram que esse decréscimo pode ser devido a uma reorganização da estrutura do filme amorfo que diminui a inicial desordem do filme amorfo pela adição de nitrogênio.

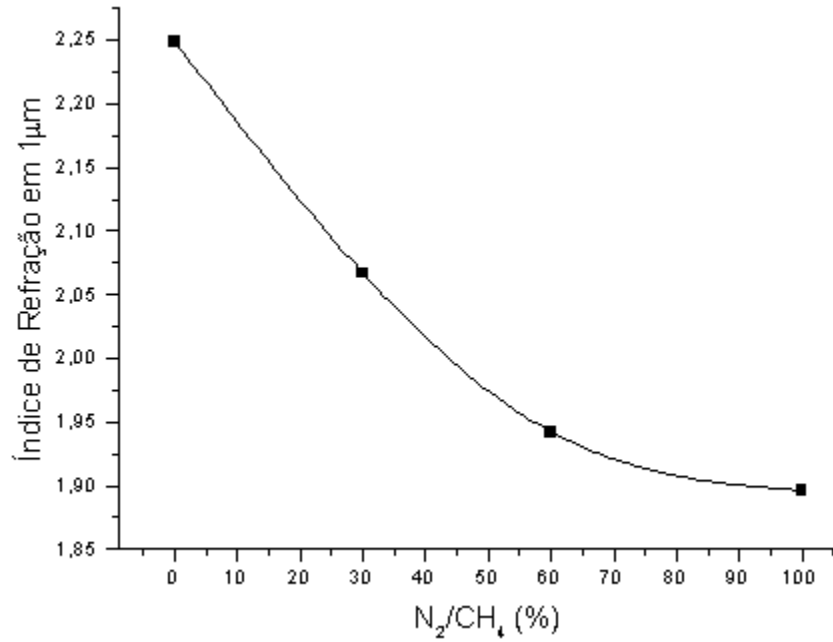


Figura 3.26 – Índice de refração dos filmes de carbono em função do percentual de N₂ em 1µm.

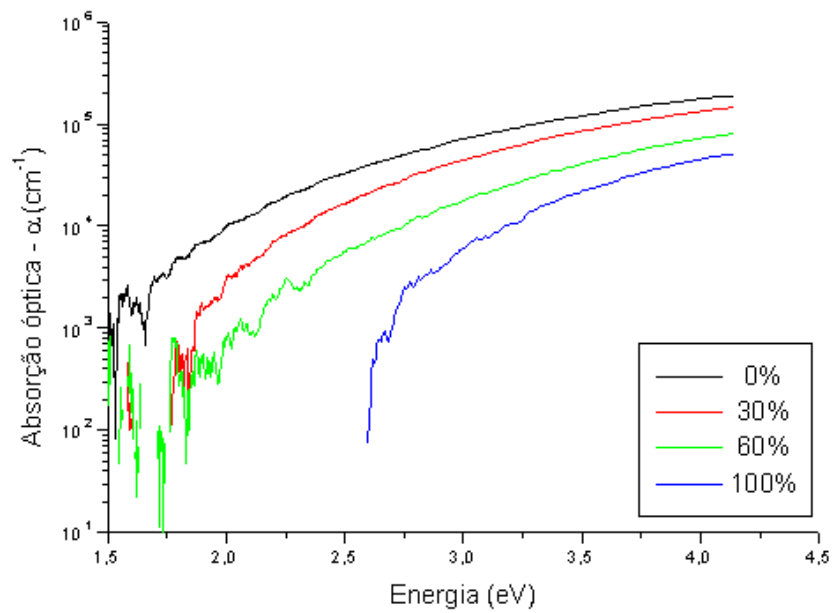


Figura 3.27 – Coeficiente de absorção óptica dos filmes de carbono em função da energia do fóton

