

Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação

Laboratório de Plasma

“Deposição de Filmes Finos de Carbono Amorfo Hidrogenado (α -C:H) por Plasma de RF”

Marco Antonio Robert Alves

Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga
Orientador

Trabalho Apresentado como Pré-Requisito para a
Obtenção do Grau de Doutor

Outubro - 1996

T
AL 87d
29601/BC



Este exemplar corresponde à redação final da tese elaborada por <u>Marco Antonio</u> <u>Robert Alves</u> e aprovada pela Comissão julgadora em <u>7 / 11 / 96</u> <u>MBraga</u>

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

AL87d

Alves, Marco Antonio Robert

Deposição de filmes finos de carbono amorfo
hidrogenado (α -C:H) por plasma de RF / Marco Antonio
Robert Alves.--Campinas, SP: [s.n.], 1996

Orientador: Edmundo da Silva Braga.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de
Computação.

1. Carbono. 2. Filmes finos. 3. Plasma (Gases
ionizados). 4. Diodos. I. Braga, Edmundo da Silva. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Agradecimentos

Ao meu orientador e amigo Prof. Braga, pelo apoio, confiança e estímulo no decorrer do trabalho.

À professora Lucila Cescato pela oportunidade de trabalharmos em conjunto.

E a todos do DEMIC e do Laboratório de Óptica pela cooperação e ótimo ambiente de trabalho.

Ao CNPq, FAPESP e FINEP/PADCT pela bolsa de estudo e financiamento do projeto.

Resumo

Filmes finos de carbono amorfo hidrogenado ($a\text{-C:H}$) foram obtidos através da técnica de deposição química a partir da fase de vapor assistida por plasma de RF (RF-PECVD). Os filmes foram depositados em um reator de placas paralelas utilizando como fonte do gás o metano (CH_4) e a mistura gasosa metano/tetrafluoreto de carbono (CH_4/CF_4).

Os filmes de $a\text{-C:H}$ foram depositados sobre o substrato de silício visando a fabricação das heteroestruturas metal/ $a\text{-C:H}$ /silício. A caracterização elétrica dos dispositivos foi realizada levantando as características corrente-tensão ($I \times V$) e capacitância-tensão ($C \times V$). Observou-se que as heteroestruturas têm propriedades retificadoras, ou seja, se comportam como um diodo de heterojunção ou diodo MIS (metal/isolador/semicondutor).

Participação do autor em publicações no período de doutoramento

Relacionadas a esta tese:

- “An MIS diode employing α -C:H film as the insulator”
M. A. R. Alves, E. S. Braga, L. Cescato, J. Frejlich, Vacuum, **46**, 1461 (1995).
- “Electrical characteristics of Al/ α -C:H/n-Si diodes using CH₄ and CH₄/CF₄ as the gas source”
M. A. R. Alves, E. S. Braga, L. Cescato, J. Frejlich, Vacuum, **47**, 225 (1996).
- “Optical and electrical characteristics of DLC film growth at low temperature PECVD”
H. A. Amorim, M. A. R. Alves, E. S. Braga, J. Frejlich, L. Cescato, Brazilian Journal of Chemical Engineering, **12**, 126 (1995).

Não faz parte dessa tese:

- “Effect of damping on phonon frequency in ZnSe”
M. A. R. Alves, E. S. Braga, L. Cescato, J. Frejlich, Vacuum, **47**, 251 (1996).
- “Diffractive Optics Produced by Holography and RIE”
L. Cescato, L. L. Soares, C. R. A. Lima, M. A. R. Alves, E. S. Braga, Optics for Science and New Technology Aug 19 - 23, 1996, Taejon, Korea.

As cópias dos trabalhos publicados estão no Apêndice.

Índice

1	Introdução	01
1.1	Introdução Histórica	01
1.2	Objetivo do Trabalho	03
2	Filmes de Carbono	06
2.1	Introdução	06
2.2	Deposição dos Filmes	08
2.3	Propriedades dos Filmes	15
2.3.1	Modelo Estrutural	15
2.3.2	Stress e Aderência	17
2.3.3	Dureza e Fricção	18
2.3.4	Resistência Química	18
2.3.5	Propriedades Ópticas	19
2.3.6	Propriedades Elétricas	22
3	Parte Experimental	30
3.1	Sistema de Deposição dos Filmes	30
3.2	Fabricação dos Dispositivos e Medidas	32
4	Resultados e Análises	39
4.1	Stress	39
4.2	Características Elétricas das Heteroestruturas α -C:H	47
4.3	Conclusão Final	57
5	Apêndice	60

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1 Introdução Histórica

Os filmes de carbono têm recentemente atraído muita atenção como um material de grande potencialidade para diferentes aplicações por causa das suas propriedades físicas e químicas. Os filmes são caracterizados pela dureza, alta resistência ao desgaste mecânico, alta resistividade elétrica, alta condutividade térmica, boa transmitância no infravermelho, resistência ao ataque químico e corrosão por plasma de oxigênio [1]. Devido a estas propriedades peculiares únicas os filmes de carbono são fortes candidatos para aplicações em componentes ópticos, células solares, litografia nanométrica, como camada protetora para discos rígidos magnéticos, isolantes para a dissipação de calor em circuitos integrados e como camada protetora para diminuir o desgaste e evitar a corrosão de superfícies.

A primeira publicação a respeito dos filmes de carbono obtidos por descarga de plasma em gases hidrocarbonetos data de 1956 [2]. Quando Aisenberg e Chabot [3] publicaram um trabalho sobre a obtenção dos filmes de carbono utilizando a técnica de deposição por feixe de íons e com subseqüentes confirmações obtidas por Spencer *et al.* [4], houve um despertar de interesse muito grande com relação a esse material, não só em virtude das possíveis aplicações mas também nos possíveis desenvolvimentos de

novos métodos para a obtenção dos filmes de carbono. Entre os pesquisadores mais ativos podemos citar os trabalhos de Holland [5-8] e Weissmantel [9-14].

Os métodos mais usados para a obtenção dos filmes de carbono são a deposição por plasma em DC, RF e microondas, filamentos quente e chama de gás acetilênio-oxigênio. Os gases comumente usados no crescimento dos filmes de carbono são os hidrocarbonetos como o metano, etano, butano, etc. Alguns trabalhos citam fontes líquidas como o benzeno e o tolueno.

Não há na literatura uma nomenclatura consistente para descrever os filmes de carbono. Uma variedade de nomes tem sido usados como por exemplo, filmes semelhantes ao diamante (diamond-like carbon films, DLC), filmes carbonoso duro (hard carbonaceous films), carbono duro (hard carbon) e filmes de carbono amorfo hidrogenado ($a\text{-C:H}$). Neste trabalho usaremos a nomenclatura $a\text{-C:H}$, pois os filmes obtidos a partir dos gases hidrocarbonetos têm em sua composição o hidrogênio.

1.2 Objetivo do Trabalho

A motivação para a realização desse trabalho, vem do fato de que a ciência e a tecnologia com relação ao crescimento e as aplicações dos filmes de carbono amorfo hidrogenado (α -C:H) ainda estão na infância se comparadas com a tecnologia do silício e do arseneto de gálio, e também pela grande potencialidade da aplicação desses filmes em diversas áreas devido às suas propriedades ópticas, elétricas e mecânicas.

Os filmes de α -C:H são de particular interesse na eletrônica em virtude da estabilidade térmica, extraordinária resistência a radiação, alta tensão de ruptura de dielétrico e a possibilidade de dopagem. Estas propriedades fazem com que os filmes de α -C:H tenham uma aplicação muito promissora para a fabricação de dispositivos eletrônicos onde se exige rigorosas condições de operação. Todavia, não há até o momento uma extensa aplicação dos filmes de α -C:H como um componente ativo em dispositivos eletrônicos; esse fato decorre da dificuldade de controlar a concentração efetiva e a distribuição dos dopantes nos filmes.

O objetivo desse trabalho é a obtenção de filmes de α -C:H visando à aplicação na fabricação de dispositivos eletrônicos. Para a sua implementação usamos a técnica de deposição química a partir da fase de vapor assistida por plasma de RF (RF-PECVD). Os filmes de α -C:H foram depositados em um reator de placas paralelas utilizando como fonte do gás o metano (CH_4) e a mistura gasosa metano/tetrafluoreto de carbono (CH_4/CF_4). Tanto o reator de plasma como o gerador de RF foram desenvolvidos no laboratório. A justificativa para a escolha do reator de placas paralelas se deve ao fato de que os filmes podem ser depositados sobre grandes áreas, com uma excelente planicidade e em baixas temperaturas.

Os dispositivos eletrônicos foram fabricados depositando os filmes de α -C:H sobre o substrato de silício. Os eletrodos de contato (alumínio ou índio) de 1 mm de diâmetro foram evaporados sobre os filmes de α -C:H para obter as heteroestruturas metal/ α -C:H/silício. Foram levantadas as curvas características corrente - tensão ($I \times V$) e capacitância - tensão ($C \times V$) das heteroestruturas metal/ α -C:H/silício e também foi observado o comportamento das características corrente - tensão em função da temperatura.

Os filmes de α -C:H também têm despertado um interesse muito grande para aplicações em componentes ópticos devido a boa transmitância no infravermelho e a possibilidade de variar o índice de refração e o “gap óptico” em função dos parâmetros do processo de deposição. Sendo assim, surgiu a oportunidade de trabalharmos em conjunto com o Laboratório de Óptica (IFGW), no projeto Microlitografia Holográfica (FINEP/PADCT), com o objetivo de aplicarmos os filmes de α -C:H na fabricação de componentes ópticos. É por esse motivo que nesse trabalho também será dado ênfase no projeto e construção de um sistema de deposição e/ou corrosão de filmes finos.

Referências

- [1] W. Moller, Appl. Phys. **A56**, 527 (1993).
- [2] H. Schmellenmeier, Z. Phys. Chem. **205**, 349 (1955-56).
- [3] S. Aisenberg, R. Chabot, J. Appl. Phys. **42**, 2953 (1971).
- [4] E. G. Spencer, P. H. Schmidt, D. C. Joy, F. J. Sansalone, Appl. Phys. Lett. **29**, 118 (1976).
- [5] S. M. Ojha, L. Holland, Thin Solid Films **40**, L31 (1977).
- [6] L. Holland, S. Ojha, Thin Solid Films **48**, L15 (1978).
- [7] L. Holland, S. M. Ojha, Thin Solid Films **58**, 107 (1979).
- [8] L. Holland, S. M. Ojha, Thin Solid Films **38**, L17 (1976).
- [9] C. Weissmantel, C. Schurer, R. Frohlich, P. Grau, H. Lehmann, Thin Solid Films **61**, L5 (1979).
- [10] C. Weissmantel, K. Bewilogua, C. Schurer, Thin Solid Films **61**, L1 (1979).
- [11] C. Weissmantel, Thin Solid Films **58**, 101 (1979).
- [12] C. Weissmantel, J. Vac. Sci. Technol. **18**, 179 (1981).
- [13] C. Weissmantel, K. Bewilogua, K. Brever, D. Dietrich, Thin Solid Films **96**, 31 (1982).
- [14] G. Gautherin, C. Weissmantel, Thin Solid Films **50**, L135 (1978).

CAPÍTULO 2

Filmes de Carbono

2.1 Introdução

Este capítulo tem como objetivo dar uma visão geral a respeito do processo de deposição dos filmes de α -C:H tratando em particular do reator de placas paralelas. Apresentaremos também as propriedades típicas dos filmes de α -C:H fazendo uma ressalva de que nem todas as propriedades dos filmes abordadas neste capítulo serão caracterizadas na parte experimental do trabalho.

Os filmes de α -C:H são obtidos a partir dos gases hidrocarbonetos usando várias configurações de reatores de descarga de RF, DC ou por feixe de íons, como mostra a Fig.2.1 [1]. Os gases hidrocarbonetos podem ser o metano, etano, butano, propano, acetileno, propileno, benzeno, etc. Vários substratos são usados para a deposição dos filmes de α -C:H, como por exemplo, metais, cerâmicas, sólidos iônicos e semicondutores.

A Fig.2.1(a) mostra o acoplamento capacitivo da descarga luminosa de RF [2-6]. Este é o método usado por nós na deposição dos filmes de α -C:H e será descrito detalhadamente no item 2.2.

No acoplamento indutivo da descarga luminosa de RF (Fig.2.1(b)), o substrato não está sujeito a nenhuma polarização, exceto a diferença de potencial entre

o potencial flutuante e o potencial do plasma (alguns volts) e a pressão do gás no reator é maior se comparada com as descargas acopladas capacitivamente.

A descarga luminosa DC (Fig.2.1(c)) é obtida através de dois eletrodos paralelos com o substrato colocado sobre o catodo e recebendo dessa forma um intenso bombardeamento de íons. A pressão no reator situa-se no intervalo de 25 a 300 mTorr e a tensão aplicada entre os eletrodos pode variar de 300V a 2000V. Na literatura essa configuração também é chamada de diodo DC.

A Fig.2.1(d) mostra uma variante do sistema de descarga luminosa DC com o uso de uma grade de polarização sobre o substrato. Outra variante é o sistema triodo (Fig.2.1(e)), onde o substrato pode ser polarizado separadamente.

A Fig.2.1(f) mostra a descarga DC usando um filamento para a emissão dos elétrons. O sistema opera em baixa tensão ($\cong 50V$) e também há a possibilidade da utilização de um campo magnético para aumentar o livre percurso médio dos elétrons. O substrato pode ser polarizado negativamente ou grades podem ser usadas para a aceleração dos íons. Pode-se acrescentar a esse esquema um feixe de íons auxiliar que é usado para bombardear a superfície com argônio, como mostra a Fig.2.1(g).

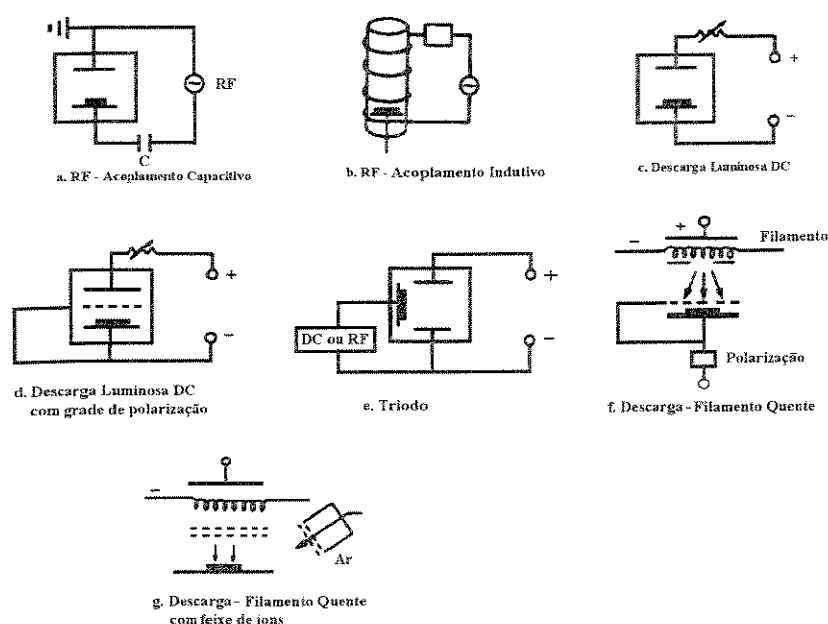


Figura 2.1. Processos para o crescimento dos filmes de α -C:H.

2.2 Deposição dos Filmes

A Fig.2.2 mostra a representação esquemática de um típico processo de deposição por plasma de RF (RF-PECVD) usado para a deposição dos filmes de α -C:H. A configuração do sistema é a de um reator de placas paralelas com acoplamento capacitivo da fonte de RF no eletrodo inferior.

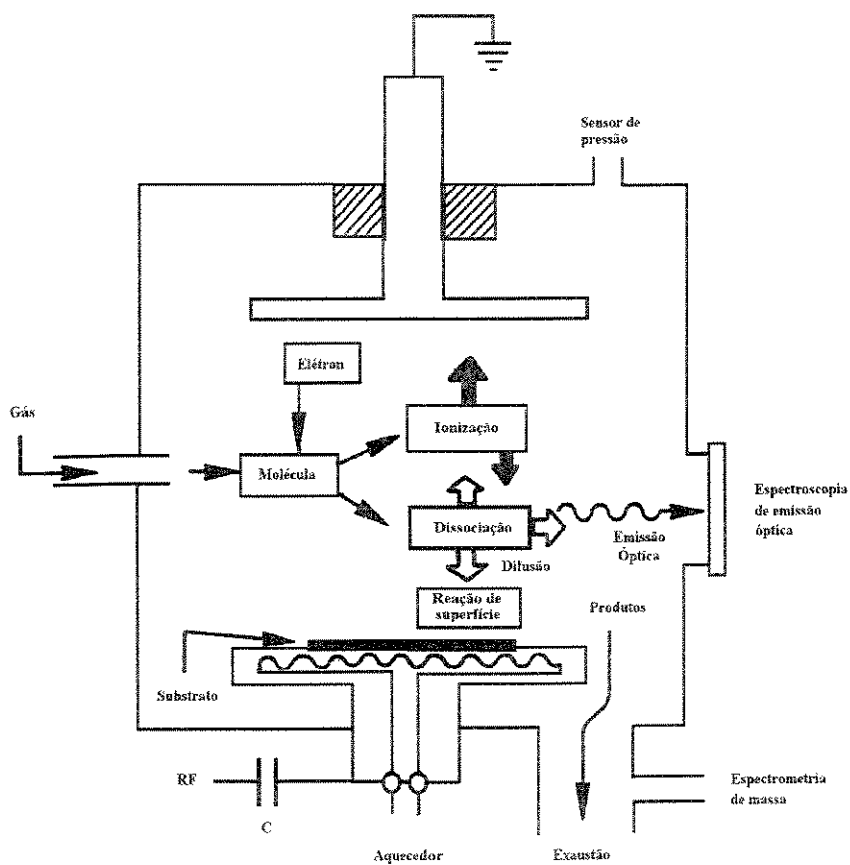


Figura 2.2. Representação esquemática de um típico processo de deposição por plasma de RF.

No processo de deposição por plasma os gases precursores (no nosso caso o CH_4 e CH_4/CF_4) são compostos moleculares e uma grande variedade de espécies são criadas através dos mecanismos de dissociação por impacto de elétrons, excitação e ionização das moléculas do gás. A importância da dissociação por impacto de elétrons é a produção de radicais (fragmentos neutros) na fase gasosa.

Os elétrons são acelerados pelo campo elétrico aplicado entre os dois eletrodos e a distribuição da sua velocidade é determinada pela frequência das colisões com as moléculas do gás. Uma boa aproximação é considerar que essa distribuição é Maxwelliana com uma velocidade média que é equivalente a uma energia de alguns elétrons-volts.

A energia necessária para a dissociação molecular é muito menor do que a energia de ionização atômica ou molecular. Sendo assim, a densidade de radicais neutros é muito maior do que a densidade de espécies iônicas, conseqüentemente o fluxo de espécies que colidem com a superfície do substrato é constituído na maior parte de radicais. Portanto, os radicais são o principal fator no crescimento dos filmes.

A dissociação do CH_4 resulta na formação dos radicais CH_3 que provavelmente são os principais precursores na formação dos filmes de $\alpha\text{-C:H}$ [7-9]. Algumas das espécies neutras também são excitadas eletronicamente ou vibracionalmente por impacto de elétrons e emitem radiação eletromagnética cujo comprimento de onda está entre o limite do ultravioleta e do infravermelho.

Um dos maiores obstáculos na implementação de um processo de deposição de filmes finos por plasma é a complexidade dos parâmetros associados com o processo. Os parâmetros do processo de deposição que podem influenciar nas propriedades dos filmes de $\alpha\text{-C:H}$ são mostrados na Fig. 2.3. Não apenas a quantidade de parâmetros, mas também a correlação entre eles, faz com que seja muito difícil especificar um particular processo de deposição para ser implementado em vários sistemas.

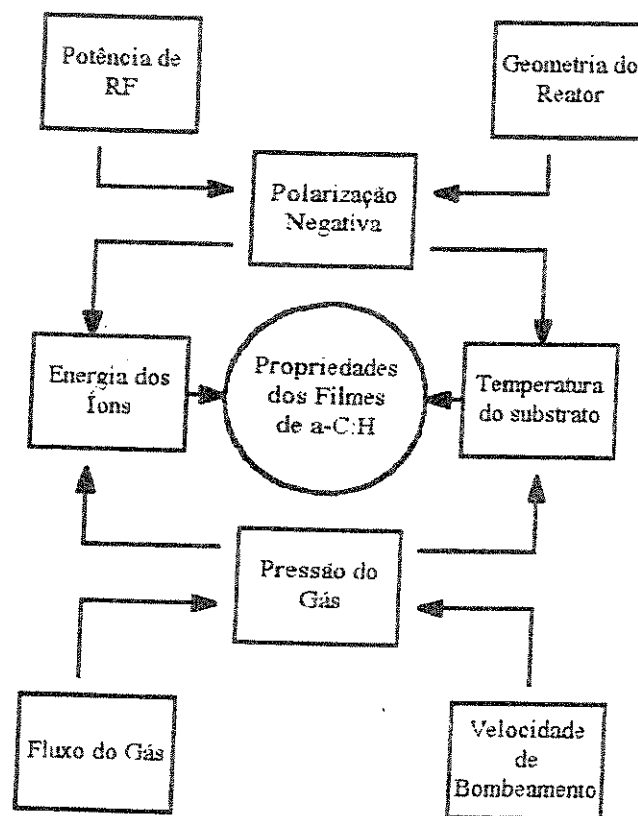


Figura 2.3. Parâmetros do processo de deposição por plasma (RF - PECVD).

É importante também ter o conhecimento da distribuição do potencial do plasma no processo de deposição dos filmes, porque a energia com a qual as partículas estão incidindo sobre o substrato é um fator determinante das propriedades físico-químicas dos filmes. Entretanto, a energia das partículas não é medida diretamente no processo de deposição. Alternativamente, utiliza-se a pressão e a tensão de polarização do eletrodo acoplado a fonte de RF, para controlar o processo de deposição e as propriedades dos filmes de α -C:H.

Quando a área do eletrodo que está acoplado capacitivamente a fonte de RF é bem menor do que a área das partes aterradas do reator, surge no eletrodo uma autopolarização dc negativa V_{dc} , como consequência da grande diferença entre as mobilidades dos elétrons e dos íons (para a frequência de 13,56 MHz), e o seu valor é aproximadamente metade da tensão de RF de pico a pico [10,11].

A tensão V_{dc} deve sempre que possível ser medida e usada como um parâmetro de controle do processo de deposição em preferência à potência de RF. Pois, como será discutido mais adiante, existe uma dependência da tensão V_{dc} com a pressão do gás e a potência de RF. A Fig.2.4 mostra a distribuição do potencial médio no tempo entre o eletrodo acoplado capacitivamente a fonte de RF e as partes aterradas do reator de plasma.