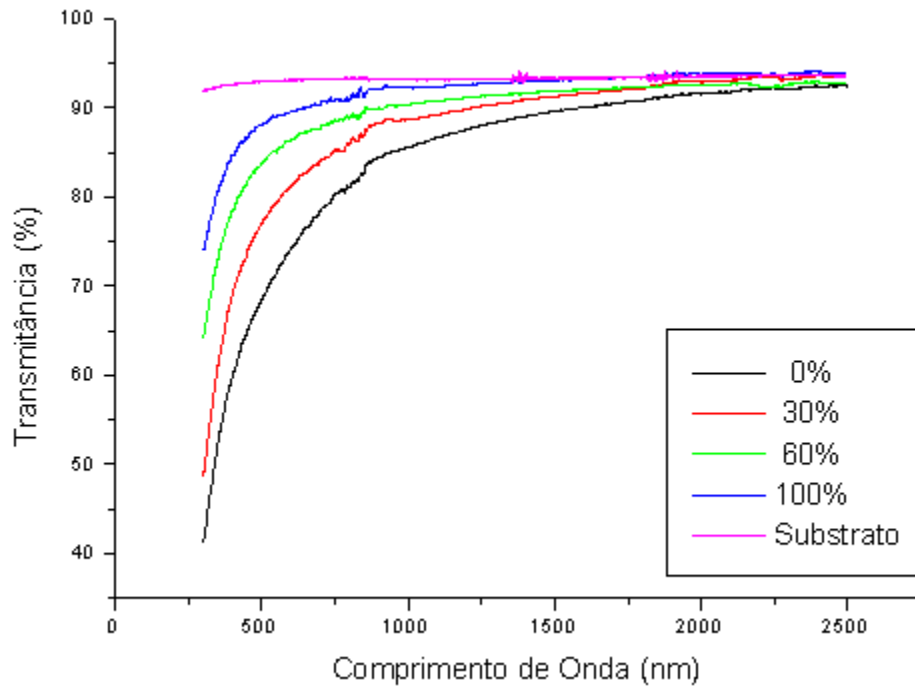


Figura 3.28 – Transmissão nos filmes e substrato (quartzo) em função do comprimento de onda.

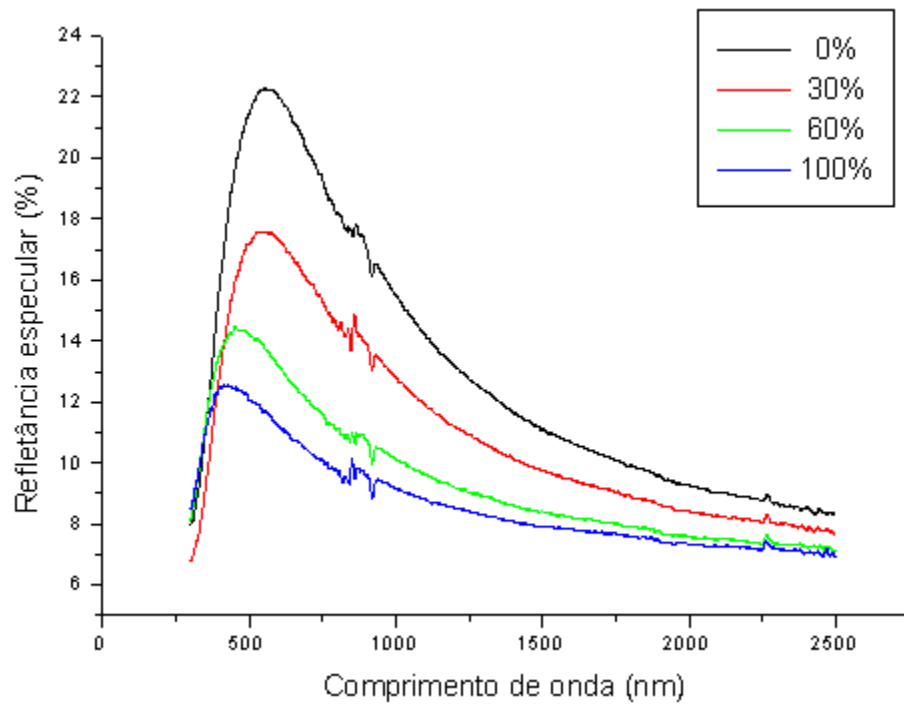


Figura 3.29 – Refletância especular dos filmes de carbono em função do comprimento de onda.

3.3 Outras observações

Após a realização do tratamento térmico nossas amostras foram observadas no microscópio. Durante essas observações pudemos constatar que os filmes depositados com fluxo de N_2 igual a 30% do fluxo de CH_4 e recozidos a $200^{\circ}C$ e a $300^{\circ}C$ apresentaram pequenas deformações e delaminações. Nos filmes recozidos a $200^{\circ}C$ esse comportamento foi sensivelmente mais pronunciado. Este fato pode ser atribuído a um aumento do stress do filme, observado também por alguns pesquisadores em filmes onde temos uma grande concentração de ligações sp^3 [26] e principalmente onde se tem o componente superduro C_3N_4 [20,21]. Nos filmes recozidos com temperaturas acima de $300^{\circ}C$ esse comportamento não foi observado porque o aumento das ligações gráficas diminui o stress nos filmes.

Referências bibliográficas

1. E. H. Nicollian, A. K. Sinha, in Thin Films-Interdiffusion and Reactions, J. M. Poate, K.N. Tu, J. W. Mayer, Eds. New York, Wiley, **1978**.
2. D. J. wheeler, D. Haneman, Solid-State Electron 8 (**1973**) 875.
3. G. A. J. Amaratunga, D. E. Segal, D. R. MacKenzie, Appl. Phys. Lett. 59 (**1991**) 69.
4. G. Amaratunga, W. Milne, A. Putnis, IEEE Electron Device Lett. 11 (1990) 33.
5. N. Konofaos, C. B. Thomas, Solid State Communications 59 (**1998**) 257.
6. S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", 2nd edition. Wiley, New York, **1981**.
7. P. Hesto, in Instabilities in Silicon Devices (Edited by G. Barbottin and A. Vapaille) North-Holland, **1986**.
8. M. Ohring, "The Materials Science of Thin Films", Academic Press (**1992**) chapter 10.
9. V. S. Veerasamy, G. A. J. Amaratunga, J. S. Park, H. S. MacKenzie, W. I. Milne, IEEE Transactions on Electron Devices 4 (**1995**) 577.
10. V. S. Veerasamy, G. A. J. Amaratunga, K. Gilkes, W. I. Milne, M. Weiler, L. M. Brown, Phys. Rev. B 48 (**1994**) 17954.
11. S. R. P. Silva, R. U. A. Khan, A. P. Burden, J. V. Anguita, J. M. Shannon, B. J. Sealy, A. J. Papworth, C. J. Kiely, G. A. J. Amaratunga, Thin solid Films 332 (**1998**) 118.
12. N. A. Hastas, C. A. Dimitriadis, S. Logothetidis, C. T. Angelis, N. Konofaos, E. K. Evangelou, Semicond. Sci. Technol. 16 (**2001**) 474.