O potencial do plasma V_p é usualmente tão positivo ou mais positivo do que o potencial de qualquer eletrodo em contato com o plasma, uma vez que os portadores de carga negativa são elétrons e não íons negativos. Os elétrons, em virtude da sua grande mobilidade se deslocam em direção a um eletrodo polarizado positivamente, depletando o plasma de portadores de carga negativa e causando um aumento no potencial do plasma. A Fig.2.5 mostra as formas de onda aproximadas dos potenciais do plasma V_p e do eletrodo V_{dc} em função do tempo.

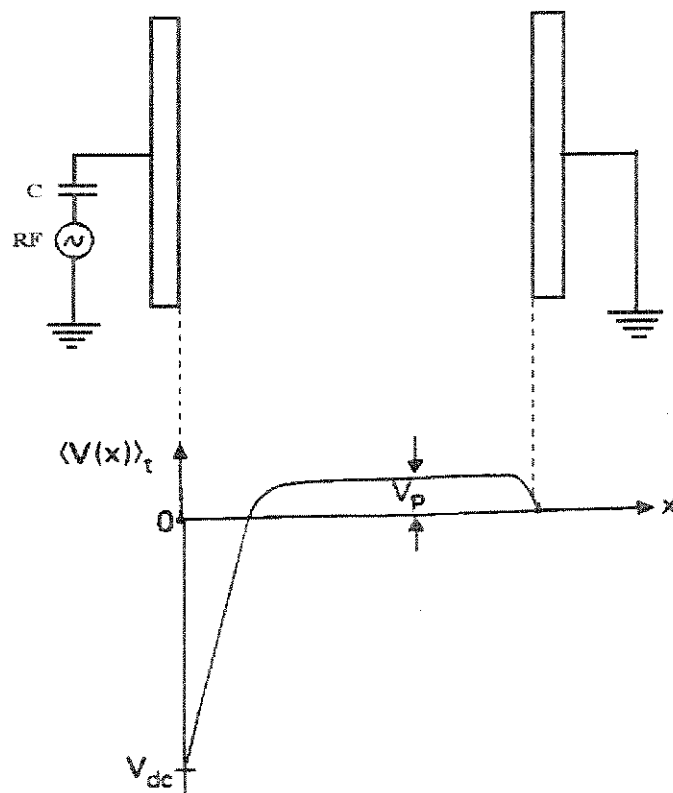


Figura 2.4. Distribuição do potencial médio no tempo entre o eletrodo acoplado capacitivamente a fonte de RF e as partes aterradas do reator.

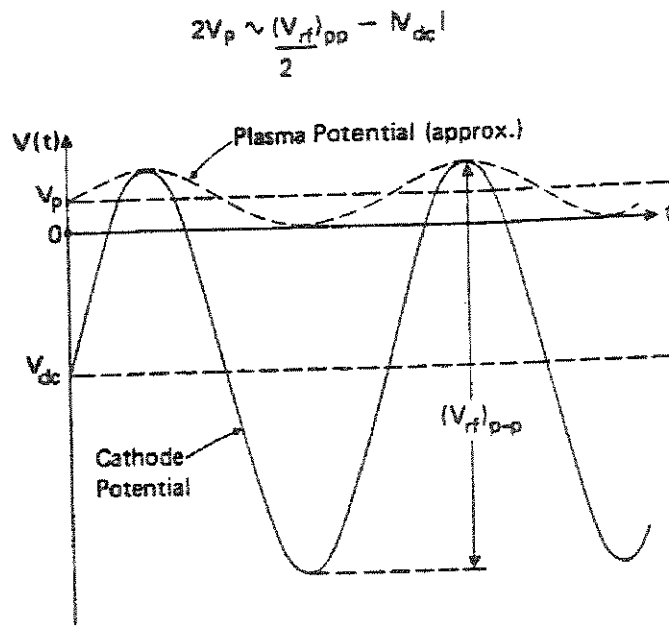


Figura 2.5. Formas de onda aproximadas dos potenciais do plasma. V_p - potencial do plasma, V_{dc} - tensão de auto-polarização.

Holland e Ojha [2,3,12,13] foram os primeiros que consideraram a vantagem do conceito de auto-polarização na deposição dos filmes de α -C:H. Pois, como o eletrodo acoplado a fonte de RF é polarizado com a tensão V_{dc} , o substrato está sujeito a um constante bombardeamento de íons durante o crescimento dos filmes de α -C:H. Um típico exemplo da dependência das propriedades dos filmes de α -C:H com relação a polarização do substrato é mostrada na Fig.2.6 [14].

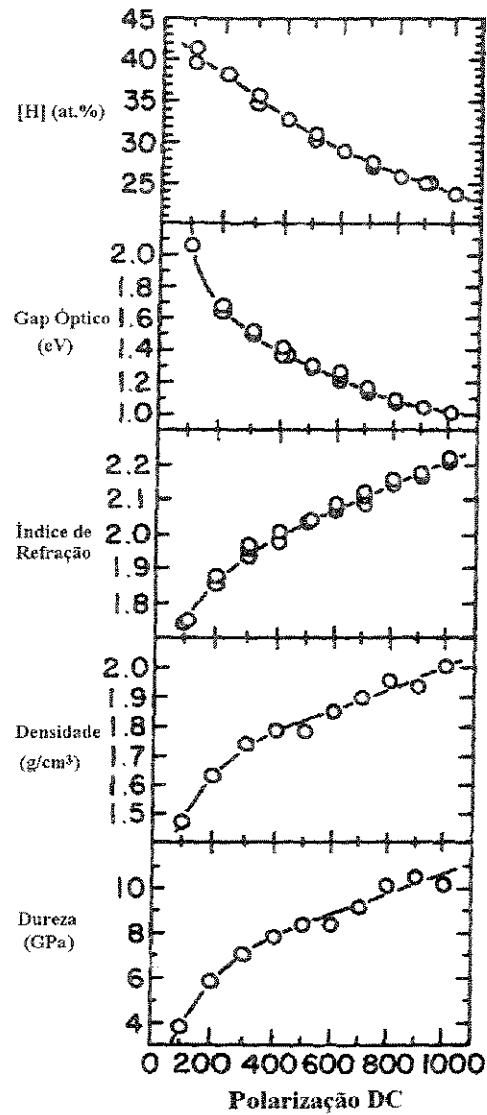


Figura 2.6. Propriedades dos filmes de α -C:H versus polarização do substrato.

No processo de deposição dos filmes, variações na tensão de polarização do substrato (V_{dc}) são freqüentemente obtidas alterando a potência de RF (W) e/ou a pressão P do gás no reator [15].

$$V_{dc} \propto \left(\frac{W}{P} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Quando há um aumento da pressão do gás no reator, os íons são espalhados pelas colisões e alcançam o substrato com uma distribuição de energia menor do que a polarização aplicada. Desta forma, a energia média de impacto dos íons que bombardeiam a superfície de crescimento do filme depende da polarização V_{dc} e da pressão [16].

$$E \propto \frac{V_{dc}}{P^{\frac{1}{2}}}$$

Assim, pode-se obter variações nas propriedades dos filmes ajustando diretamente a tensão V_{dc} ou a pressão do gás no reator. Segundo Koidl *et al.* [14], para obtermos um filme de α -C:H com alta dureza a polarização do substrato deve ser maior do que 100 V. Entretanto, este limite é questionável pois como foi dito anteriormente, a energia dos íons que colidem com a superfície de crescimento do filme depende da pressão durante o processo de deposição. Para valores de energia dos íons muito baixa filmes semelhantes a um polímero podem ser obtidos [14,17].

A temperatura do substrato durante o processo de deposição é um outro parâmetro que pode influenciar nas propriedades dos filmes de α -C:H. Dados existentes na literatura indicam que o “gap óptico” dos filmes de α -C:H diminui com o aumento da temperatura do substrato ($\sim 250^\circ\text{C}$). Para temperaturas acima de 350°C a resistividade dos filmes também diminui [18].

Enquanto algumas propriedades dos filmes de α -C:H têm fracas dependências com a temperatura de deposição, tais como, o índice de refração ou a resistência ao desgaste mecânico, a temperatura tem um significativo impacto sobre o conteúdo de hidrogênio dos filmes e a sua estabilidade térmica [19].

Em virtude da grande variedade de hidrocarbonetos e também das particularidades de um sistema de deposição (geometria do reator, velocidade de bombeamento, taxa do fluxo do gás, etc.), as condições de deposição também determinam um grande intervalo dos parâmetros:

- **Potência de RF:** 15 - 1000W; o parâmetro mais importante é a densidade de potência, mas nem sempre é possível determinar à partir dos resultados publicados. Geralmente a densidade de potência é da ordem de 0,1 - 0,5 W/cm².

- **Polarização negativa do substrato:** 0 - 1500 V_{dc}

- **Pressão:** 6 mtorr - 7,5 torr

- **Temperatura do substrato:** temperatura ambiente - 250 °C

2.3 Propriedades dos Filmes

2.3.1 Modelo Estrutural

Os filmes de α -C:H podem ser definidos como um material de carbono amorfo contendo uma mistura de carbono hibridizado na forma sp^3 , sp^2 e sp^1 . Os átomos de carbono podem existir em três diferentes coordenações atômicas: sp^3 (tetraédricas ou alifática), sp^2 (trigonal ou aromática) e sp^1 (linear ou acetilênica). As propriedades dos filmes de α -C:H são determinadas pelas ligações de hibridização dos átomos de carbono e a concentração relativa das diferentes ligações ($sp^3:sp^2:sp^1$), e também pela distribuição do hidrogênio entre os diferentes tipos de ligações. Os métodos mais usados para o estudo da estrutura dos filmes de α -C:H são a espectroscopia Raman e de ressonância magnética nuclear (NMR), absorção no infravermelho e a espectroscopia por perda de energia de elétrons [20-22].

Dependendo do método de deposição o conteúdo de hidrogênio nos filmes de α -C:H pode variar da ordem de 10% até valores acima de 60% [23,24]. O conteúdo total de hidrogênio decisivamente determina a estrutura do filme no nível atômico (a razão entre os átomos de carbono hibridizados sp^3 e sp^2), e portanto as propriedades físicas dos filmes. O hidrogênio também tem um papel importante para a obtenção de um maior “gap óptico” e alta resistividade elétrica dos filmes, porque ele passiva as ligações insaturadas da estrutura amorfa [25].

A estrutura dos filmes de α -C:H ainda é objeto de pesquisa mas algumas características tem se tornado mais claras recentemente [26,27]. A Fig.2.7 mostra um fragmento de uma estrutura proposta para os filmes de α -C:H [28].

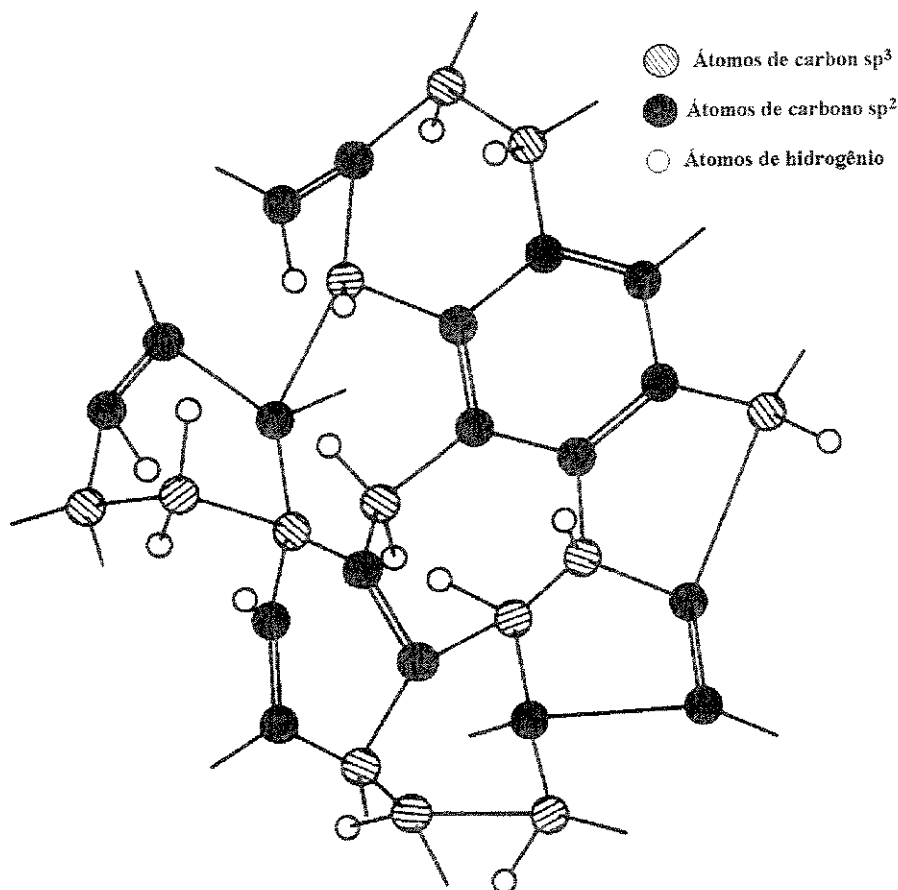


Figura 2.7. Representação esquemática da estrutura proposta para os filmes de α -C:H.

Os círculos achurados são os átomos de carbono sp^3 ligados tetraédricamente a quatro outros átomos. Os círculos pretos representam átomos de carbono sp^2 ligados trigonalmente a três outros átomos e os pequenos círculos em branco representam os átomos de hidrogênio. Uma das principais características dos filmes é o tipo de agrupamento que os átomos de carbono sp^2 suportam. Um átomo de carbono sp^2 isolado comporta-se como um radical livre. Dois adjacentes átomos de carbono sp^2 formam uma dupla ligação- π ($C=C$) e também os átomos de carbono sp^2 podem formar anéis aromáticos, como mostra a Fig.2.7. Os dados da espectroscopia óptica indicam que muitos dos átomos de carbono sp^2 estão presentes, como um grande

agrupamento semelhante ao grafite, dentro do filme. Entretanto, estes agrupamentos parecem que estão isolados espacialmente uns dos outros pois os filmes tem uma condutividade elétrica muito baixa [29].

2.3.2 Stress e Aderência

Os filmes de α -C:H estão sujeitos a um alto stress compressivo intrínseco, que pode ser causado pela presença de hidrogênio dissolvido nos filmes, e cujo o valor está no intervalo de 0,5 a 7 GPa [30-32]. Os dados da literatura são bastantes contraditórios à respeito de como as condições de deposição influenciam no stress e também como controlar e/ou reduzir o stress. Enke e Tamor *et al.* [34], verificaram um aumento no stress com o aumento da polarização, enquanto Zou *et al.* [33] observaram um comportamento oposto, ou seja, uma diminuição no stress com um aumento da polarização do substrato. Esta discrepância está relacionada ao fato de que a polarização do substrato é uma função da potência e da pressão. Ou seja, para polarizações idênticas podemos ter diferentes combinações de potência e pressão, refletindo desta forma na energia de bombardeamento dos íons.

O stress intrínseco também pode ser reduzido com a diminuição do conteúdo de hidrogênio nos filmes. A alteração do conteúdo de hidrogênio pode ser obtida variando os parâmetros de deposição e também com um tratamento térmico nos filmes [19,33,34].

A aderência dos filmes de α -C:H depende do substrato e também do método de deposição. As forças de aderência devem vencer o stress intrínseco para que ocorra uma boa aderência do filme ao substrato, caso contrário causaria a delaminação dos filmes. Boa aderência tem sido constatada em substratos como o silício, quartzo, germânio e substratos que formam carbetos, tais como, titânio e ferro [35,36]. Os filmes não aderem bem a camadas metálicas como Co,Cr,Mo,Ni e suas ligas [37].

2.3.3 Dureza e Fricção

Para a utilização dos filmes de α -C:H como uma camada protetora em aplicações tribológicas, a dureza é uma das propriedades mais importantes. A dureza pode em geral estar relacionada a uma forte energia de coesão, pequeno comprimento das ligações e ao alto grau das ligações covalentes. Entretanto, a dureza de um material não é somente determinada pela intensidade das forças interatômicas mas também através de mecanismos de deformação. Portanto, o valor da dureza pode variar com a microestrutura e outros constituintes estruturais (vazios, impurezas, defeitos, textura etc.) [38].

A maioria das medidas de dureza são realizadas por testes de recorte. A dureza dos filmes de α -C:H está entre 3.000 a 5000 kg/mm² onde as medidas são feitas com cargas extremamente leves (5 a 50 g) [39,40]. Por essa razão, a comparação dos valores da dureza entre os próprios filmes (obtidos por métodos diferentes) e com outros materiais deve ser feita com grande precaução, pois há a dificuldade de se obter medidas precisas sobre filmes finos.

O coeficiente de fricção para os filmes de α -C:H medido por Marinkovic e Roy varia de 0,20 a 0,28 [41], por Enke *et al.*, de 0,01 a 0,19 [6] e por Weissmantel *et al.*, de 0,09 a 0,19 [36]. Holland e Ojha [3], encontraram um coeficiente filme/filme de 0,20 e um coeficiente aço inox/filme de 0,28. O coeficiente de fricção aumenta com a umidade e diminui com o número de ciclos [6,36].

2.3.4 Resistência Química

Os filmes de α -C:H são inertes tanto a solventes orgânicos e ácidos inorgânicos. É de interesse o fato de que os filmes não são atacados pela solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 = 3:2$ a 80 °C, pois esta mesma solução ataca todos os polímeros de hidrocarbono e os carbonos grafite mas não ataca o diamante [42]. Devido a sua resistência química os filmes de α -C:H podem ser usados como uma camada protetora para evitar a corrosão.

2.3.5 Propriedades Ópticas

A maior parte das aplicações ópticas dos filmes de α -C:H fazem o uso das suas propriedades específicas, tais como, dureza, resistência ao ataque químico, transparência no infravermelho e alto índice de refração. Em virtude destas propriedades, muitas das aplicações utilizam o filme como uma durável camada protetora óptica para o infravermelho. Pois, como os filmes têm uma baixa absorção na região de 2 - 6 μm (ver Fig.2.8), são bastantes promissores como uma camada protetora para médios comprimentos de onda no infravermelho, onde os óxidos são opacos.

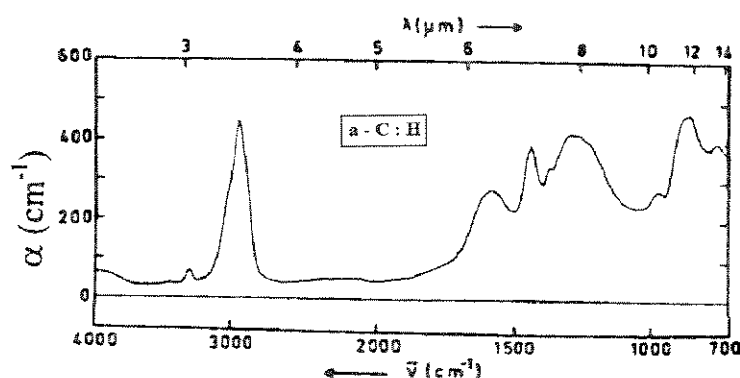


Figura 2.8. Espectro de absorção no infravermelho dos filmes de α -C:H.

Os valores do índice de refração dos filmes de α -C:H estão no intervalo de $1,8 \leq n_f \leq 2,3$ e dependem dos parâmetros do processo de deposição. Aumentando a energia de impacto dos íons na deposição dos filmes, Dischler *et al.* [16,44] encontraram um intervalo de $1,6 \leq n_f \leq 2,2$, para o índice de refração dos filmes de α -C:H.

Os filmes de α -C:H são usados como uma camada antirefletora (AR) de um quarto de onda em lentes e janelas ópticas de germânio. A reflexão do substrato com um índice de refração n_s é reduzida à zero por um filme com espessura óptica de um

quarto de onda, quando $n_f = \sqrt{n_s}$. Para o germânio $n_s = 4$, isto exigiria $n_f = 2$, o que está em perfeita concordância com o intervalo de valores do índice de refração dos filmes de α -C:H. Reflexão residual da ordem de 0,2 % em 10,6 μm foram obtidas para os filmes de α -C:H depositados sobre o germânio [16,43].

Além do germânio, camadas antirefletoras com os filmes de α -C:H também são possíveis sobre o silício ou arseneto de gálio. Moravec *et al.* [45], observaram um aumento na eficiência de células solares de silício, quando uma camada antirefletora (filme de α -C:H) de um quarto de onda foi depositada sobre as células.

O coeficiente de absorção para três filmes de α -C:H com diferentes índices de refração é mostrado na Fig.2.9(a), onde os valores mínimos ocorrem perto de 0,45 eV (i.e, 2,8 μm) [43]. A dependência espectral da absorção é completamente diferente do extremo de absorção tipo-Urbach observado no diamante (Fig.2.9(a)). Levantando as curvas de $\sqrt{\alpha E}$ vs. energia, como mostra a Fig.2.9(b), exceto para a extremidade inferior, a absorção nos filmes de α -C:H segue a relação [46]:

$$\sqrt{\alpha E} = G (E - E_{\text{opt}})$$

onde G é uma constante e E_{opt} é o “gap óptico”.

E_{opt} é obtido da extrapolação da região linear das curvas sobre a abcissa. Assim, as diferenças na absorção óptica dos filmes de α -C:H (desconsiderando o extremo inferior), são diretamente caracterizadas por E_{opt} .

Variações no “gap óptico” podem ser obtidas alterando o conteúdo de hidrogênio nos filmes de α -C:H. A temperatura de deposição ou o recozimento térmico após a deposição também influenciam no “gap óptico” dos filmes, como já citado anteriormente [43,47,48].

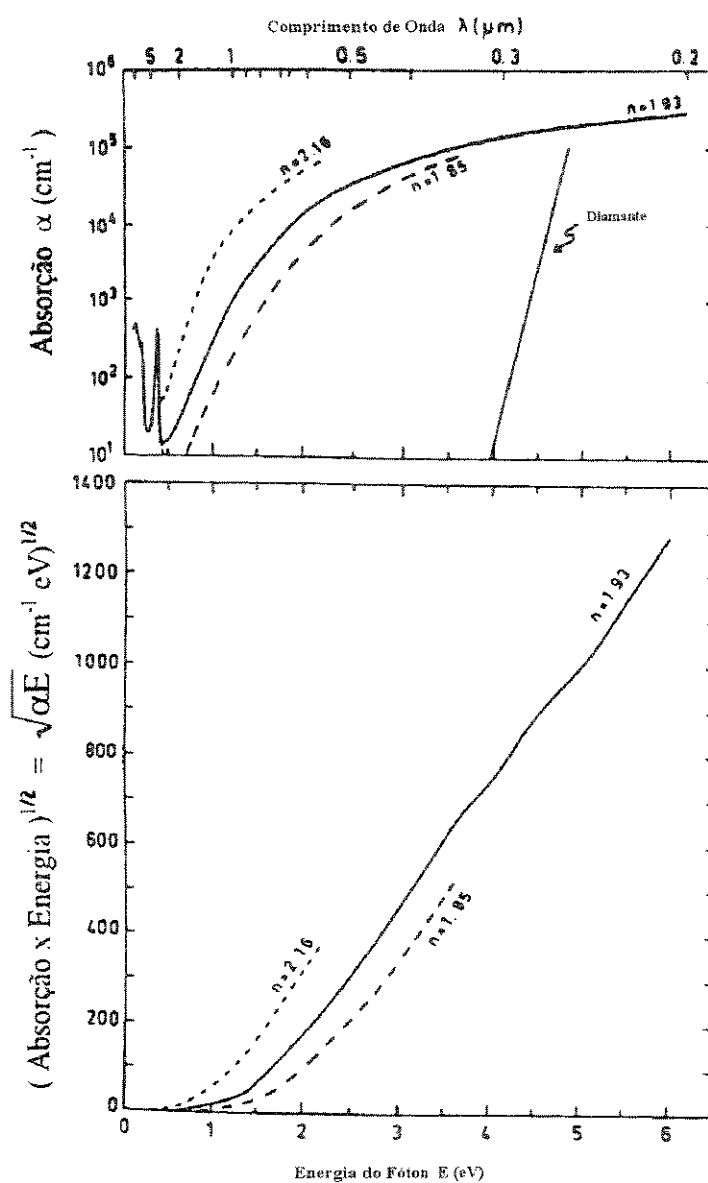


Figura 2.9. (a) Coeficiente de absorção de três filmes de $a\text{-C:H}$ com diferentes índices de refração. (b) Replotagem dos dados para mostrar o comportamento do “gap óptico”.

2.3.6 Propriedades Elétricas

Há um interesse muito grande na utilização dos filmes de α -C:H para aplicações na eletrônica em virtude das suas propriedades, tais como, alta tensão de ruptura, estabilidade térmica, resistência a radiação, resistência ao ataque químico, transmitância no infravermelho e a possibilidade de dopagem.

Dentre as aplicações na eletrônica, podemos citar a fabricação de heteroestruturas metal/ α -C:H/silício, estruturas MIM (metal/ α -C:H/metal) e transistores de efeito de campo FET ou MISFET [49-55]. Nestas aplicações, os filmes de α -C:H podem estar dopados e/ou não dopados. Há também um interesse muito grande na possibilidade da fabricação de estruturas de múltiplos poços quânticos, usando somente camadas alternadas dos filmes de α -C:H, com dois valores diferentes do “band gap” [56].

Os filmes de α -C:H podem ser tratados como um semicondutor amorfo usando a teoria desenvolvida para o silício amorfo e outros materiais amorfos [57]. Um aspecto característico dos semicondutores amorfos é o aparecimento de estados localizados no topo da banda de valência e na parte inferior da banda de condução. Estas extremidades de 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 [58].

A Fig.2.10 mostra a densidade de estados versus a energia para um típico semicondutor amorfo, onde as regiões achuradas são os estados localizados. Supõe-se que estes estados surgem das variações do potencial devido as flutuações do ângulo das ligações, ângulo diédrico e comprimento das ligações. Também há um grande número de estados profundos como consequência de defeitos na rede amorfa, tais como, ligações insaturadas ou impurezas.

As propriedades dos filmes amorfos dependem sensivelmente da densidade e distribuição de energia dos estados localizados no “gap”. Em particular, estes estados determinam a eficiência da dopagem, transporte e recombinação dos portadores de carga e o perfil do potencial das regiões de carga espacial nos dispositivos.

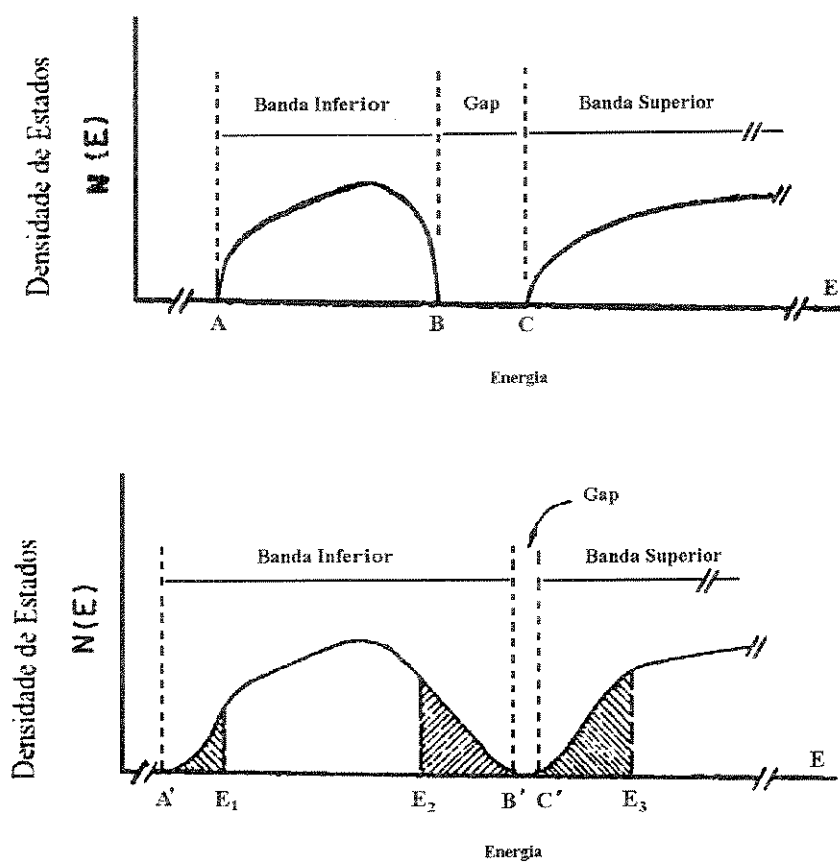


Figura 2.10. Diagrama da densidade de estados $N(E)$ versus a energia dos elétrons para (a) material cristalino e (b) material amorfo.

Os semicondutores amorfos em geral mostram três diferentes regimes de condução. O primeiro envolve a condução de elétrons nos estados estendidos da banda de condução. Como estes elétrons respondem rapidamente à variações do campo elétrico, a condutividade ac é praticamente constante em função da frequência. O segundo modo de condução envolve os elétrons saltando entre os estados localizados perto da borda da banda de condução. O terceiro modo de condução envolve os elétrons saltando entre os estados próximos da energia de Fermi. Nos dois últimos modos de condução a condutividade tem uma dependência com a frequência [58].

Quando os filmes de α -C:H estão colocados entre eletrodos de metal e semicondutor, para a fabricação das heteroestruturas metal/ α -C:H/silício, há o surgimento de vários fenômenos de condução elétrica. Sob a influência de um campo

elétrico aplicado, elétrons, lacunas e íons podem migrar dando origem aos mecanismos de transporte de cargas. A identificação dos mecanismos de transporte é muito importante para o entendimento das relações entre as propriedades do filme e contatos, e a característica resultante corrente-tensão das heteroestruturas. Podemos dividir estes mecanismos de condução em duas categorias gerais [59]:

1. Condução limitada por barreira. Estes mecanismos operam nas vizinhanças da interface contato/filme e a condução é limitada pela transferência de carga do contato para o filme. Uma vez que a carga é injetada, ela tem pouca dificuldade em migrar para o outro eletrodo. A emissão Schottky e o tunelamento são os exemplos mais importantes da condução limitada por barreira.

2. Condução limitada pelo corpo. Neste caso, um número suficiente de portadores de cargas são injetados na banda de condução dos filmes por emissão Schottky ou tunelamento. Todavia, os portadores de cargas tem dificuldades em alcançar o outro eletrodo, por causa da limitação de transporte de carga no corpo dos filmes. Dentre os mecanismos podemos citar a condução intrínseca, condução limitada pela região de domínios de cargas espaciais e condução Poole-Frenkel.

Os filmes de α -C:H podem ser dopados usando os gases PH_3 (Fosfina) ou B_2H_6 (Diborana) como dopantes. Pequenas porcentagens desses gases são misturados ao gás fonte (CH_4) durante o processo de crescimento dos filmes. Como estes gases dopantes são extremamente tóxicos, há também a possibilidade da utilização de uma fonte sólida, pó de trióxido de boro (B_2O_3) dissolvido em um composto orgânico, para a dopagem dos filmes. Há algumas diferenças nos resultados em virtude da técnica e das condições de processo usadas para a dopagem dos filmes. Jones *et al.* [60], verificaram que o dopante não é substitucional e que o valor da condutividade não aumentou significativamente. Já Myerson *et al.* [61], constataram que o efeito do dopante é mais pronunciado especialmente para os filmes dopados em alta temperatura (325°C).

Os valores da resistividade dos filmes de α -C:H estão no intervalo de $10^6 - 10^{14} \Omega\text{cm}$ e a tensão de ruptura é de aproximadamente 10^6 V/cm [62]. O fato dos filmes poderem ser depositados com uma excelente planicidade e livres de “pinhole”, faz com que esse material seja muito promissor como um dielétrico.

Referências

- [01] J. Mort, F. Jansen, Plasma Deposited Thin Films, CRC Press, Inc. (1986).
- [02] L. Holland, S. M. Ojha, Thin Solid Films, **48**, L15 (1978).
- [03] L. Holland, S. M. Ojha, Thin Solid Films, **58**, 107 (1979).
- [04] T. J. Moravec, T. W. Orent, J. Vac. Sci. Technol., **18**, 226 (1981).
- [05] S. Berg, L. P. Andersson, Thin Solid Films, **58**, 117 (1979).
- [06] K. Enke, H. Dimigen, H. Hübsch, Appl. Phys. Lett., **36**, 291 (1980).
- [07] E. H. A. Dekempeneer, J. Smeets, J. Meneve, L. Eersels, R. Jacobs, Thin Solid Films, **241**, 269 (1994).
- [08] K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima, Y. Urano, J. Phys. D., **17**, 1727 (1984).
- [09] L. E. Kline, W. D. Partlow, W. E. Bies, J. Appl. Phys., **65**, 70 (1989).
- [10] H. S. Butler, G. S. Kino, Phys. Fluids, **6**, 1346 (1963).
- [11] J. L. Vossen, J. Electrochem. Soc., **126**, 319 (1979).
- [12] L. Holland, S. M. Ojha, Thin Solid Films, **38**, L17 (1976).
- [13] S. M. Ojha, L. Holland, Thin Solid Films, **40**, L31 (1977).

- [14] P. Koild, C. Wild, R. Locher, E. Sah, Diamond and Diamond-like Films and Coatings, Vol. 266, p.243, NATO-ASI Series B: Physics, Plenum, New York (1991).
- [15] Y. Y. Catherine, Diamond and Diamond-like Films and Coatings, Vol. 266, p.193, NATO-ASI Series B: Physics, Plenum, New York (1991).
- [16] A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt, P. Koidl, J. Appl. Phys., **54**, 4590 (1983).
- [17] P. Couderc, Y. Catherine, Thin Solid Films, **146**, 93 (1987).
- [18] B. Meyerson, F. Smith, J. Non-Cryst. Solid, **35/36**, 435 (1980).
- [19] A. Grill, V. Patel, B. S. Meyerson, Diamond and Diamond-like Films and Coating, Vol. 266, p.417, NATO-ASI Series B: Physics (1991).
- [20] S. Kasi, H. Kang, J. Rabalais, J. Vac. Sci. Technol., **A6**, 1788 (1988).
- [21] W. Scharff, K. Hammer, O. Stenzel, J. Ullman, M. Vogel, T. Frauenheim, B. Eibish, S. Schultze, S. Roth, I. Muhling, Thin Solid Films, **171**, 157 (1989).
- [22] Y. Wang, J. C. Angus, R. W. Hoffman, H. Chen, S. Heidger, Carbon, **28**, 765 (1990).
- [23] P. V. Koeppe, V. J. Kapoor, M. J. Mirtich, B. A. Banks, D. A. Gulino, J. Vac. Sci. Technol., **A3**, 2327 (1985).
- [24] S. Kaplan, F. Jansen, M. Machonkin, Appl. Phys. Lett., **47**, 750 (1985).
- [25] H. Tsai, D. B. Bogy, J. Vac. Sci. Technol., **A5**, 3287 (1987).
- [26] M. W. Geis, J. A. Gregory, B. B. Pate, IEEE Trans. Electron Devices, **38**, 619 (1991).

- [27] M. W. Geis, N. N. Efremow, J. D. Woodhouse, M. D. McAleese, M. Marchywka, D. G. Socker, J. H. Hochedez, IEEE Electron Device Lett., **12**, 456 (1991).
- [28] J. C. Angus, Y. Wang, Diamond and Diamond-like Films and Coatings, Vol. 226, p.173, NATO-ASI Series B: Physics, Plenum, New York (1991).
- [29] J. C. Angus, Thin Solid Films, **216**, 126 (1992).
- [30] K. Enke, Thin Solid Films, **80**, 227 (1981).
- [31] C. Weissmantel, Thin Films From Free Atoms and Molecules, editado por K. J. Klabunde. Academic, New York, p. 153 (1985).
- [32] D. Nir, Thin Solid Films, **146**, 27 (1987).
- [33] J. W. Zou, K. Schmidt, K. Reichelt, B. Dischler, J. Appl. Phys., **67**, 487 (1990).
- [34] M. A. Tamor, W. C. Vassel, K. R. Carduner, Appl. Phys. Lett., **58**, 592 (1990).
- [35] C. Weissmantel, C. Schurer, F. Frohlich, P. Grau, H. Lehmann, Thin Solid Films, **61**, L5 (1979).
- [36] C. Weissmantel, K. Bewilogua, K. Breuer, D. Dietrich, U. Ebersbach, H. Erler, B. Rau, G. Reisse, Thin Solid Films, **96**, 31 (1982).
- [37] A. Grill, B. Meyerson, V. Patel, J. Mater. Res., **3**, 214 (1988).
- [38] J. E. Sundgren, H. T. G. Hentzell, J. Vac. Sci. Technol., **A4**, 2259 (1986).
- [39] T. Mori, Y. Namba, J. Vac. Sci. Technol., **A1**, 23 (1983).

- [40] D. S. Whitmell, R. Williamson, *Thin Solid Films*, **35**, 255 (1976).
- [41] Z. Marinkovic, R. Roy, *Carbon*, **14**, 329 (1976).
- [42] J. C. Angus, M. J. Mirtich, E. G. Wintucky, *Metastable Material Formation by Ion Implantation*, editores S. T. Picraux, W. J. Choyke, Elsevier, Amsterdam, p.433 (1982).
- [43] B. Dischler, A. Bubenzer, P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 636 (1983).
- [44] B. Dischler, R. E. Sah, P. Koidl, W. Fluhr, A. Wokaun, *Infrared and Raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films prepared by rf plasma deposition from C₆H₆ or C₆D₆ vapor*, in *Proc. 7th Int. Symp. Plasma Chemistry*, D. C. Schramm, Ed., Eindhoven, 1985.
- [45] T. J. Moravec, J. C. Lee, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**, 338 (1982).
- [46] D. A. Anderson, *Philos. Mag.*, **35**, 17 (1977).
- [47] F. W. Smith, *J. Appl. Phys.*, **55**, 764 (1984).
- [48] J. Fink, Th. Müller-Heinzerling, J. Pflüger, B. Scheerer, B. Dischler, P. Koidl, A. Bubenzer, R. E. Sah, *Phys. Rev. B.*, **30**, 4713 (1984).
- [49] J. Seth, M. I. Chaudhry, S. V. Babu, *J. Vac. Sci. Technol., A* **10**(5), 3125 (1992).
- [50] A. J. Tessmer, L. S. Plano, D. L. Dreifus, *IEEE Electron Device Lett.*, **14**, 66 (1993).
- [51] G. Sh. Gildenblat, S. A. Grot, C. R. Wronski, A. R. Badzian, T. Badzian, R. Messier, *Appl. Phys. Lett.*, **53**(7), 586 (1988).

- [52] G. Amaratunga, W. Milne, A. Putnis, IEEE Electron Device Lett., **11**, 33 (1990).
- [53] K. Okano, H. Naruki, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Iida, Y. Hirose, Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L173 (1988).
- [54] G. Amaratunga, Appl. Phys. Lett., **59**(1), 69 (1991).
- [55] K. Nishimura, K. Kumagai, R. Nakamura, K. Kobashi, J. Appl. Phys., **76**(12), 8142 (1994).
- [56] V. I. Polyakov, P. I. Perov, M. G. Ermakov, O. N. Ermakova, V. M. Elinson, V. V. Sleptsov, Thin Solid Films, **212**, 226 (1992).
- [57] N. F. Mott, E. A. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Claredon, Oxford, 1971, pp. 197-219.
- [58] J. D. Lamb, J. A. Woollam, J. Appl. Phys. **57**(12), 5420 (1985).
- [59] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley, New York, 1981, pp. 402-407.
- [60] D. I. Jones, A. D. Stewart, Philos. Mag., **B46**, 423 (1982).
- [61] B. Meyerson, F. W. Smith, Solid State Commun., **34**, 531 (1980).
- [62] L. P. Anderson, Thin Solid Films, **86**, 193 (1981).

CAPÍTULO 3

Parte Experimental

3.1 Sistema de Deposição dos Filmes

A Fig.3.1 mostra a montagem experimental utilizada para a deposição dos filmes de *a*-C:H. Neste sistema de deposição, tanto o reator de plasma como o gerador de RF foram projetados e montados no laboratório. O reator é de aço inoxidável e possui dois eletrodos paralelos com diâmetros de 9 cm e espaçados de 2 cm. O eletrodo inferior foi projetado com um sistema de aquecimento resistivo onde a temperatura na superfície do eletrodo pode atingir até aproximadamente 700 °C.

O sistema de vácuo é constituído de uma bomba mecânica (Edwards-Two Stage) e a pressão total durante o processo de deposição é medida por um medidor de vácuo Varian 802A-TC Gauge com sensor a termopar.

O gerador de RF (13,56 MHz/200 W) está acoplado capacitivamente ao eletrodo inferior através de um casador de impedância. A potência do sistema é medida por um watímetro “Bird Model 43” que está conectado entre o gerador de RF e o casador de impedância. O eletrodo superior e as paredes do reator são aterradas.

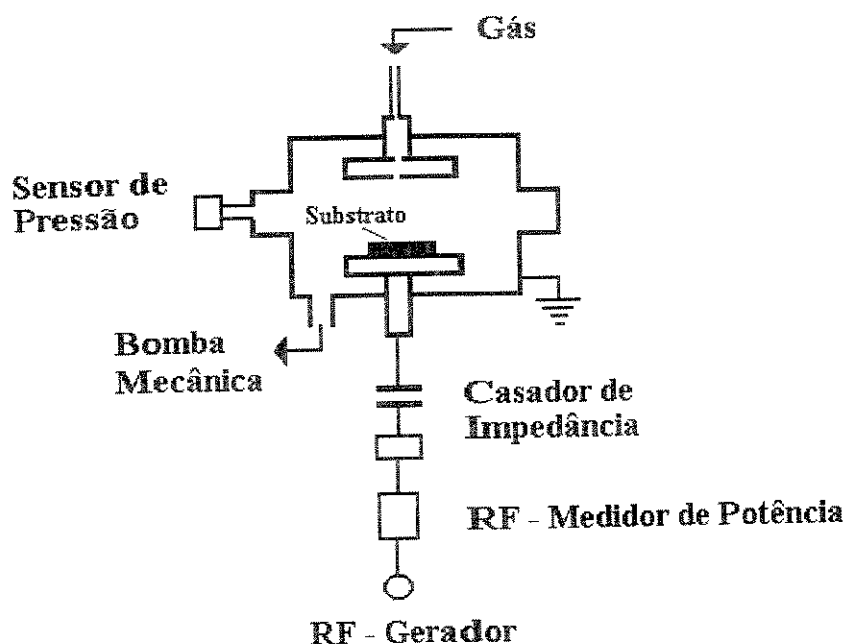


Figura 3.1. Montagem experimental utilizada para a deposição dos filmes de $a\text{-C:H}$.

O projeto Microlitografia Holográfica nos permitiu a aquisição de novos equipamentos de vácuo e os geradores de RF. Conseqüentemente, tivemos que projetar e construir um novo sistema de deposição e/ou corrosão de filmes finos visando a aplicação dos filmes de $a\text{-C:H}$ na fabricação de componentes eletrônicos e ópticos.

Foram também feitas modificações no sistema de deposição já existente no laboratório e que estava sendo utilizado na deposição dos filmes de $a\text{-C:H}$. Estas modificações incluem, melhorias no sistema de vácuo e distribuição dos gases, bem como, alterações na parte de aquecimento e refrigeração do eletrodo inferior.

Não optamos em adquirir um sistema de deposição e/ou corrosão totalmente comercial, em consideração a pouca versatilidade e também ao custo e manutenção do equipamento. O sistema projetado por nós é todo modular, e permite que alterações possam ser feitas principalmente no reator de plasma, em virtude das exigências dos trabalhos em andamento no laboratório. Por ser modular o sistema facilita bastante a manutenção dos equipamentos.

As Figs.3.2, 3.3 e 3.4 mostram a montagem do novo sistema de plasma. A parte de vácuo é composta de uma bomba mecânica (Trivac D16 BCS-Leybold) e de uma bomba turbomolecular (Turbovac 151C-Leybold). Por causa da utilização de gases corrosivos nos processos de deposição e/ou corrosão, acessórios como um filtro químico e um módulo de injeção de gás inerte são necessários para garantir a vida útil dos equipamentos de vácuo.

Controladores de fluxo de massa (MKS Type-258C) regulam a pressão de entrada dos gases (CH_4 , CF_4 , Ar). A pressão total durante o processo é medida por um sensor de vácuo (Capacitance Gauge CM10-Leybold) acoplado a uma janela do reator. A isolamento entre o sistema de vácuo e o reator é feita através de uma válvula borboleta.

O novo reator de plasma tem dois eletrodos paralelos de aço inoxidável com diâmetros de 15 cm e ajuste variável da distância entre os eletrodos. Os dois eletrodos são refrigerados a água e o inferior também possui um sistema de aquecimento resistivo. A entrada do gás é feita através do eletrodo superior. Há duas janelas ópticas que podem ser usadas para a inspeção visual do processo e também para a utilização da técnica de espectroscopia óptica.

Foram adquiridos dois geradores de RF, um de frequência fixa (ENI OEM-1250/13,56 MHz) e o outro de frequência variável (ENI LPG-6A/90 kHz-460 kHz). A justificativa para a compra dos dois geradores se deve ao fato de que no processo de deposição de filmes finos, trabalhando com um intervalo de frequência e/ou potência variável, diferentes propriedades físico-químicas dos filmes podem ser obtidas.