13. S. Ashok, K. Srikanth, Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 763.
14. A. Rose, Phys. Rev. 97 (1955) 1538.
15. M. A. Lampert, P. Mark, Current Injection in Solids, Academic, New York, 1970, Chaps 2, 4 and 5.
16. S. R. P. Silva, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, B. Rafferty, L. M. Brown, J. Scwan, D. F. Franceschini, G. Mariotto, J. Appl. Phys. 81 (1997) 2626.
17. R. U. A. Khan, A. P. Burden, S. R. P. Silva, J. M. Shannon, B. J. Sealy, Carbon 37 (1999) 777.
18. B. Dischler, A. Bubenzer, P. Koidl, Solid State Commun 48 (1983) 105.
19. A. P. Burden, E. Mendoza, S. R. P. Silva, G. A. J. Amaratunga, Diamond and Related Materials 7 (1998) 495.
20. O. V. Balachova, “Contribuição ao Estudo das Propriedades Dielétricas e Mecânicas dos Filmes Finos de a-C:H, Obtidos por PECVD”, tese de doutorado, Unicamp-Campinas, 2001.
21. K. K. Chan, S. R. P. Silva, G. A. J. Amaratunga, Thin Solid Films 212 (1992) 232.
22. G. A. J. Amaratunga, D. MacKenzie, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 69.
23. P. V. Koeppe, V. J. Kapoor, M. J. Mirtich, B. A. Banks, D. A. Gulino, J. Vac. Sci. Tech. A 3 (1985) 2327.
24. K. K. Chan, G. A. J. Amaratunga, S. P. Wong, V. S. Veerasamy, Solid-St. Electron 36 (1993) 345.
25. V. G. Litovchenko, N. I. Klyui, Solar Energy Mat. & Solar Cells 68 (2001) 55.
26. R. G. Lacerda “Propriedades Mecânicas dos Filmes Finos de Carbono Amorfo Hidrogenados”, dissertação de mestrado, Unicamp-Campinas, 1998.

Capítulo 4.

Conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros

Neste trabalho pudemos observar alguns efeitos da adição de nitrogênio aos filmes de carbono. O nitrogênio promoveu em nossos filmes amorfos uma redução da densidade de defeitos reduzindo sua condutividade. Tivemos indicativos que à temperatura ambiente os mecanismos de transporte de carga que predominam nos filmes são a condução por emissão Poole-Frenkel, e a limitação da corrente ocorre através da ação das cargas espaciais geradas por portadores presos a armadilhas. O objetivo da dopagem não foi atingido, mas conseguimos modular o índice de refração com a adição de nitrogênio aos filmes numa faixa muito útil para a utilização como camada anti-refletores em células solares de silício.

O recozimento dos filmes a temperaturas moderadas provocou uma inicial reorganização de suas ligações aumentando a densidade de ligações sp^3 . Num regime de temperatura acima de $300^{\circ}C$ foi verificado o aumento das ligações sp^2 . Nos filmes onde o nitrogênio esteve presente, também verificamos uma maior facilidade de formação de ligações sp^2 com o recozimento. A temperaturas acima de $400^{\circ}C$ nossos filmes apresentaram perda de massa com a aromatização dos filmes. O recozimento também foi responsável por uma significativa redução da densidade de cargas em nossas heteroestruturas.

Para um estudo mais completo dos mecanismos de transporte de cargas em dispositivos que contenham filmes de carbono, sugerimos a construção de heteroestruturas com a espessura dos filmes variando, depositados em substratos semicondutores diversos, utilizando-se como contatos metálicos metais diferentes, para que se possa identificar e

distinguir os diferentes tipos de mecanismos de transporte de carga através dos filmes, bem como o efeito das junções semicondutor/filme e metal/filme. Convém também a realização de medidas a baixas temperaturas para podermos estudar os mecanismos de transporte de carga que são mascarados por outros a temperatura ambiente.

Com o objetivo de se obter sucesso na tentativa de dopagem dos filmes amorfos, sugerimos a adição de H_2 ou gases nobres à mistura CH_4/N_2 . Também podemos experimentar a variação da potência do gerador de RF, bem como variar o fluxo de gases através da câmara. Estas alterações visam variar as condições de deposição que atuam diretamente sobre as composições estruturais que o nitrogênio, o carbono e o hidrogênio podem formar buscando uma organização em que o nitrogênio atue com dopante tipo n.