O sistema antigo de deposição remodelado é mostrado nas Figs.3.5 e 3.6

3.2 Fabricação dos Dispositivos e Medidas Elétricas

Para a fabricação das heteroestruturas metal/ α -C:H/silício utilizamos lâminas de silício tipo-*n* (100) com resistividade na faixa de 12 a 22 Ωcm . As lâminas foram desengorduradas em uma sequência de banhos; solução a quente de tricloroetileno, acetona e metanol consecutivamente. O óxido nativo foi removido colocando as lâminas em uma solução aquosa de 10%HF por 10 s. Depois do ataque químico, as

lâminas foram enxaguadas por 30 s em água deionizada, secadas com nitrogênio e imediatamente colocadas no reator de plasma.

Os gases utilizados para a deposição dos filmes de α -C:H foram o CH_4 e a mistura CH_4/CF_4 . Trabalhamos com um intervalo de pressão de 50 mTorr a 150 mTorr e uma tensão de auto-polarização no eletrodo de -50 V a -200 V. A potência de RF (13,56 MHz) utilizada para a deposição dos filmes está na faixa de 35 a 100 W e os filmes foram depositados sobre o silício à temperatura ambiente. Após a deposição os filmes são submetidos a um recozimento térmico em um ambiente de Ar. Utilizamos um intervalo de temperatura de 250 °C a 350 °C por um período de 1h a 5h para o recozimento térmico.

As heteroestruturas metal/ α -C:H/Si foram fabricadas através da evaporação térmica de alumínio ou índio sobre os filmes de α -C:H. A região dos contatos foi determinada utilizando um processo convencional de máscara litográfica onde o diâmetro dos contatos é de 1 mm. No verso das lâminas de silício foi aplicado tinta de prata para obter um bom contato ôhmico. Ao todo foram processadas seis lâminas e cada lâmina contendo vinte e cinco dispositivos.

As características $I \times V$ das heteroestruturas foram medidas conectando uma ponta de tungstênio no contato de alumínio (ou índio) e aplicando tensões dc no contato com o silício aterrado. A corrente foi medida por um eletrômetro Keithley modelo 610 C e um XY HP 7035 B. A dependência térmica das características $I \times V$ foram obtidas usando as mesmas condições anteriores, com o verso do substrato de silício colocado sobre uma placa quente, onde a temperatura foi mantida constante durante as medidas.

As características $C \times V$ das heteroestruturas foram medidas usando um capacitômetro Boonton Electronics 72B-1MHz e um medidor LCR-HP 4332A operando na frequência de 1 kHz e 100 kHz. Como as heteroestruturas metal/ α -C:H/silício são fotossensíveis, as características $I \times V$ e $C \times V$ foram realizadas no escuro.

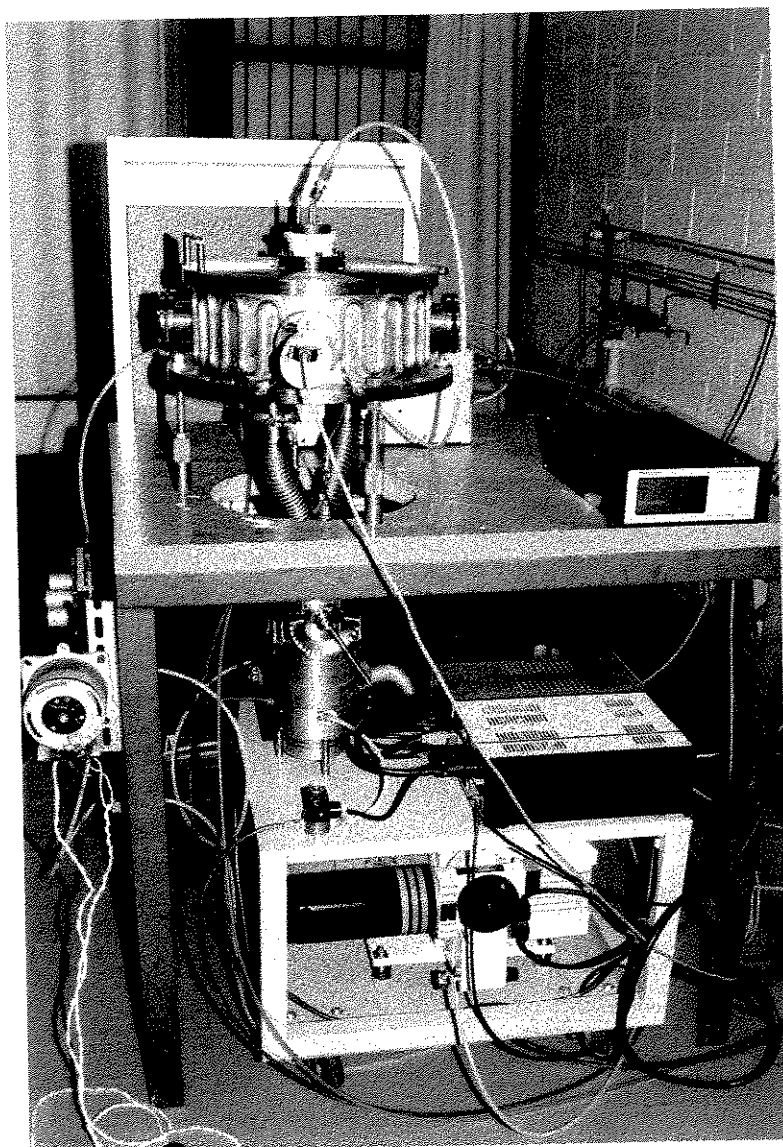


Figura 3.2. Vista lateral do sistema de deposição e/ou corrosão de filmes finos.

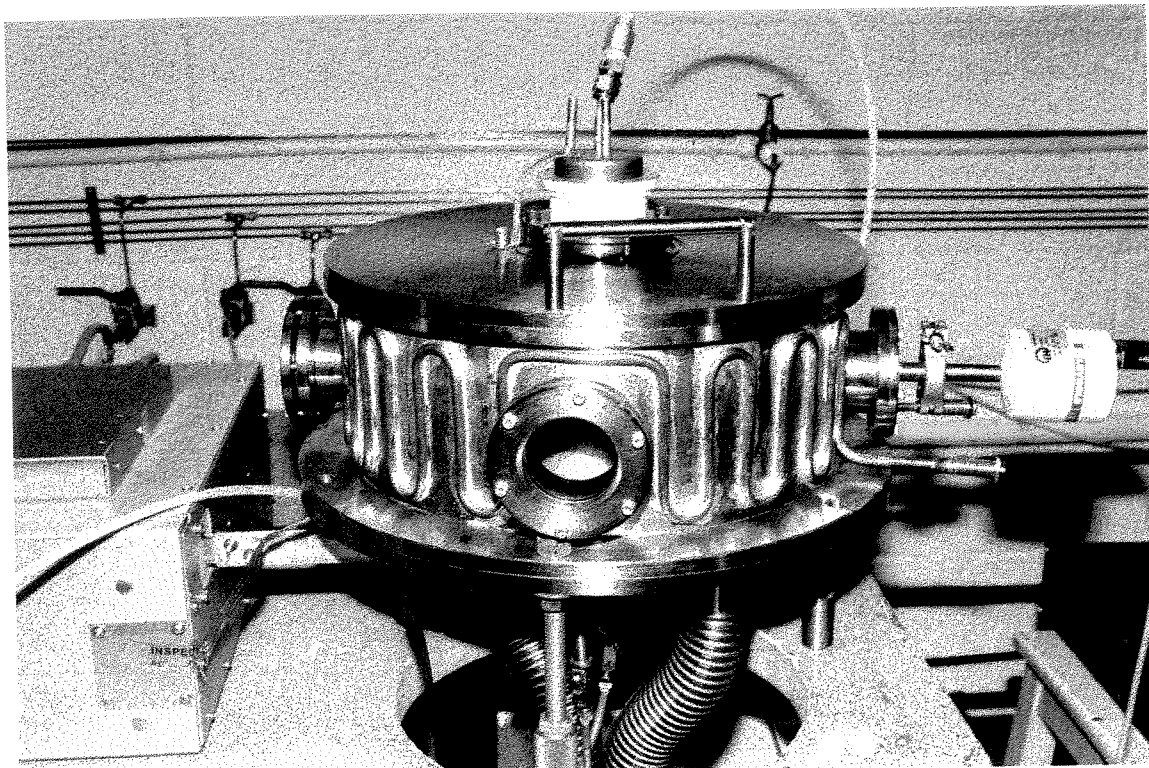


Figura 3.3. Vista frontal do reator de plasma.

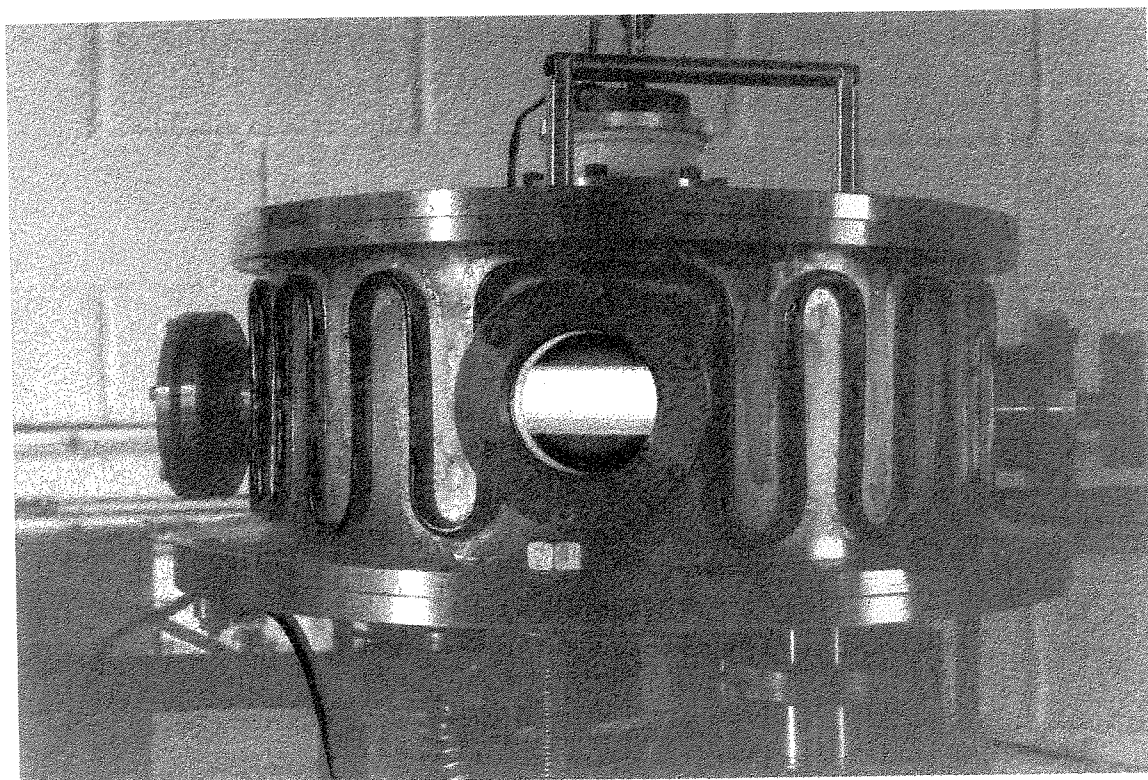


Figura 3.4. Vista do reator de plasma com o sistema em operação.

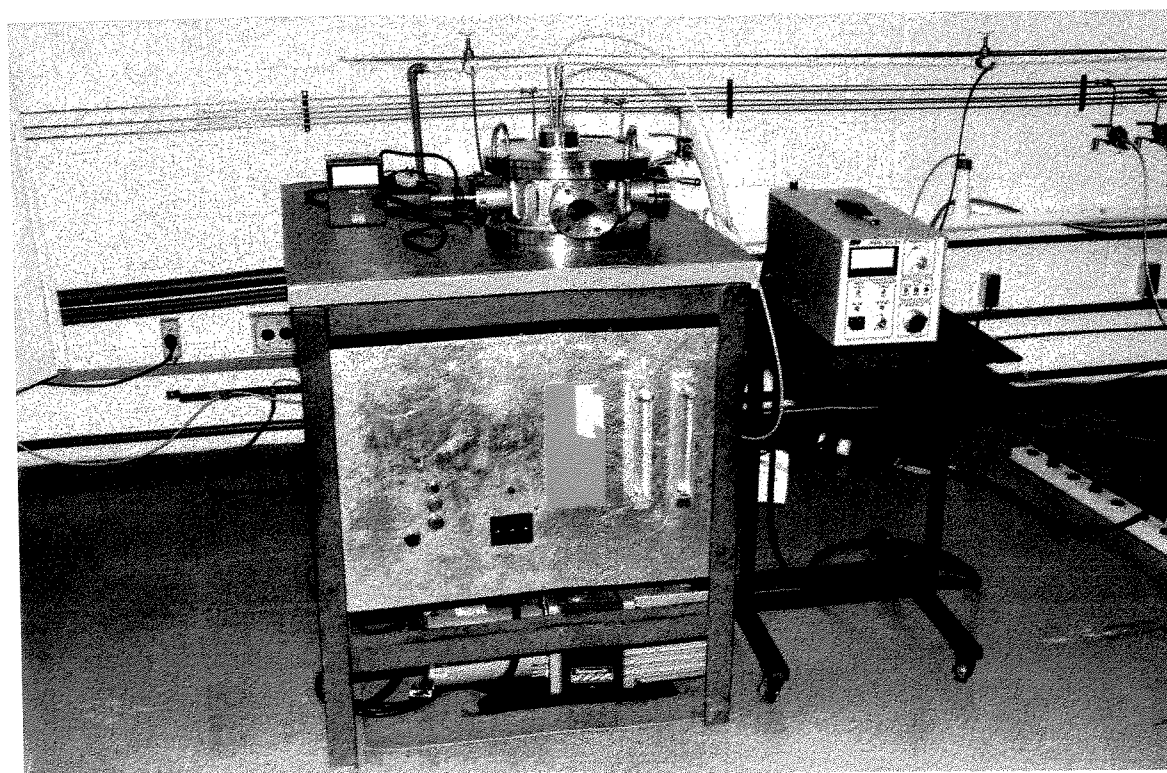


Figura 3.5. Sistema de deposição dos filmes de $a\text{-C:H}$.

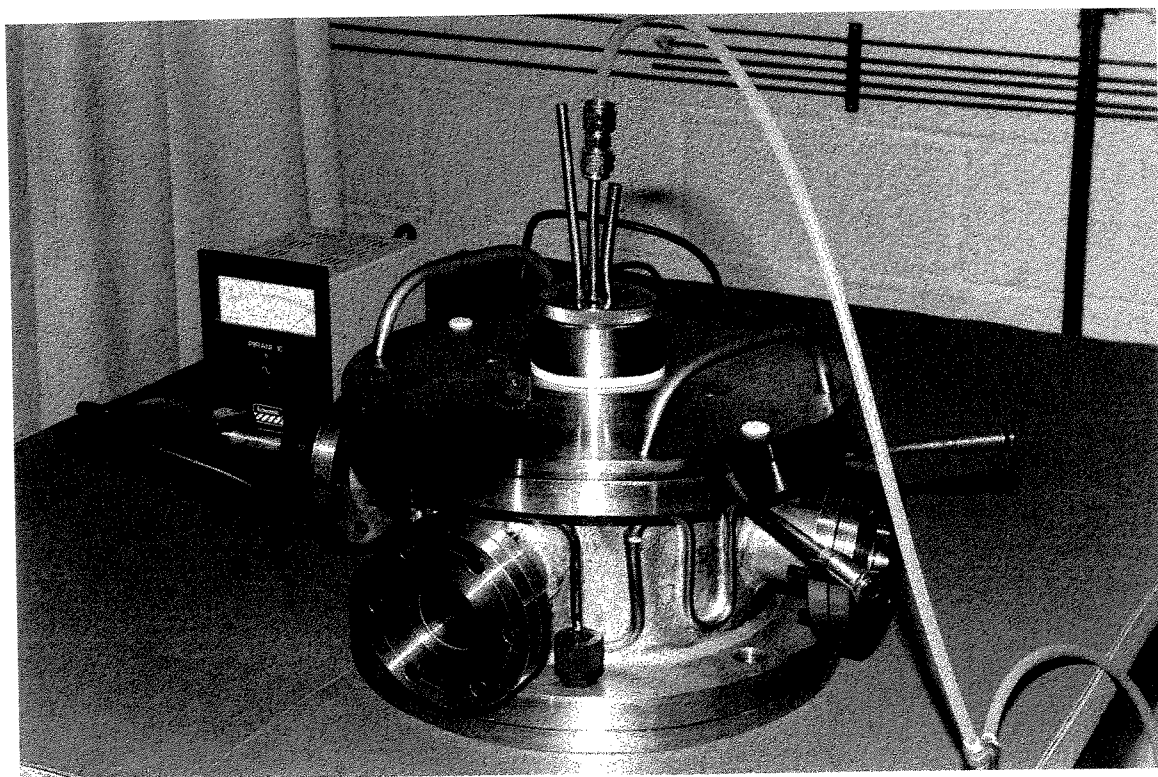


Figura 3.6. Vista do reator de plasma utilizado para deposição dos filmes de α -C:H.

CAPÍTULO 4

Resultados e Análises

4.1 “Stress”

Um dos fatores que pode limitar as aplicações dos filmes de α -C:H é o alto “stress” compressivo intrínseco. O “stress” compressivo causa um sério problema porque ele provoca deformações e o desprendimento dos filmes do substrato. Podemos de uma maneira geral enumerar as condições e os processos que podem contribuir para a geração do “stress” intrínseco nos seguintes itens [1,2]:

1. Diferenças nos coeficientes de expansão do filme e substrato.
2. Incorporação de átomos (e.g., gases residuais) ou reações químicas.
3. Processos de recristalização.
4. Vazios microscópicos.
5. Taxa de deposição dos filmes.
6. Temperatura de deposição.
7. Limpeza do substrato.

Entretanto, um dos fatores preponderantes para a ocorrência do “stress” é a grande quantidade de hidrogênio incorporado nos filmes de α -C:H durante o processo de deposição. O hidrogênio é importante para a formação e a estabilização das ligações

sp³ nos filmes. Todavia, nem todos os hidrogênios contidos nos filmes estão ligados quimicamente. Os hidrogênios que não estão ligados podem estar quimicamente adsorvidos nas superfícies internas ou encontram-se como agrupamento entre as camadas de crescimento dos filmes. Sendo assim, os filmes de α -C:H estão sujeitos a um intenso “stress” compressivo devido provavelmente ao hidrogênio dissolvido nos filmes [3-5]. Mas devemos salientar que há ainda muitas dúvidas com relação a formação do “stress” nos filmes de α -C:H, pois alguns dados da literatura são bastantes contraditórios.

O processo de deformação e conseqüentemente o desprendimento dos filmes de α -C:H do substrato provocados pelo “stress” foram observados com o auxílio de um microscópio óptico e encontramos o seguinte comportamento.

(a) As deformações usualmente começam algum tempo depois que as amostras são expostas ao ar na pressão atmosférica e são fortemente aceleradas com o aumento da umidade.

(b) Na maioria das vezes as deformações começam nas bordas dos filmes ou em defeitos e se propagam por espalhamento de uns poucos centros e não pela geração de novos centros de deformações.

(c) As deformações se propagam com largura característica e depois sofrem alterações na direção de propagação ou ramificações.

(d) Um típico padrão de relevo do “stress” dos filmes de α -C:H é o senoidal.

(e) O tamanho do padrão de relevo do “stress” tem uma forte dependência com a espessura dos filmes, desde que as condições do processo de deposição (temperatura, pressão e potência) sejam mantidas constantes.

As Figs.4.1-4.5 mostram o padrão de relevo do “stress” dos filmes de α -C:H com diferentes espessuras e depositados sobre o silício. Na Fig.4.1 podemos observar as ondas de deformações senoidal que usualmente começam nas bordas do substrato e se propagam em direção ao centro.

A Fig.4.2. mostra o espalhamento de um centro de deformação e o total desprendimento dos filmes de α -C:H do silício pode ser visto na Fig.4.3. O total desprendimento geralmente ocorre com os filmes mais espessos e nesta situação distintas ondas de deformações senoidal (ver Fig.4.1) não podem ser vistas [3,6].

A Fig.4.4 apresenta um outro tipo de padrão de stress nos filmes de α -C:H. Neste caso o filme fica todo quebradiço e não exibe um padrão de relevo senoidal. As deformações no filme também começam algum tempo depois que as amostras são expostas ao ar e rapidamente se propagam ao longo das bordas.

Um típico exemplo do “stress” dos filmes de α -C:H na fabricação das heteroestruturas metal/ α -C:H/silício é apresentado na Fig.4.5. O filme foi depositado sobre uma lâmina de silício e a região dos contatos ôhmicos das heteroestruturas foi determinada através da evaporação térmica de alumínio. A região cor-de-rosa da lâmina é o local onde ocorreu o desprendimento do filme em virtude do “stress”. Na região verde, o filme está sujeito ao “stress” mas não se desprendeu do silício. Devemos ressaltar que o desprendimento do filme surgiu alguns dias após a fabricação das heteroestruturas e não se propagou por toda a lâmina.

Quando utilizamos a mistura gasosa CH_4/CF_4 para a deposição dos filmes de α -C:H observamos visualmente através da janela do reator que com o decorrer do processo ocorre o desprendimento dos filmes do substrato. Este processo de desprendimento dos filmes durante a deposição não foi observado quando usamos apenas o CH_4 . O volume de CF_4 na mistura gasosa CH_4/CF_4 variou de 5 a 15% para um intervalo de pressão de 75 a 100 mTorr e o tempo máximo de processo para que haja a deposição dos filmes sem que ocorra o desprendimento é de aproximadamente 15 min. Isto acaba limitando consideravelmente a espessura dos filmes quando a mistura gasosa CH_4/CF_4 é utilizada.

Para as nossas condições do processo de deposição dos filmes de α -C:H (item 3.2), o problema do “stress” foi resolvido submetendo as amostras a um tratamento térmico após a deposição. O tratamento térmico foi realizado no próprio reator de plasma, evitando dessa forma expor as amostras a atmosfera ambiente, e utilizamos um intervalo de temperatura de 250 a 350 °C, por um período de 1 a 5h, a uma pressão de 200 mTorr de argônio.

Para temperaturas na faixa de 400 a 600 °C, o recozimento pode provocar alterações estruturais nos filmes devido a emissão de hidrogênios ligados quimicamente [7,8]. Estas alterações estruturais se refletem na grafitação dos filmes e por esta razão é que limitamos o recozimento para uma temperatura de até 350 °C.



Figura 4.1. Padrão de relevo do “stress” dos filmes de α -C:H. Ondas de deformações senoidal.



Figura 4.2. Espalhamento de um centro de deformação.

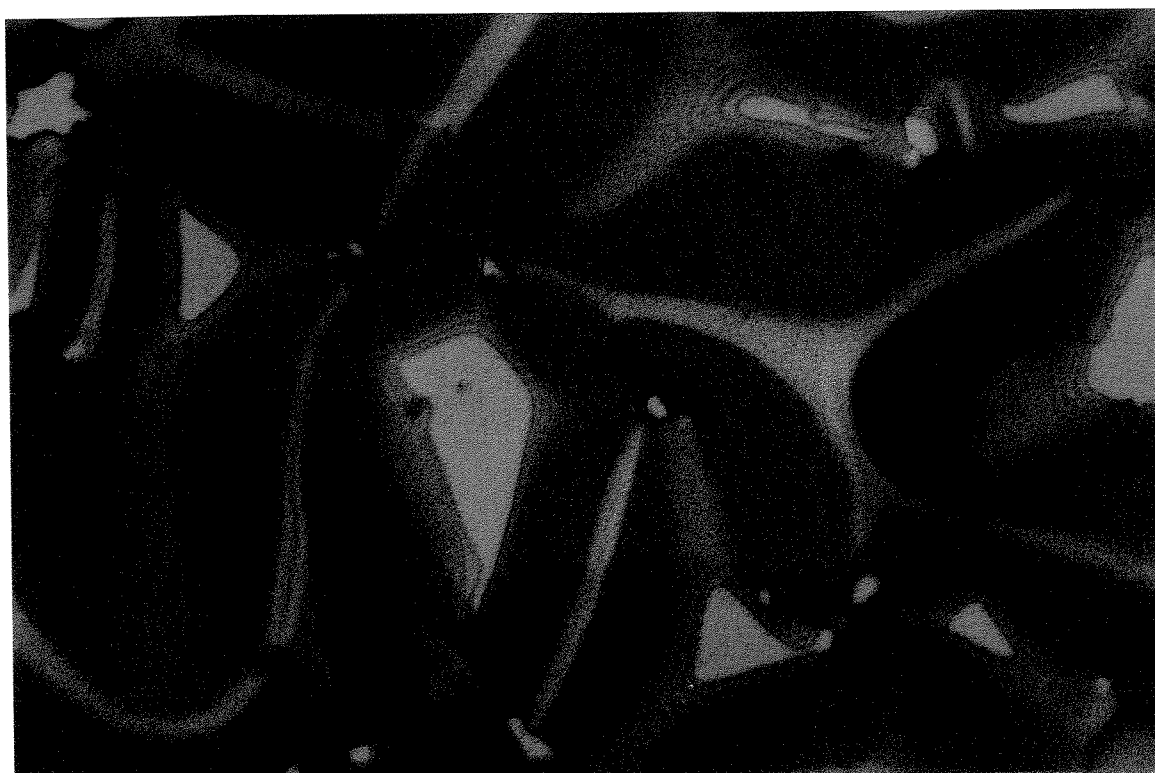


Figura 4.3. Total desprendimento dos filmes de α -C:H.



Figura 4.4. Quebra dos filmes de α -C:H depois da deformação.

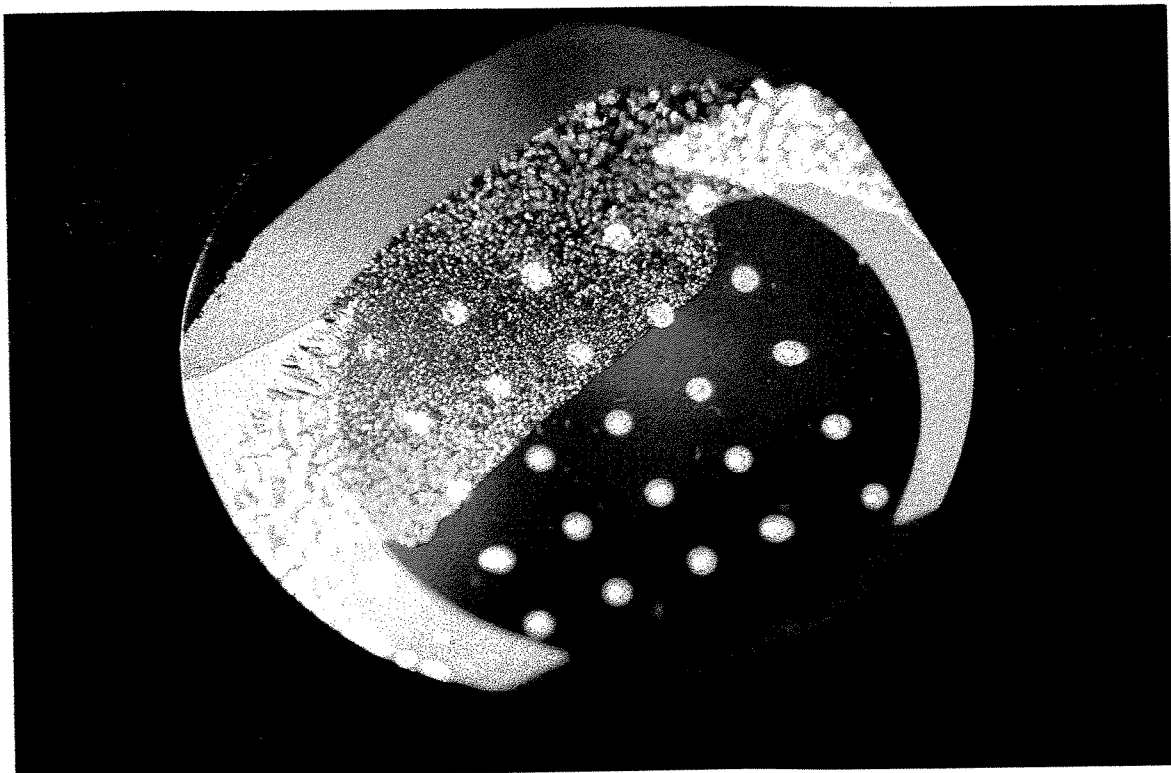


Figura 4.5. Lâmina de silício contendo as heteroestruturas metal/a-C:H/silício. Região cor-de-rosa: desprendimento do filme em virtude do “stress”. Região verde: o filme não se desprendeu.

4.2 Características Elétricas das Heteroestruturas α -C:H

Os filmes de α -C:H utilizados na fabricação das heteroestruturas In/ α -C:H/silício foram crescidos a partir do metano (CH_4) em 75 mTorr com um fluxo de 70 sccm. Após a deposição, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico a 350°C por 1 h, em um ambiente de argônio. A espessura dos filmes é de aproximadamente 1300 Å com um índice de refração de 1,83 em $\lambda = 6328 \text{ Å}$ (medido por elipsometria). A taxa de deposição está em torno de 45 Å/min.

As Figs.4.7(a), (b) e (c) mostram as curvas características $I \times V$ das heteroestruturas In/ α -C:H/silício fabricadas. Podemos observar destas curvas características $I \times V$ que as heteroestruturas têm propriedades retificadoras, comportando-se desta forma como um diodo de heterojunção ou diodo MIS (metal/isolador/semicondutor).

Para interpretarmos as curvas características $I \times V$ dos diodos devemos explicar o funcionamento da heterojunção α -C:H/silício. Na Fig.4.7 (a), podemos observar que o aumento da corrente com a tensão não é simétrico e têm uma direção preferencial quando o filme de α -C:H é polarizado positivamente em relação ao substrato do silício tipo-n (aterrado). O diodo começa a conduzir para uma tensão de aproximadamente 0,3 V, e nesta condição de operação, o diodo está polarizado diretamente. A tensão de ruptura reversa ocorre em torno de - 30 V.

Quando o diodo é polarizado diretamente, a injeção de portadores majoritários (elétrons) através do filme de α -C:H é o mecanismo predominante de condução nos diodos. Os elétrons do silício tipo-n tem que vencer a barreira de potencial α -C:H/silício para serem injetados no filme de α -C:H, que se comporta como uma camada não dopada e altamente resistiva. Para alta taxa de injeção de elétrons, a corrente direta do diodo é limitada pela resistividade de corpo dos filmes de α -C:H, como mostra a Fig.4.7(b). Da região linear da curva característica $I \times V$ estimamos a resistividade dos filmes de α -C:H da ordem de $10^7 - 10^8 \Omega\text{cm}$.

Na condição de operação reversa do diodo, o filme de α -C:H é polarizado negativamente em relação ao substrato do silício tipo-n (aterrado), e praticamente toda a tensão reversa é aplicada sobre o filme. Desta forma, com o aumento da tensão

reversa, a ruptura ocorre quando começa o mecanismo de multiplicação por avalanche nos filmes de α -C:H. Isto pode ser visto claramente na curva $I \times V$ da Fig.4.7(c), pois a corrente de avalanche reversa não é limitada pela resistividade dos filmes, da mesma maneira que a corrente direta. A intensidade do campo de ruptura reversa é aproximadamente 10^6 MV cm^{-1} .

O comportamento das características $I \times V$ dos diodos para três temperaturas diferentes; 30°C , 55°C e 95°C é mostrado na Fig. 4.8. Podemos notar que para altas temperaturas há um aumento tanto da corrente direta como da reversa. Neste caso, a barreira de potencial da heterojunção α -C:H/silício diminui e o transporte de carga ocorre por mecanismos térmico.

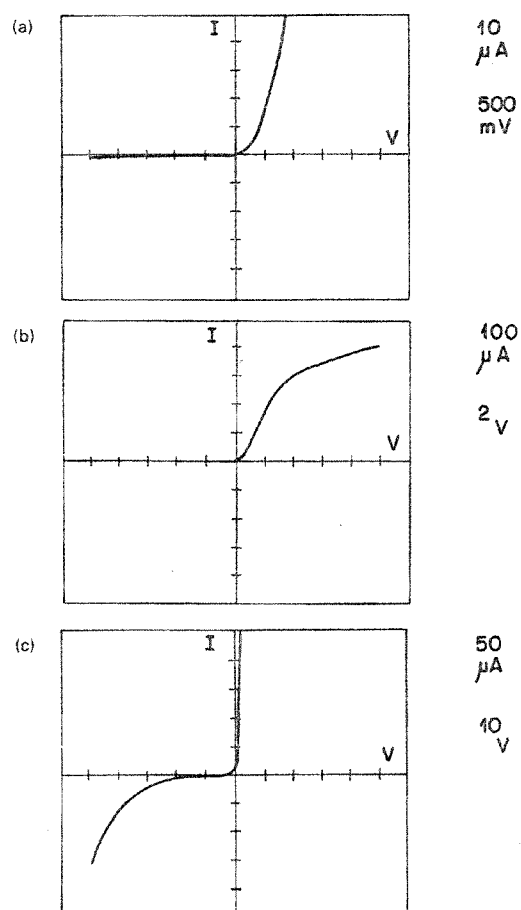


Figura 4.7. Características $I \times V$ dos diodos de heterojunção In/ α -C:H/silício. (a) polarização direta, (b) polarização direta exibindo a limitação da corrente pela resistividade dos filmes, (c) polarização reversa.

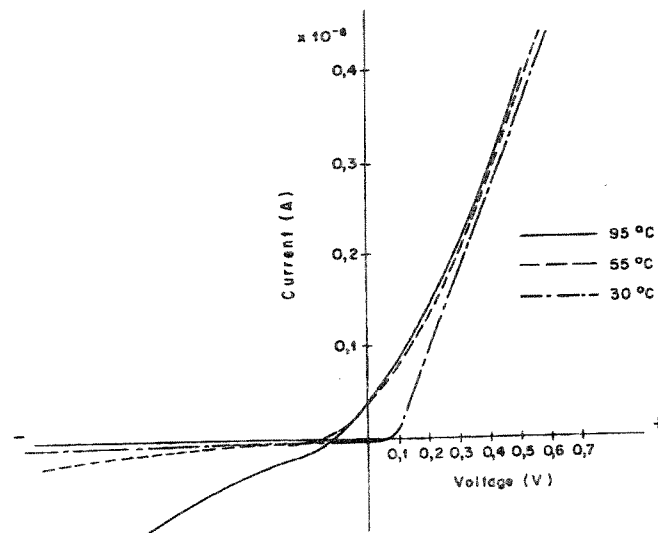


Figura 4.8. Curvas características $I \times V$ dos diodos em função da temperatura.

As características $C \times V$ das heteroestruturas In/ α -C:H/silício em função da frequência são apresentadas na Fig.4.9. Para a frequência de 1 kHz (Fig.4.9 curva-a), e o intervalo de polarização de 9 V a -8 V, as regiões de acumulação (polarização direta) e depleção podem ser claramente identificadas.

Na região de acumulação, a capacitância das heteroestruturas In/ α -C:H/silício é constante, não existindo efeitos de dispersão da frequência, e as heteroestruturas tem um comportamento semelhante à estruturas MIS (metal/isolador/semicondutor), porque os filmes de α -C:H não são dopados e comportam-se tal como um isolador. A característica $C \times V$ exibe um grande deslocamento da tensão de banda plana, indicando a presença de carga espacial nos filmes de α -C:H e na interface (α -C:H/silício).

Quando a região de depleção é formada, o silício começa a ser depletado e surge uma capacitância de depleção C_d em série com a capacitância C_i do filme de

α -C:H. Sendo assim, a capacitância total da combinação em série dos capacitores pode ser escrita como $C_i C_d / (C_i + C_d)$. Com o aumento da polarização reversa, a largura da camada de depleção no silício aumenta e C_d diminui, portanto, a capacitância total na região de depleção também diminui. Podemos observar na Fig.4.9 (curva-a), que capacitância de depleção diminui até alcançar a depleção profunda, ou seja, não há a formação da camada de inversão (portadores minoritários-lacunas) na superfície do silício.

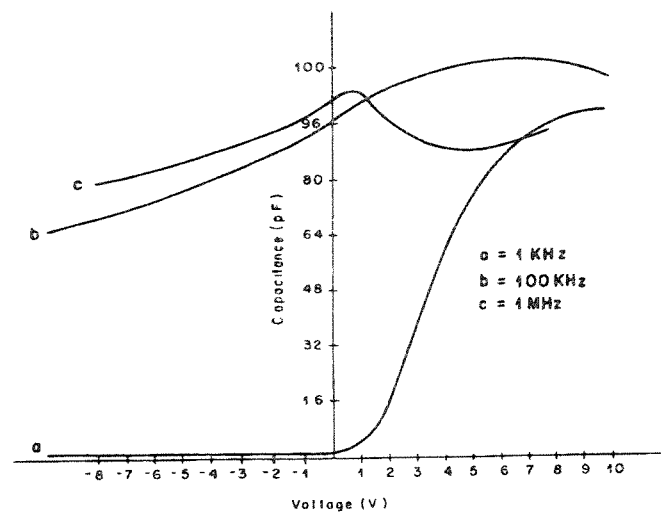


Figura 4.9. Características C x V das heteroestruturas In/a-C:H/silício.

Para as frequências de 100 kHz e 1 MHz, são pequenas as variações da capacitância em função da polarização, como mostra a Fig.4.9 (curvas-b e c). A dependência com a frequência das características C x V das heteroestruturas podem ser explicadas pela presença de cargas armadilhadas na interface entre o filme de α -C:H e o silício. Para altas frequências (100 kHz e 1 MHz), as cargas armadilhadas na interface não podem seguir o sinal a.c, e por esta razão o efeito destas cargas sobre a capacitância das heteroestruturas torna-se desprezível. Para as frequências de 100 kHz e 1MHz, a capacitância das heteroestruturas tende a atingir um valor próximo da

capacitância de acumulação, em virtude do acúmulo de cargas na interface, cuja a causa mais provável é a polarização interfacial ou de carga espacial [9,10].

Há uma significativa dispersão em frequência da capacitância na região de acumulação das heteroestruturas In/ α -C:H/silício, para as frequências de 100 kHz e 1MHz. Esta dispersão da frequência na acumulação para as heteroestruturas, pode ser atribuída a dispersão em frequência da constante dielétrica, que é típica para os filmes de α -C:H [9,11].

Os filmes de α -C:H utilizados na fabricação das heteroestruturas In/ α -C:H/silício estudadas até o momento, foram obtidos a partir do gás metano (CH_4). Optamos então por adicionar uma pequena porcentagem do gás tetrafluoreto de carbono (CF_4) ao metano, durante o processo de deposição dos filmes de α -C:H. De antemão já tínhamos conhecimento, de dados existentes na literatura, que o flúor pode ter um efeito pronunciado sobre a nucleação e na taxa de crescimento dos filmes [12]. Entretanto, não há na literatura nenhuma referência com relação a obtenção de filmes de α -C:H, utilizando a mistura gasosa CH_4/CF_4 , para a fabricação de heteroestruturas metal/ α -C:H/silício.

Os filmes de α -C:H obtidos a partir do CH_4 e da mistura gasosa CH_4/CF_4 , foram depositados nas mesmas condições de processo (temperatura, pressão e potência de RF), com o objetivo de comparar as características elétricas das heteroestruturas Al/ α -C:H/silício fabricadas com os dois filmes.

Para os filmes obtidos a partir do CH_4 usamos um fluxo de 70 sccm e para os filmes obtidos da mistura CH_4/CF_4 , usamos um fluxo de 70 sccm de CH_4 e 10 sccm de CF_4 . A pressão foi mantida constante em 75 mTorr para um tempo de deposição de 8 min. A espessura dos filmes é de aproximadamente 200 Å e após a deposição os filmes foram submetidos a um tratamento térmico a 250 °C por 5 h, a uma pressão de 200 mTorr em atmosfera de argônio.

As curvas características $I \times V$ das heteroestruturas Al/ α -C:H/silício são mostradas nas Figs.4.10(a) e (b). Claramente podemos identificar uma dependência direcional das propriedades elétricas, ou seja, o aumento da corrente com a tensão não é simétrico e tem uma direção preferencial quando o filme de α -C:H é polarizado positivamente em relação ao substrato do silício tipo-n (aterrado), e as

heteroestruturas se comportam como um diodo de heterojunção. Este comportamento é válido tanto para os filmes obtidos do CH_4 e da mistura CH_4/CF_4 .

Na Fig.4.10(a) (usou-se somente o gás CH_4), o diodo começa a conduzir para uma tensão em torno de 0,6 V e a tensão de ruptura reversa é de aproximadamente - 5,6 V. Na Fig.4.10(b) (usou-se a mistura CH_4/CF_4), o diodo também conduz em 0,6 V mas a tensão de ruptura reversa diminuiu para um valor de aproximadamente - 2,8 V.

Quando os diodos são polarizados diretamente os elétrons no silício tipo-n são injetados através dos filmes de $\alpha\text{-C:H}$, que se comportam como uma camada não dopada e altamente resistiva. A corrente direta é limitada pela resistividade de corpo dos filmes quando há uma alta taxa de injeção de elétrons. Da região linear das curvas $I \times V$, estimamos a resistividade dos filmes de $\alpha\text{-C:H}$ entre os valores de 10^{10} e $10^{12} \Omega\text{cm}$.

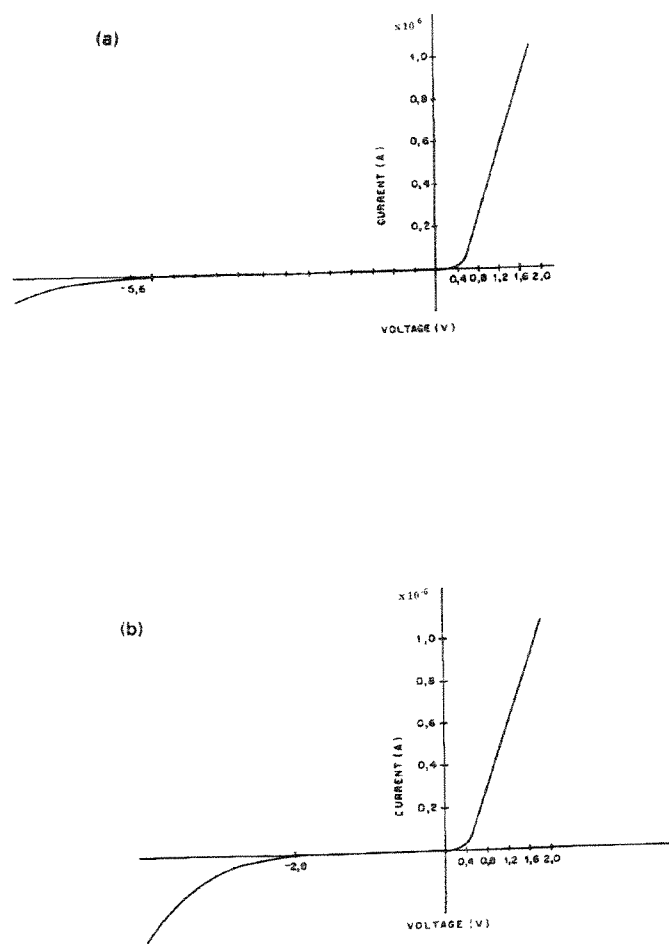


Figura 4.10. Características $I \times V$ dos diodos de heterojunção Al/ $\alpha\text{-C:H}$ /silício: (a) o CH_4 foi usado como gás fonte, (b) a mistura CH_4/CF_4 foi usada como gás fonte.

A ruptura reversa ocorre através do mecanismo de multiplicação por avalanche nos filmes de α -C:H, pois na polarização reversa, o filme é depletado de portadores de carga e praticamente toda tensão reversa é aplicada sobre o filme. A diferença observada na tensão de ruptura reversa para os filmes obtidos a partir do CH_4 (-5,6 V) e para os filmes obtidos da mistura CH_4/CF_4 (-2,8 V), pode ser atribuída a diminuição na altura da barreira de potencial entre os filmes de α -C:H e o silício e também a diferenças morfológicas entre os dois filmes, quando o CF_4 é usado.

Em altas temperaturas (Figs.4.11(a) e (b)), há um aumento tanto na corrente direta e reversa dos diodos. O transporte de carga ocorre por mecanismos térmico, em virtude da diminuição da altura da barreira de potencial entre o filme de α -C:H (obtido do CH_4 e da mistura CH_4/CF_4) e o silício.

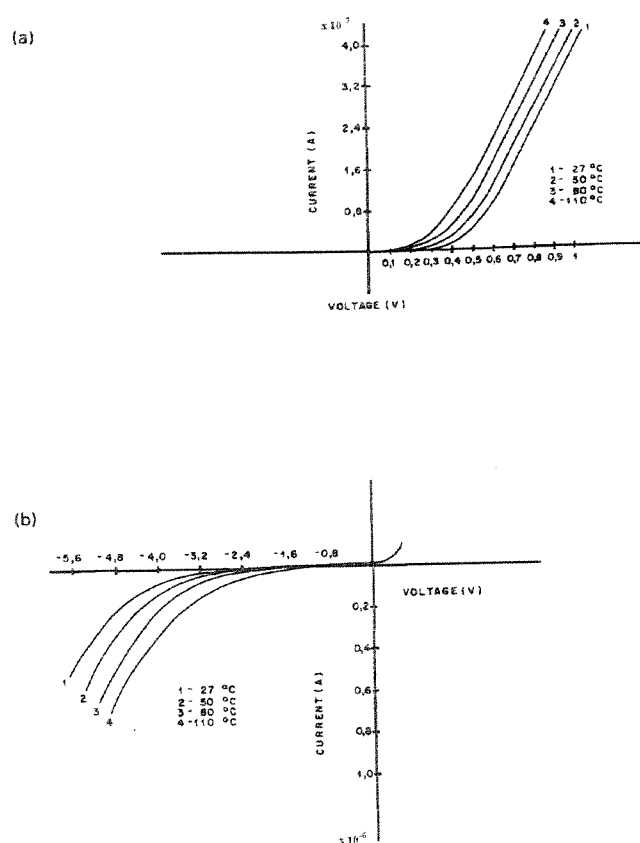


Figura 4.11. Características $I \times V$ dos diodos Al/ α -C:H/silício em função da temperatura. (a) polarização direta, (b) polarização reversa.

A corrente para ambos os diodos segue a lei de Arrhenius, como mostram as Figs.4.12(a) e (b). A energia de ativação para os filmes de α -C:H, obtidos do CH_4 e da mistura CH_4/CF_4 , é de 0,66 eV, quando os diodos são polarizados diretamente. Quando o diodo é polarizado reversamente, e o filme de α -C:H foi obtido a partir da mistura CH_4/CF_4 , a energia de ativação é de 1,42 eV.

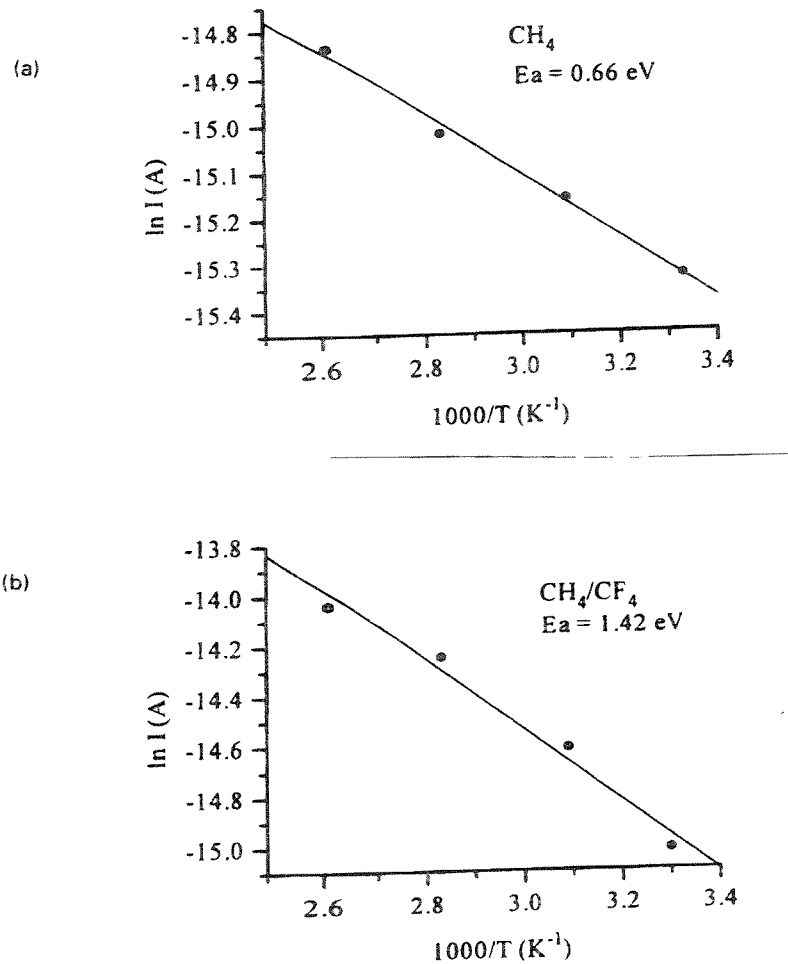


Figura 4.12. A relação entre a corrente e o recíproco da temperatura. (a) polarização direta, (b) polarização reversa.

As características $C \times V$ das heteroestruturas Al/ a -C:H/silício fabricadas, são mostradas nas Figs.4.13(a) e (b), onde os filmes de a -C:H foram obtidos a partir do CH_4 e da mistura CH_4/CF_4 . As curvas $C \times V$ foram levantadas para as frequências de 1 kHz, 100 kHz e 1 Mhz.

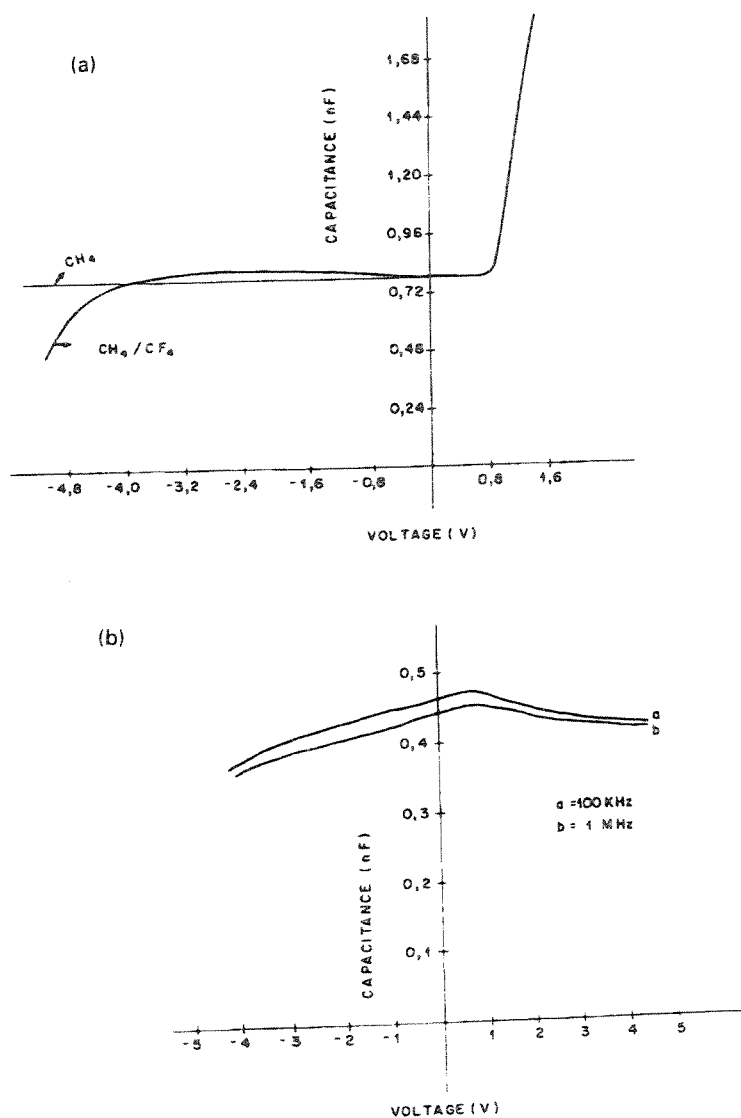


Figura 4.13. Características $C \times V$ das heteroestruturas Al/ a -C:H/silício em função da frequência. (a) em 1 kHz, (b) em 100 kHz e 1MHz.

Na frequência de 1 kHz (Fig.4.13(a)) para a polarização direta ($V > 1V$), a capacitância cresce abruptamente em função da polarização, como consequência do tunelamento de portadores de carga (elétrons) através do filme de α -C:H. Este mecanismo é observado tanto para os filmes obtidos do CH_4 como da mistura CH_4/CF_4 .

Na polarização reversa, a capacitância das heteroestruturas é mantida constante para os filmes obtidos do CH_4 . Isto significa que há uma camada de inversão na superfície do silício em decorrência ao acúmulo de portadores minoritários (lacunas). Entretanto, quando os filmes são obtidos da mistura CH_4/CF_4 , a capacitância é mantida constante até a polarização reversa de - 3,2 V. Depois de - 3,2 V, a capacitância começa a diminuir com o aumento da polarização reversa (Fig.4.13(a)) e podemos explicar este efeito da seguinte maneira. Com o aumento da tensão de polarização reversa, há uma diminuição na largura da barreira de potencial da heterojunção α -C:H/silício, proporcionando um aumento da probabilidade de tunelamento das lacunas através do filme de α -C:H. Como consequência do tunelamento das lacunas, não há a formação da camada de inversão (lacunas) na superfície do silício, fazendo com que ocorra o estado de depleção profunda.

Variações na capacitância das heteroestruturas Al/ α -C:H/silício com a tensão de polarização não foram reveladas para as frequências de 100 kHz e 1MHz (Fig.4.13(b)). A fraca dependência da capacitância com a tensão de polarização pode ser atribuída a alta densidade de estados de interface da heterojunção α -C:H/silício [9,13,14].

4.3 Conclusão Final

Este trabalho teve por objetivo a obtenção de filmes de carbono amorfo hidrogenado (α -C:H) visando a fabricação das heteroestruturas metal/ α -C:H/silício. Os filmes foram obtidos utilizando a técnica de deposição química a partir da fase de vapor assistida por plasma de RF (RF-PECVD), usando como fonte do gás o metano (CH_4) e a mistura metano/tetrafluoreto de carbono (CH_4/CF_4).

Verificamos que as heteroestruturas sem comportam como um diodo de heterojunção ou diodo MIS (metal/isolador/semicondutor) e que a adição de CF_4 ao CH_4 no processo de deposição provoca uma diminuição significativa na tensão de ruptura dos diodos.

O problema do “stress” nos filmes de α -C:H foi resolvido submetendo as amostras a um tratamento térmico dentro do próprio reator de plasma após o processo de deposição e viabilizando dessa forma a aplicação dos filmes para a fabricação de dispositivos eletrônicos e ópticos.

Para a continuidade e perspectivas futuras desse trabalho um esforço muito maior deve ser feito no sentido de alcançarmos uma melhor compreensão da natureza dos filmes de α -C:H, pois como foi dito anteriormente, a ciência e a tecnologia com relação ao crescimento e as aplicações dos filmes ainda estão na infância se comparadas com a tecnologia do silício e do arseneto de gálio.

O processo de deposição dos filmes de α -C:H por plasma é muito complexo pois envolve conceitos de física atômica, física do plasma e química. Estudos devem ser realizados com o objetivo de entender melhor os mecanismos físico-químicos na superfície de crescimento dos filmes, como por exemplo, adsorção de radicais, nucleação e reações químicas na superfície envolvendo as espécies adsorvidas ou átomos. Com relação ao plasma devem ser estudados principalmente os mecanismos de colisões eletrônicas que resultam na excitação, ionização e dissociação do gás fonte (hidrocarbonetos).

As propriedades físico-químicas dos filmes de α -C:H podem ser influenciadas adicionando aos hidrocarbonetos gases como o oxigênio, argônio, hidrogênio, nitrogênio e os halogênios (CF_4), durante o processo de deposição. Por exemplo, o hidrogênio em algumas situações é importante porque ele passiva as ligações

insaturadas da estrutura amorfa. Em contrapartida, o excesso de hidrogênio pode interferir no processo de dopagem e no “stress” compressivo intrínseco dos filmes. Mas devemos ressaltar que há a necessidade de um melhor entendimento, pois muito desses gases, como por exemplo o CF_4 , provoca efeitos desconhecidos sobre as propriedades dos filmes.

A realização de um bom agente dopante tipo-n seria de maior importância para o futuro das aplicações dos filmes de $\alpha\text{-C:H}$ na eletrônica. Da tabela periódica, o nitrogênio é o elemento de grande potencialidade, mas os resultados ainda não foram bem sucedidos, pois o nitrogênio dissolve facilmente nos filmes mas não é eletricamente ativo. O gás amônia pode ser uma opção alternativa ao uso do gás nitrogênio na dopagem dos filmes de $\alpha\text{-C:H}$.

Por causa da grande potencialidade das aplicações dos filmes de $\alpha\text{-C:H}$ na eletrônica, as características elétricas, particularmente as propriedades dielétricas e interfaciais, devem ser estudadas mais extensivamente.

Referências

- [1] M. Oring, The Materials Science of Thin Films, Academic Press, Inc, pp. 413 - 431 (1992).
- [2] T. Hsiao-chu, D. B. Bogy, J. Vac. Sci. Technol., **A5**(6), 328 (1987).
- [3] J. Seth, R. Padiyath, S. V. Babu, J. Vac. Sci. Technol., **A10**(2), 284 (1992).
- [4] K. Enke, H. Dimigen, H. Hubsch, Appl. Phys. Lett., **36**, 291 (1980).
- [5] P. G. Turner, R. P. Howsen, C. A. Bishop, Inst. Phys. Conf. Ser., **54**, 229 (1984).
- [6] D. Nir, Thin Solid Films, **112**, 41 (1984).
- [7] D. I. Jones, A. D. Stewart, Philos. Mag., **B46**, 423 (1982).
- [8] B. Dischler, A. Bubenzer, P. Koidl, Solid State Commun., **48**, 105 (1983).
- [9] K. K. Chan, G. A. J. Amaratunga, S. P. Wong, V. S. Veerasamy, Solid-State Electronics, **36**, 345 (1993).
- [10] J. C. Anderson, Dielectrics, Chapman & Hall, London (1964).
- [11] A. A. Khan, J. A. Woollan, Y. Chung, Solid-State Electron., **28**, 385 (1983).
- [12] J. C. Angus, Thin Solid Films, **216**, 126 (1992).
- [13] V. I. Polyakov, P.I. Perov, M. G. Ermakov, O. N. Ermakova, V. M. Elinson, V. V. Sleptsov, Thin Solid Films, **212**, 226 (1992).

Apêndice



An MIS diode employing *a*-C:H film as the insulator

Marco A R Alves^a, Edmundo S Braga^a, Jaime Frejlich^b and Lucila Cescato^b, ^aLaboratório de Plasma—FEE;

^bLaboratório de Óptica—IFGW, UNICAMP, 13083-970-Campinas-SP-Brazil

received 11 April 1995

Introduction

The interest in amorphous hydrogenated carbon (*a*-C:H) films has increased in recent years due to their optical, mechanical and chemical properties. Their hardness and chemical neutrality make *a*-C:H films suitable materials for coating of machine tools and metallic surfaces to reduce mechanical wear and to improve weather resistance. Smooth and uniform films can be deposited over large areas in a great variety of substrates such as Si, Ge, quartz, glass, etc. Such films exhibit a high refractive index and are transparent in the near IR part of spectrum¹⁻⁴ and for these reasons, they have promising applications for optical protective films and anti-reflection coatings. Allied to the above referred properties, the *a*-C:H films also exhibit high resistivity, resulting in an interesting material for high power, high temperature MIS devices applications.

a-C:H films with high electrical resistivity are generally obtained by ion-beam methods, plasma deposition from hydrocarbon gases and by sputtering⁵⁻⁷. In such methods the particle energy is up to 100 eV. Carbon films prepared by lower energy methods such as thermal evaporation present high conductivity.

Film deposition and diode fabrication

The films of *a*-C:H were deposited on (100) surface of *n*-silicon wafers (from Wacker Co) of resistivity of 12–22 Ω cm and on fused quartz substrates using a RF generator of 13.56 MHz coupled capacitively to the bottom electrode of a home made plasma chamber through a matching network at room temperature. The source gas was CH₄ at 75 mTorr with a flow of 70 sccm and using a two-stage rotary pump. The dc self bias measured in the electrode was in the range –50 to –200 V and the deposition time was 30 min. After deposition, the films were submitted to a thermal treatment at 350°C for 1 h in Ar atmosphere before their remotion from the plasma chamber to prevent the stress relief formation. The deposition rate was approximately 45 Å/min.

The film thickness with these deposition parameters was 1300 Å and the refractive index was 1.83 at $\lambda = 6328$ (measured by ellipsometric techniques) and the transmittance in the visible and IR part of the spectrum was about 80%, measured by FTIR, Perkin Elmers, 1600, operating at band 4000–400 cm⁻¹.

The diodes were fabricated by thermal evaporation of an indium metallic film of thickness 1000 Å over *a*-C:H films at a pressure of 10⁻⁶ Torr. The indium contacts were performed using a conventional mask lithographic process and the diameter of the contacts was 1 mm. The back contact in silicon was done

with silver paint and a large area was employed to achieve a good ohmic contact.

The $I \times V$ characteristics were obtained using a curve tracer Tektronix Inc 576. The thermal dependence of $I \times V$ characteristics was measured by connecting a tungsten probe to the In dot and by applying dc voltages to the indium contact with the silicon earthed. The diode was placed on a hot plate in contact with the back of the silicon substrate and the temperature was maintained constant during the experiment. We use a Keithley electrometer model 610 C to measure the current and a XY HP 7035 B.

The $C \times V$ characteristics were measured using a Boonton Electronics 72B 1 MHz and a LCR meter HP 4332A operating at 1 kHz and 100 kHz.

Results and discussion

Figures 1(a), (b) and (c) show the characteristic $I \times V$ curves of the diodes (with the *n*-type Si grounded). The threshold voltage for direct condition is 0.3 V and the breakdown reverse voltage occurs at about –30 V (Figure 1(c)). Over the threshold voltage of 0.3 V the current increase, not symmetrically, having a preferential forward direction with *a*-C:H biased positively with respect to the Si. From the linear region of the forward $I \times V$ curve, we estimated the resistivity of the films *a*-C:H that results in values between 10×10^7 and 10×10^8 Ω cm (Figure 1(a)).

When the diode is direct polarized, electrons are injected through the *a*-C:H film, which behaves like an undoped high resistivity layer. The direct current is then limited by the bulk resistivity of the films (Figure 1(b)). By the other side, under reverse polarization the total voltage drop is applied through the film that behaves as the depletion layer and only leakage current flows. The reverse current is not limited by the same mechanism as the forward current and a reverse breakdown occurs at about –30 V and the charge transport occurs by avalanche (Figure 1(c)).

At higher temperatures (Figure 2) both the forward and the reverse current levels increase. In this case, the potential barrier height between the *a*-C:H films and silicon decreases and the charge transport occurs by thermal mechanisms.

Figure 3 shows the $C-V$ data of the *a*-C:H diodes. The frequencies data (1 kHz, 100 kHz and 1 MHz) are shown here. The characteristic does not show signs of hysteresis, which indicates that the thermal treatment at 350°C for 1 h in Ar atmosphere reduces significantly the number of states and defects created

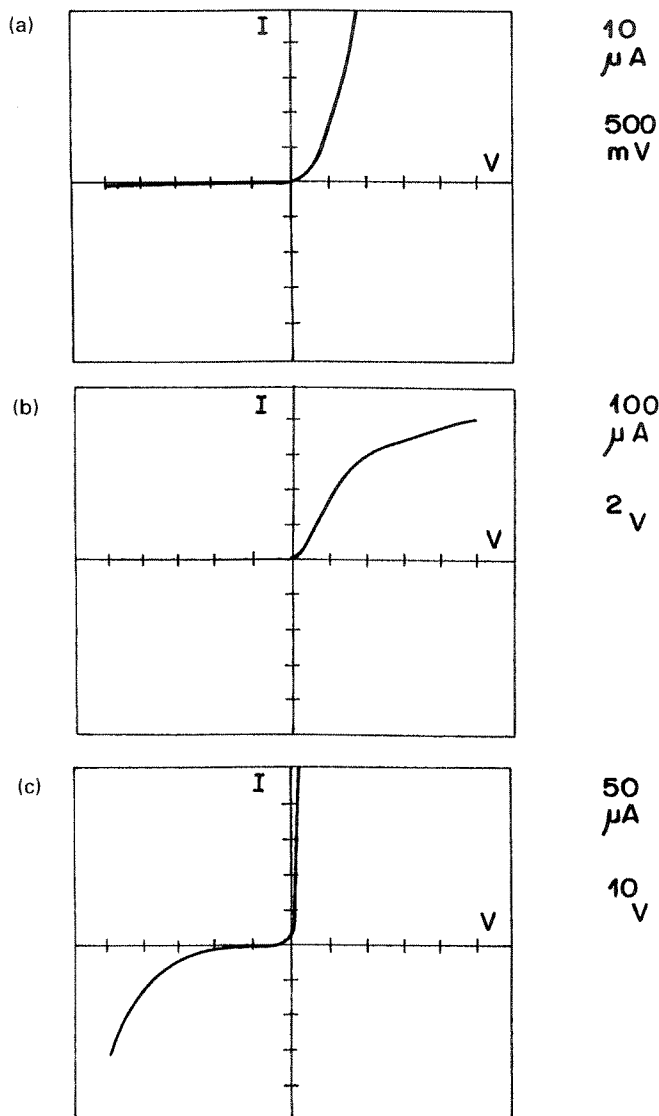


Figure 1. I - V characteristics curves of the diodes described in the text, directly obtained from a Tektronics curve tracer: (a) forward polarized, (b) reverse polarized and (c) forward polarized exhibiting the limitation of the direct current by the bulk resistivity of the film.

probably during the deposition process by ion impact in a plasma chamber in a silicon substrate.

The shift of flatband voltage indicates the presence of space-charge in the films and at the interface. At 1 kHz frequency, the depletion and accumulation region are well defined. The frequency dependence of the $C \times V$ characteristics can be explained by the presence of the interface trapped charge between a -C:H and silicon interface. In the accumulation region (1 kHz, Figure 3—curve a) the capacitance is constant and the diodes look like a MIS structure because the a -C:H films are undoped and play the role of an insulator. If we used an assumption of a parallel plate capacitor, we could stimulate the value of the relative permittivity (1.9) of the film a -C:H. However, the value of the relative permittivity arises owing to errors in film thickness and metal area measurements.

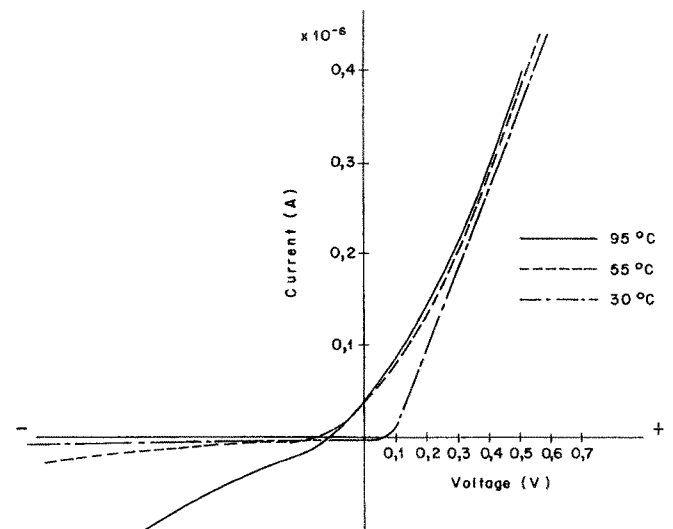


Figure 2. $I \times V$ for three temperatures: 30°C ----; 55°C 95°C ——. All the curves done with the n -type Si substrate grounded.

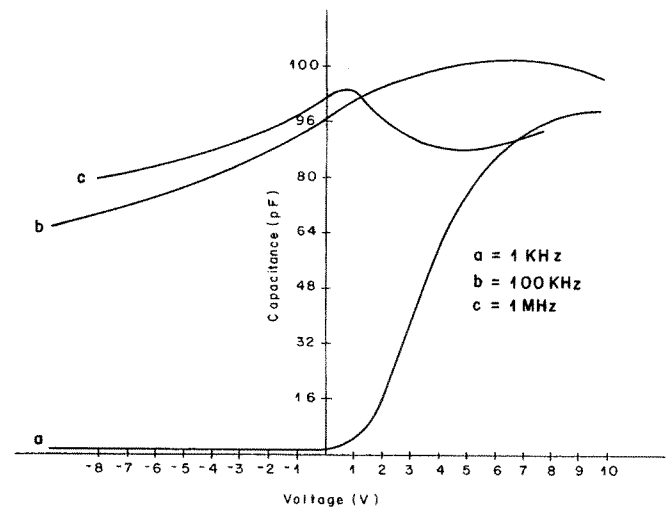


Figure 3. C - V characteristics for 1 kHz (curve a), 100 kHz (curve b) and 1 MHz (curve c).

In the depletion region, the capacitance decreases and the silicon begins to deplete and the overall capacitance is reduced owing to the lower depletion capacitance. As the reverse bias increases, the depletion within the silicon widens and the depletion capacitance decreases. Deep depletion in the silicon is observed but inversion does not occur. At frequencies 100 kHz and 1 MHz, the interface-trapped charge cannot follow the ac signal and the effect of these charges on the In- a -C:H-Si capacitances becomes negligible. The capacitance increases at accumulation (Figure 3, curves b and c) and it was not possible to measure the capacitance variation with reverse-biased voltage⁸⁻¹¹. All the measurements were carried out in the dark, because the a -C:H films show a high susceptibility to illumination.

An a -C:H-Si heterojunction was constructed. The $I \times V$ characteristic dependence, temperature biased, and $C \times V$ frequency biased have been studied. a -C:H films were obtained by

RF PECVD deposition on to silicon substrates. The measured resistivity was situated between 10^7 and $10^8 \Omega \text{ cm}$. Such films may represent an interesting alternative for high insulating layers for MIS devices because they are chemical and wear resistant and the deposition process is very simple. In special applications they may substitute the conventional SiO_2 films. On the other hand such films have a refractive index higher than other insulating films and may be plasma etched allowing the formation of high relief modulations that are interesting to produce optical selective coatings.

Acknowledgements

The authors acknowledge the technicians José Godoy Filho, Alexandra Siqueira, João Petrúcio Medeiros da Silva e Aparecida do Carmo da Silva Almeida and financial support of FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos).

References

- ¹ L Holland and S M Ojha, *Thin Solid Films*, **38**, L17–L19 (1976).
- ² L Holland and S M Ojha, *Thin Solid Films*, **58**, 107–116 (1979).
- ³ L Holland, *J Vac Sci Technol*, **14**, 5–15 (1977).
- ⁴ J Seth, M I Chaudry and S U Babu, *J Vac Sci Technol*, **A10(5)**, 3125 (1992).
- ⁵ A Bubenzer, B Dischler, G Brandt and P Koidl, *J Appl Phys*, **54**, 4590 (1983).
- ⁶ J C Angus, P Koidl and S Domitz, In *Plasma Deposited Thin Films*, J Mort and F Jansen (Eds) Chemical Rubber, Boca Raton, FL (1986).
- ⁷ H Tsai and D B Bogy, *J Vac Sci Technol*, **A5**, 3287 (1987).
- ⁸ G Amaratunga, W Milne and A Putnis, *IEEE Electron Device Letters*, **11(1)**, 33, (1990).
- ⁹ G S Gildenblat, S A Grot, C R Wornski, A R Badzian, T Badzian and R Messier, *Appl Phys Lett*, **53(7)**, 586, (1988).
- ¹⁰ S Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley, New York, (1985).
- ¹¹ E H Nicollian and E R Brews, *MOS Physics and Technology*. John Wiley, New York, (1982).



Electrical characteristics of Al/a-C:H/n-Si diodes using CH₄ and CH₄/CF₄ as the gas source

M A R Alves,* E S Braga,* J Frejlich,† L Cescato,† *Laboratório de Plasma - FEE, UNICAMP, 13081-970 Campinas SP, Brazil, †Laboratório de Óptica - IFGW, UNICAMP, 13081-970 Campinas SP, Brazil

accepted 15 September 1995

MIS diodes using as insulator a-C:H films, deposited by PECVD at room temperature with CH₄ and CH₄/CF₄ as gas source were electrically characterized. The film thickness of the a-C:H obtained from CH₄/CF₄ gas mixture is limited by high intrinsic compressive stress. The I vs V and C vs V diode curves show that films behave as undoped high resistivity layers; their typical resistivities are between 10^{10} – 10^{12} Ω CM and the films also show the presence of slow and deep states. The MIS diodes fabricated using a CH₄/CF₄ gas mixture source exhibited a significant change in the reverse breakdown voltage.

Introduction

The interest in a-C:H films has increased in recent years because of their optical, mechanical and chemical properties. Their hardness and chemical neutrality make a-C:H films a suitable material for the coating of machine tools and metallic surfaces. The films also exhibit properties like diamond, offering an interesting material for high power, high temperature MIS devices applications.^{1–6}

Experimental

The films of a-C:H were deposited on (100) surfaces of *n*-silicon wafers (from Wacker Co) of resistivity of 12–22 Ω cm using an rf generator of 13.56 MHz coupled capacitively to the bottom electrode of a home made plasma chamber through a matching network and operated at room temperature. Wafers were degreased with boiling trichloroethylene, acetone and methanol consecutively. The native oxide layer was removed by a 10 s etch in an aqueous 10% HF solution. After etching, wafers were rinsed for 30 s with de-ionised water and blown dry with N₂. Immediately afterwards, the wafers were loaded in plasma chamber. The source gas was CH₄ with a flow of 70sccm and a mixture CH₄ (70sccm)/CF₄ (10sccm) at 75mTorr and using a two-stage rotary pump. The time deposition was 8 min and the thickness of films was approximately 200 Å. The dc self bias measured to ground in the electrode was in the range – 50 V to – 150 V. After the deposition the films were submitted to a thermal treatment at 250°C for 5 h in a pressure of 200mTorr argon before their removal from the plasma chamber to prevent the stress relief formation.

The heterojunctions diode were made by thermal evaporation of an aluminium film of thickness 5000 Å over the a-C:H film at a pressure 10^{-6} Torr. The aluminium contacts were prepared

using a conventional lithographic mask process and the diameter of the contacts was 1 mm. The back contact on the silicon was silver paint and a large area was employed to achieve a good ohmic contact.

The I vs V characteristics were measured by connecting a tungsten probe to the Al dot and by applying dc voltages to the Al contact with the silicon earthed. The current was measured by a Keithley electrometer model 610 C and a XY HP 7035 B. The thermal dependence of the I vs V characteristics was measured using the same set-up with the diode placed on a hot plate in contact with the back of the silicon substrate, and the temperature was kept constant during the experiment. The C vs V characteristics were measured using a Boonton Electronics 72 B - 1 MHz and an LCR meter HP 4332 A operating at 1 kHz and 100 kHz.

Results and discussion

The film thickness of the a-C:H obtained from the CH₄/CF₄ gas mixture is limited by a high intrinsic compressive stress, that leads to the delamination of the films and this is observed visually in the deposition process.

Figure 1(a) and (b) shows the characteristic I vs V curves of the diodes (with the *n* type Si grounded). In Figure 1(a) (we use only CH₄ as gas source) the forward turn on voltage is 0.6 V and the breakdown reverse voltage occurs at about – 5.6 V. In Figure 1(b) (we use CH₄/CF₄ mixture) the forward turn on voltage is 0.6 V and the breakdown reverse voltage occurs at about – 2.8 V. Over the threshold voltage of 0.6 V, the current increases not symmetrically, having a preferential forward direction with the a-C:H biased positively with respect to the Si. From the linear region of the forward I vs V curves we estimated the resistivity of the a-C:H as between 10^{10} and 10^{12} Ω CM.

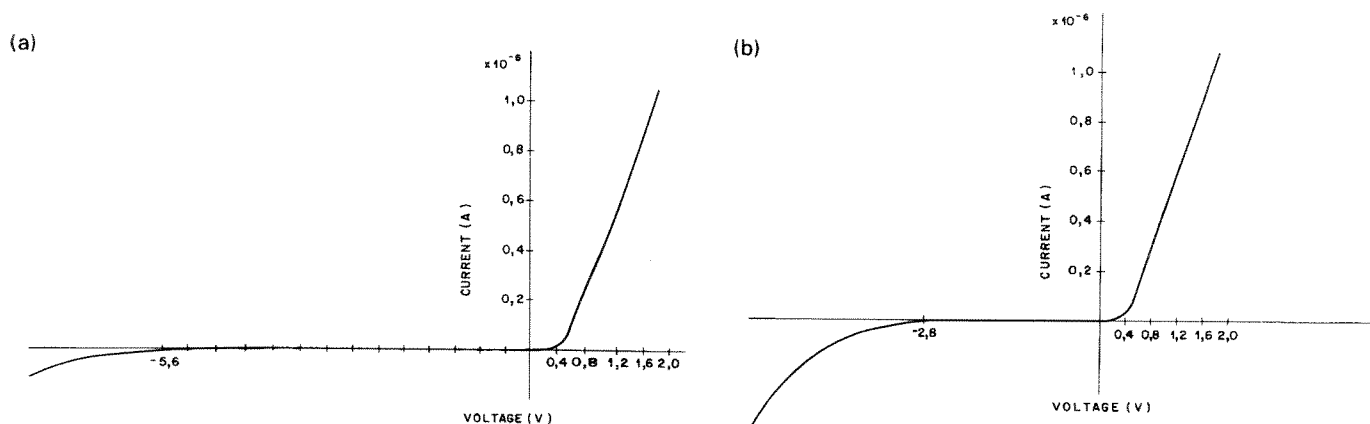


Figure 1. I - V characteristic curves of Al/a-C:H/n-Si diodes: (a) CH_4 was used as gas source and (b) CH_4/CF_4 mixture was used as gas source.

When the diodes are forward biased, electrons are injected through the a-C:H film which then behaves like an undoped high resistivity layer and the direct current is limited by the bulk resistivity of the film. On the other hand, under reverse bias, the total voltage drop is applied over the film which functions as the depletion layer and only a leakage current flows. The reverse current is not limited by the same mechanism as the forward current, and a reverse breakdown occurs by avalanche. The difference observed in the breakdown reverse voltage to films obtained from CH_4 (-5.6 V) and to films obtained from CH_4/CF_4 (-2.8 V) can be attributed to the decrease of the potential barrier height between the a-C:H films and silicon, when CF_4 is used.

At higher temperatures (Figure 2(a) and (b)) both the forward and the reverse current levels increase. In this case, the potential barrier height between the a-C:H films, obtained from CH_4 and CH_4/CF_4 , and silicon decreases and the transport occurs by thermal mechanisms. The current for both diodes follows the Arrhenius' law (Figure 3(a) and (b)). The activation energy of a-C:H is 0.66 eV (Figure 3(a)) for both diodes forward biased and that for a-C:H obtained from CH_4/CF_4 , reverse biased is 1.42 eV (Figure 3(b)).

At 1 kHz frequency (Figure 4(a)), for forward bias ($V > 1$ V)

from tunnelling across the a-C:H film, the capacitance grows abruptly as a function of bias. This mechanism is observed for both types of diode. For reverse bias the inversion region is well defined for the diodes obtained from CH_4 . For the diodes fabricated from CH_4/CF_4 gas source, the inversion capacitance is kept constant to reverse bias -3.2 V. After -3.2 V, the capacitance seems to decrease (Figure 4(a)). As the potential across the oxide increases further, the barrier height potential decreases and the probability of tunnelling increases. The surface concentration of holes is so small that it does not affect the total change within the semiconductor. This means that there is no inversion layer in the semiconductor surface and that a deep depletion state exists. Variation of capacitance with voltage is not detected at frequencies between 100 kHz and 1 MHz (Figure 4(b)). This suggests the presence of slow states and deep states which cannot charge and discharge at high frequencies within the a-C:H films.⁷

Conclusions

It was demonstrated the viability of a-C:H films deposited by RF PECVD from CH_4 and CH_4/CF_4 gas sources to fabricate MIS

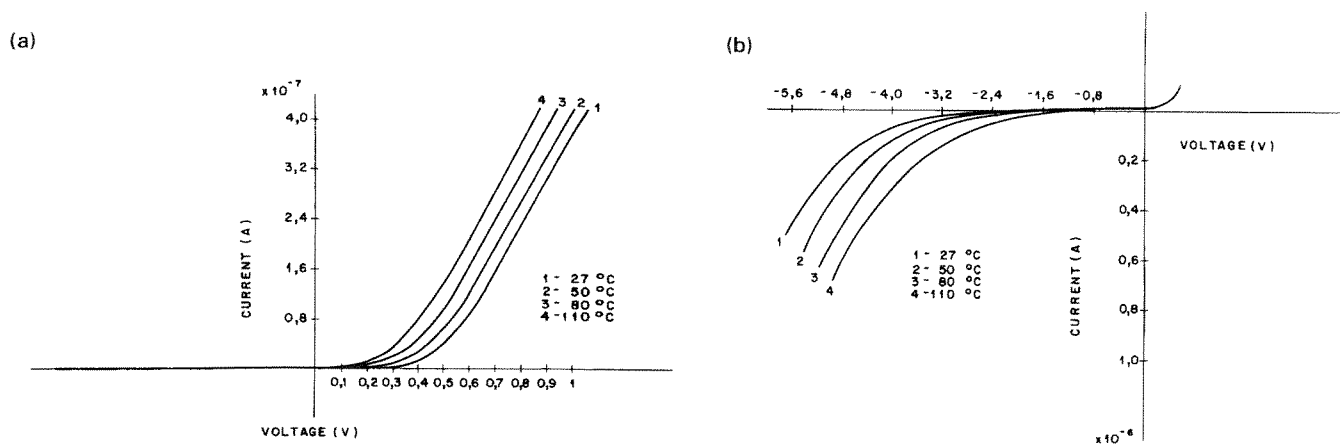


Figure 2. I - V characteristic curves of Al/a-C:H/n-Si diodes at higher temperatures: (a) forward biased (we use only CH_4 as gas source) and (b) reverse biased (we use CH_4/CF_4 mixture).

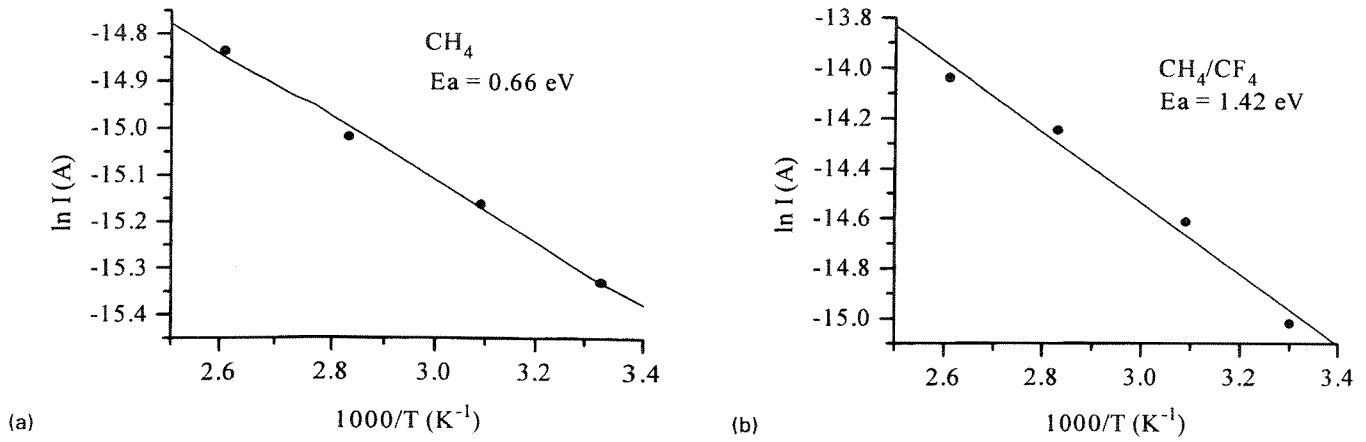


Figure 3. The relation between current and reciprocal temperature. (a) forward biased and (b) reverse biased.

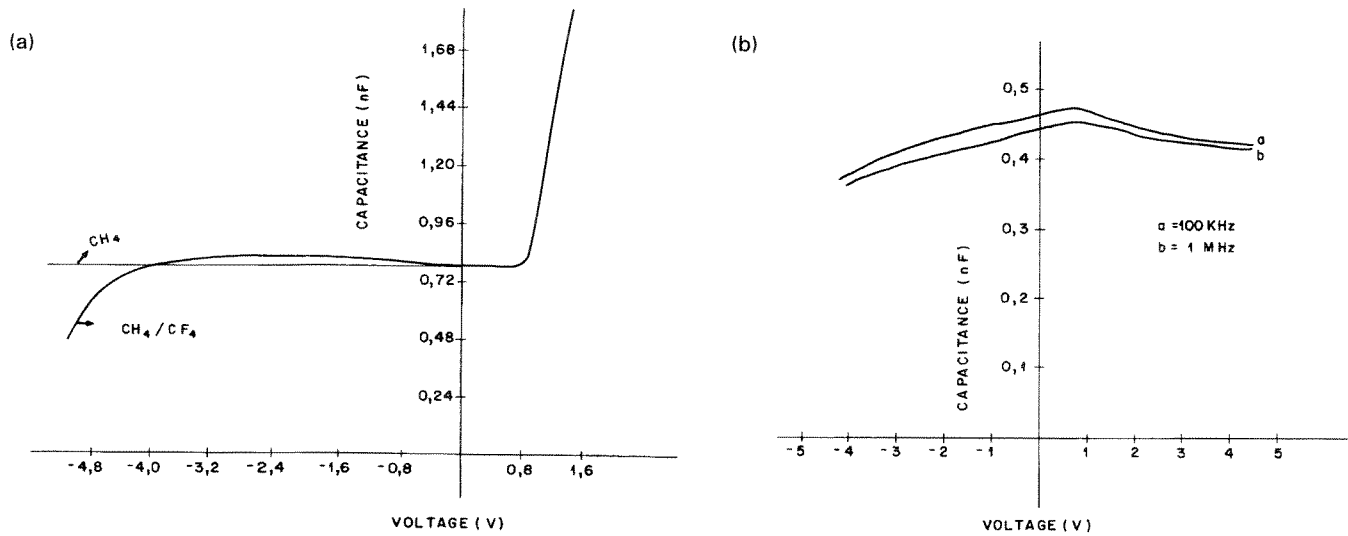


Figure 4. C-V characteristic as a function of frequency. (a) at 1 kHz and (b) at 100 kHz and 1 MHz.

diodes. The electrical characteristics of Al/a-C:H/n-Si diodes were studied. The diodes exhibited a significant difference in the breakdown reverse voltages, -5.6 V for CH_4 and -2.8 V for CH_4/CF_4 . Variation of the capacitance with the voltage are not observed at high frequencies that suggests the presence of slow and deep states.

The films exhibited high resistivity and the thickness of a-C:H films obtained from the CH_4/CF_4 mixture is limited by a high intrinsic compressive stress that leads to the delamination of the films.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the technicians José Godoy Filho, Alexsandra Siqueira, João Petricio Medeiros da Silva and

Aparecida do Carmo da Silva Almeida and the financial support of FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos).

References

- ¹ L Holland, U K Patent no 1582231 (August 1976).
- ² L Holland and S M Ojha, *Thin Solid Films*, **38**, L17-L19 (1976).
- ³ L Holland and S M Ojha, *Thin Solid Films*, **58**, 107-116 (1979).
- ⁴ A Bubenzer, B Dischler, G Brandt, and P Koidl, *J Appl Phys*, **54**, 4590 (1983).
- ⁵ M W Geis, D D Rathman, D J Ehrlich, R A Murphy, and W T Lindley, *IEEE Electron Device Lett*, **EM-8**, 341 (1987).
- ⁶ G Sh Gildénblat, S A Grot, C W Hatfield, and A R Badzian, *IEEE Electron Device Lett*, **12**, 37 (1991).
- ⁷ V I Polyakov, P I Perov, M G Ermakov, O N Ermakova, V M Elinson and V V Sleptsov, *Thin Solid Films*, **212**, 226 (1992).

OPTICAL AND ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF DLC FILM GROWTH AT LOW TEMPERATURE PECVD

H. A. de AMORIM, M. A. R. ALVES, E. S. BRAGA, J. FREIJLICH* and L. CESCATO*

Laboratório de Plasma - FEE

*Laboratório de Óptica - IFGW

UNICAMP - 13083-970 - Campinas - SP - Brazil

(Received: August 11, 1995; Accepted: September 5, 1995)

Abstract - DLC films deposited by PECVD of CH₄ at room temperature were characterized by optical and electrical measurements. The films presented good smoothness and uniformity for large areas and were transparent for IR radiation and had high electrical resistivity. The viability of such films to produce MIS diodes was demonstrated.

Keywords: DLC film, PECVD, IR spectra.

INTRODUCTION

Interest in DLC films has increased in recent years due to their optical, mechanical and chemical properties. Their hardness and chemical neutrality make DLC films a suitable material for coating machine tools and metallic surfaces to reduce mechanical wear and to improve weather resistance. Smooth and uniform films can be deposited in large areas in a great variety of substrates such as Si, Ge, quartz, glass, etc. Such films presented a high refractive index and are transparent in the near IR part of spectrum (Franks, 1989; Seth et al., 1992). For these reasons, there are many promising applications for these films, including optical protective films or antireflection coatings. In addition to the properties referred to above, DLC films also exhibit high resistivity and, thus, are an interesting material for high power, high temperature MIS device applications.

DLC films with high electrical resistivity are generally obtained by ion-beam methods, by plasma deposition from hydrocarbon gases and by sputtering (Dischler et al., 1983; Gonzales-Hernandez et al., 1989). In such methods the particle energy is up to 100 eV. Carbon films prepared by lower energy methods, such as thermal evaporation, present high conductivity.

EXPERIMENTAL DETAILS

DLC films were deposited on (100) surfaces of n-silicon wafers (from Wacker Co.) with a resistivity of 12-22 Ω cm and on fused quartz

substrates in a homemade plasma chamber, using a 13.56 Mhz RF generator coupled to the bottom electrode through a matching network. The deposition apparatus is shown in Figure 1.

The source gas was CH₄ at 75 mTorr and the power of the RF system was fixed at 0.8 W/cm². The deposition was performed at room temperature. After the deposition some films were submitted to a thermal treatment during one hour in an Ar atmosphere at 200 or 700°C.

The electron microscopy analysis was carried out in an Carl Zeiss EM 902 electron microscope. Infrared spectra in the range 400-5000 cm⁻¹ were recorded using a 16 PC Perkin Elmer (FTIR) spectrophotometer. The ultraviolet, visible and near infrared spectra of the films were measured with a Perkin Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR spectrometer from 300 to 3000 nm.

The diodes were fabricated by thermal evaporation of an indium metallic film with a thickness of 1000 Å over a-C:H films at a pressure 10⁻⁶ Torr. The indium contacts were performed using a conventional mask lithographic process and the diameter of the contacts was 1 mm. The back contact in silicon was made with silver paint and a large area was employed to achieve a good ohmic contact.

The I x V characteristics were obtained by using a Tektronix Inc. 576 curve tracer. The thermal dependence of I x V characteristics was measured by connecting a tungsten probe to the indium dot and by applying d.c. voltages to the diode with the silicon grounded. The diode was placed on a hot plate in contact with the back of the silicon substrate, and the temperature was maintained constant during the experiment.

The current were measured using a model 610 C Keithley electrometer.

The C x V characteristics were measured using a Boonton Electronics 72B 1MHz and a LCR meter HP 4332A operating at 1 kHz and 100 kHz.

RESULTS AND DISCUSSION

Initially the films were deposited according the conditions described in the experimental details, with later thermal during 60 minutes treatment at temperatures of 200 and 700°C, called A200 and A700, respectively. Figure 2 a and b presents the micrographs obtained from A200 and A700, respectively. An analysis of these micrographs shows that the samples present similar morphology, without presenting any preferential orientation, indicating that the films present amorphous structure. This kind of morphology was previously observed in amorphous diamondlike carbon films (Ulmann et al., 1992). The thermal treatment used after deposition has not altered the film morphology, permitting other analysis to be done with samples without any thermal treatment.

Figure 3 a and b shows that the A200 and A700 electron diffraction patterns are almost identical for the two samples, suggesting that there are no large differences between the film structure obtained under the various specified conditions.

The patterns obtained present two diffuse rings of great intensity, having average values for their ratios and indicating the amorphous characteristic of the deposited films. With the values obtained, we calculate d values by equation 1 (Goodhue, 1988):

$$rd = \lambda \lambda_0 \quad (1)$$

The average ratios and d values for A200 and A700 samples are presented in Table 1 and their analysis indicates that the samples have similar structures.

The EELS spectra of the A200 and A700 samples are presented in Figures 4 and 5. The low loss region spectral analysis (Figure 4 a and b) shows that the samples present a plasmon peak at about 21 eV, found in s + p plasmons characteristic region observed in amorphous diamondlike carbon films (Goodhue, 1988; Egerton, 1989). Some carbon films present a p plasmon peak in the low loss region between 6 - 8 eV, corresponding to the transition between p and p* states of sp² carbon atoms, indicating that those films contain graphitic structures (Kokaku and Kisho, 1989). The increase in temperature of the thermal treatment did not provoke any considerable change in the spectrum obtained from the A700 sample in relation to the one obtained from the A200 sample, even in the region between 6 - 8 eV, where there is no peak. Analysing the high loss region of the EELS spectra of those samples (Figures 6 a and b), we observe a characteristic edge about 296 eV. This edge is due to K shell ionization in amorphous carbon samples. The broad peak observed in about 320 eV is caused by electrons which undergo both inner-shell and plasmon scattering. Spectra analysis in both regions of interest demonstrates that the structures of both samples are similar, and there are not modified by the temperature increase during thermal treatment. The structure present in both samples corresponds to the amorphous carbon.

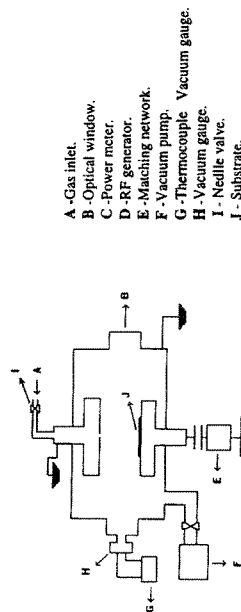
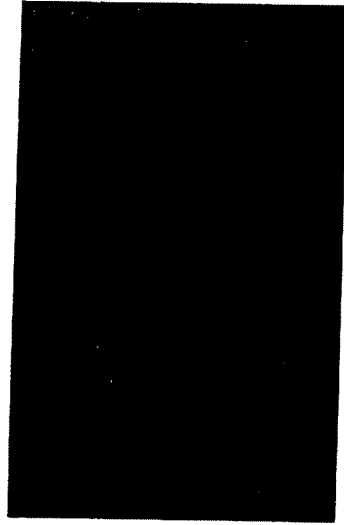


Figure 1: Schematic of the deposition apparatus used

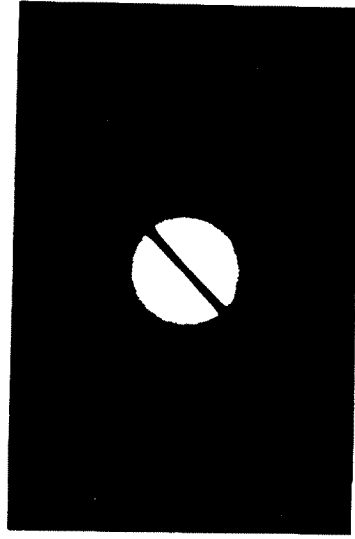


(a)

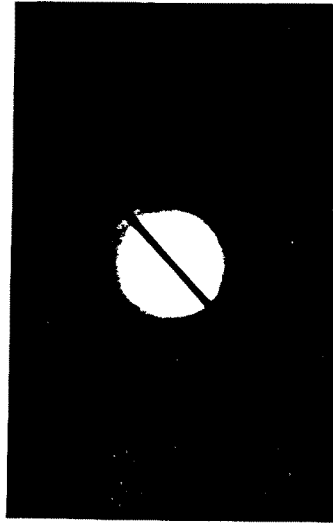


(b)

Figure 2: TEM micrographs of the film: (a) A200 and (b) A700 (magnification: 85000 X).



(a)



(b)

Figure 3: Electron diffraction patterns of the films: (a) A200 and (b) A700.

From the low loss region, we obtained the film density (Aksenov and Strelnitskij, 1991) of 1.68 g/cm^3 , coherent with other densities of amorphous carbon film obtained by other processes.

Figure 6 presents the transmittance spectra obtained from a sample deposited under the conditions previously described. The spectra obtained is typical of amorphous diamondlike carbon films (Ishii et al., 1994), where we realize that the film obtained is relatively transparent in most part of this region. In Figure 7 we observed the most relevant peak for this analysis, which is related to the majority of the C-H stretchings of a different nature. Figure 8 presents the peaks relative to the C-CH₃ deformation. With the relative height of each peak in relation to the spectra baseline and, considering the oscillator strength independent of hybridization, we can use the values of those relative heights to calculate the hybridization ratio sp^3/sp^2 . With the relative height values of the C-H stretchings, we calculated the ratio sp^3/sp^2 , and the value obtained was 3.63. That value is coherent for amorphous diamondlike carbon films, rich in sp^3 carbon. The low concentration of sp^3 carbon is confirmed by the lack of peaks around 1600 cm^{-1} , relative to carbon atoms with this type of hybridization (Chou, 1992).

Table 2 presents the main peaks obtained at the IR spectra, with its attributions and relative height in relation to the spectra baseline. It shows a greater concentration of sp^3 hybridized carbon atoms in relation to sp^2 hybridized carbon atoms.

Figure 9 shows the absorbance spectra at the UV/VIS/NIR region. The absorbance decreases as the wavelength increases, as far as the film is transparent. This behaviour had been previously observed in amorphous carbon films (Nakayama et al., 1993). The spectra obtained in this region does not present specific absorption peaks of organic compounds with double bonds, and indicates a low concentration of double bonds, confirmed by the analysis presented previously.

With the interference fringes presented in the transmittance spectra in the UV/VIS/NIR region (Figure 10), the refractive index (n) and the film thickness (t) were obtained (Cineros et al., 1983). The film thickness is 605.8 nm , with a refractive index of 2.07.

For the k , a , ϵ_0 , ϵ_1 and ϵ_2 calculus n and h were considered constant.

The plot of extinction coefficient (k) variation in function of the wavelength (λ) in the

UV/VIS/NIR region is represented by Figure 11. The maximum k value is 0.23 when λ is 360 nm , and it presents a decrease of an increasing nature until it stabilizes near zero. This tendency had already been observed (McKenzie, 1982).

The ϵ_1 and ϵ_2 variations as function of photon energy are shown in Figures 12 and 13, respectively. We can notice that the real (ϵ_1) and imaginary (ϵ_2) parts of the dielectric constant have very low variation. For the films deposited under low temperatures and that do not suffer thermal treatment, the n value is independent of the wavelength (Smith, 1984). n dispersion increases with the thermal treatment temperature increase. As the film deposition temperature was kept constant at about 30°C , the n value is considered constant.

The presence of a diamondlike component could be confirmed by the higher dielectric constant (real part ϵ_1), i.e., > 3 at 4 eV , since the ϵ_1 value for both graphite and polyethylene (polymer component) are < 2.7 at 4 eV (Chou, 1993).

It was not possible to check ϵ_1 and ϵ_2 using a Kramers-Kronig analysis due to the limited energy range in which the data was obtained ($0 - 6 \text{ eV}$).

The absorption coefficient (α) variation as a function of the photon energy is represented by Figure 14. We can verify that there is an exponential increase with the photon energy increase. When the photon energy reaches a value of around 3.5 eV , the α value stabilizes around 10^3 cm^{-1} . The plot is characteristic of amorphous diamondlike carbon films, with a behaviour quite different from that presented in graphic and diamond films.

Figure 15 shows a plot of $(\alpha E)^{1/2}$ vs photon energy. By extrapolating the linear part of the plot to the energy axis, we obtain an optical band gap (E_g) of 1.34 eV . This value is close to the ones obtained for the films deposited using other deposition parameters (Fink et al., 1983; Fink et al., 1984). The difference between the values is related to the differences between carbon sources, potency and frequency used. The E_g value obtained confirms the greater sp^3 hybridized carbon concentration in relation to sp^2 hybridized carbon, described by the IR spectra analysis previously presented. The use of a gas mixture, for example, methane / hydrogen / argon, provokes an increase in the optical band gap value in relation to methane use, under the same deposition conditions (Natarajan et al., 1985). However, the proportions of the gases used will influence films

characteristics, and thus can stress relief and poor adherence to the substrate (Jayshree et al., 1992). This effect is demonstrated in Figure 17 by the increase of the reverse and direct current when the diode is illuminated.

The viability of DLC films to realize electronic devices at room temperature was demonstrated. Such films may represent an interesting alternative for high-insulating layers for MIS devices because they are chemical and wear resistant and the deposition process is very simple. In special applications they may substitute the conventional SiO₂ films. On the other hand, such films have a refractive index higher than other insulating films, and may be plasma etched allowing the formation of high-relief modulations that are interesting for producing optical selective coatings.

The curves above were performed in a dark room because the diode exhibits photosensitivity. This effect is demonstrated in Figure 17 by the increase of the reverse and direct current when the diode is illuminated.

The viability of DLC films to realize electronic devices at room temperature was demonstrated. Such films may represent an interesting alternative for high-insulating layers for MIS devices because they are chemical and wear resistant and the deposition process is very simple. In special applications they may substitute the conventional SiO₂ films. On the other hand, such films have a refractive index higher than other insulating films, and may be plasma etched allowing the formation of high-relief modulations that are interesting for producing optical selective coatings.

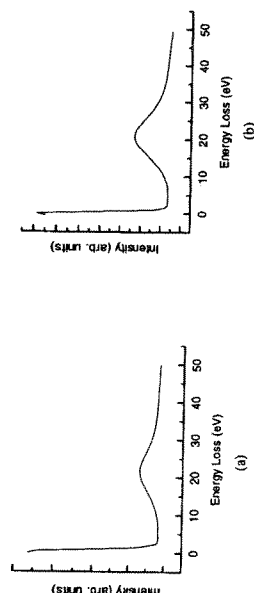


Figure 4: EELS spectra in low loss region of the films (a) A200 and (b) A700.

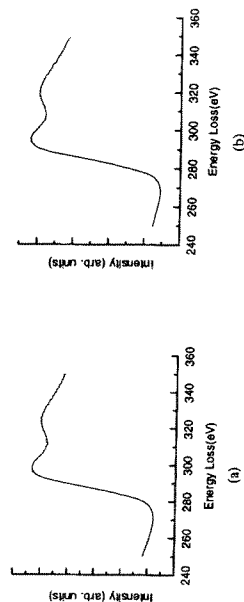


Figure 5: EELS spectra in high loss region of the films (a) A200 and (b) A700.

Table 1: Average values of r and d for the samples A200 and A700

Sample	r (nm)	d (Å)
A200	14.48	1.13
A700	9.63	1.70
	14.75	1.11
	9.93	1.65

Table 2: IR absorption frequencies in the DLC film

Wave number (cm^{-1})	Assignment	Type
3046	sp^2 CH	Stretching
3015	sp^2 CH ₂	Stretching
2956	sp^3 CH ₃	Stretching
2933	sp^3 CH ₂	Stretching
2858	sp^3 CH ₃	Stretching
1442	C - CH ₃	Deformation
1374	C - CH ₃	Deformation

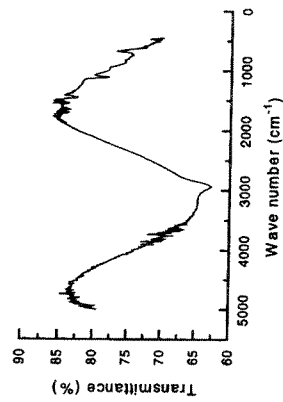


Figure 6: FTIR transmission spectra of the DLC film.

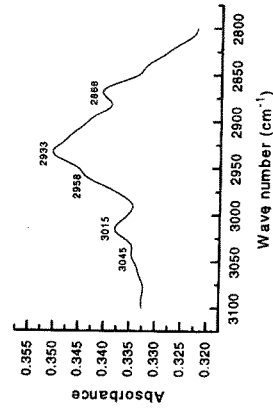
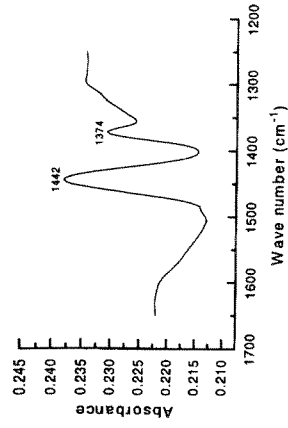
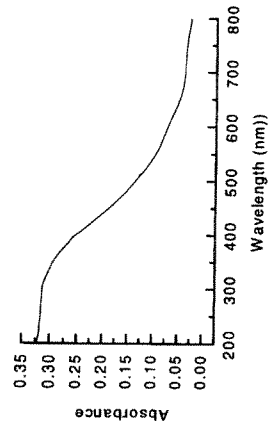
Figure 7: FTIR absorbance spectra of the DLC film (3100 - 2800 cm^{-1}).Figure 8: FTIR absorbance spectra of the DLC film (1700 - 1200 cm^{-1}).

Figure 9: Absorption spectra in UV and visible regions for the DLC film.

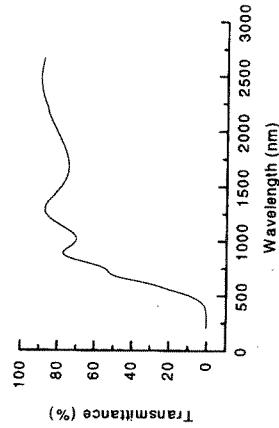
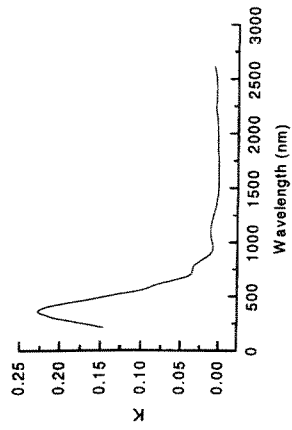
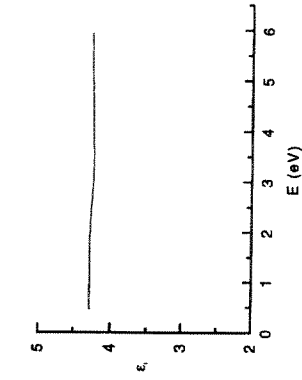
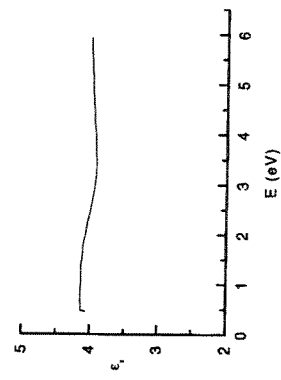
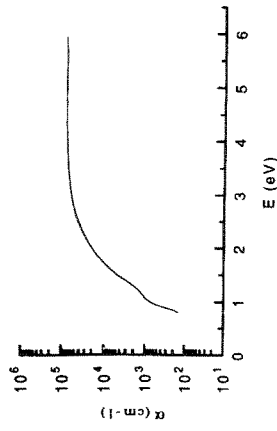
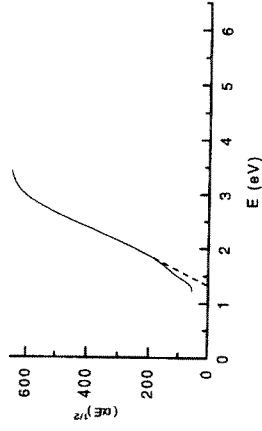
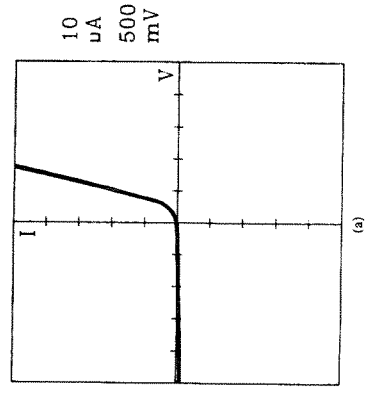


Figure 10: Transmission spectra in UV, VIS and NIR regions for the DLC film.

Figure 11: Extinction coefficient k vs wavelength for a DLC film.Figure 12: ϵ_1 vs energy spectra of the DLC film.Figure 13: ϵ_2 vs energy spectra of the DLC film.Figure 14: Absorption coefficient α vs energy for a DLC film.Figure 15: Determination of optical band gap E_g from a plot of $(\alpha E)^{1/2}$ vs photon energy E .

(a)

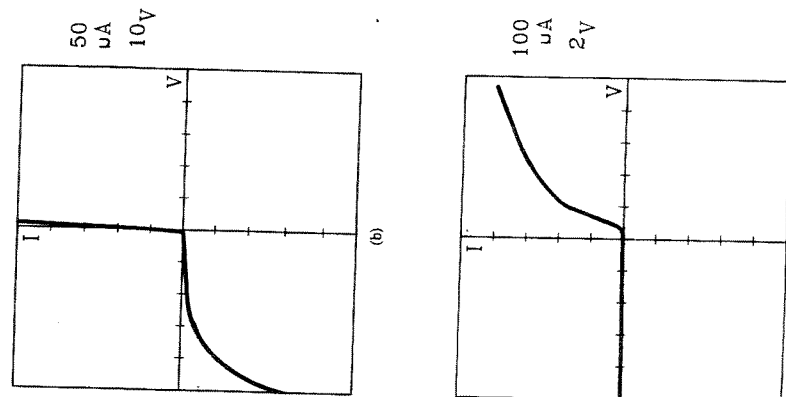


Figure 16: I-V curve characteristics of the diodes described in the text, directly obtained from a Trecktronics curve tracer. a) forward polarized, b) reversed polarized and c) polarized exhibiting the limitation of the direct current by the bulk resistivity of the film.

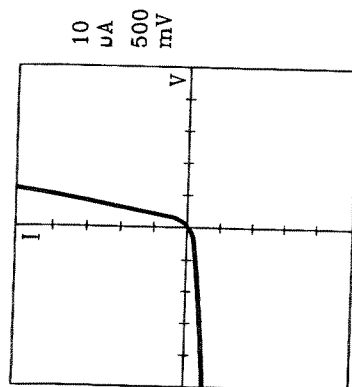


Figure 17: I-V curve of the same diode illuminated by a standard white light source (100W), showing the increasing of both direct and reverse current due to photosensitivity.

NOMENCLATURE

d Interplanar spacing
DLC Diamondlike carbon
EELS Electron energy loss spectroscopy
FTIR Fourier Transform Infrared
IR Infrared
L Camera length
NIR Near infrared
PECVD Plasma enhanced chemical vapor deposition
r Distance of a diffraction spot from the undiffracted spot
UV Ultraviolet
VIS Visible
I_e Electron wavelength

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the assistance of the technicians José Godoy Filho, Alessandra Siqueira, João Penedo Medeiros da Silva e Aparecida do Carmo da Silva Almeida and the financial support of FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos).

REFERENCES

Aksenov, I.I. and Strelnitskiy, A., Properties of Diamond-Like Coatings Prepared by Vacuum Arc Deposition, Surface and Coatings Technology, 47, 98-106 (1991).
Chou, L.H., Hydrogenated Amorphous Carbon Films Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, Journal of Applied Physics, 75 (5), 2027-2035 (1992).
Chou, L.H. and Wang, H.W., On the Microstructural, Optical, and Thermal Properties of Hydrogenated Amorphous Carbon Films Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, Journal of Applied Physics, 74 (7), 4673-4680 (1993).
Cisneros, J.I. et al., A Method for the Determination of the Complex Refractive Index of Non-Metallic thin Films Using Photometric Measurements at Normal Incidence, Thin Solid Films, 100, 155-168 (1983).
Dischler, B.; Bubenzer, A. and Koidl, P., Hard Carbon Coatings with Low Optical Absorption, Applied Physical Letters, 48 (2), 636-638 (1985).

- Egerton, R.F., *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum Press, New York (1989).
- Fink, J.; Müller-Heinzeling, T.; Pflüger, J.; Bubenzer, A.; Koidl, P. and Creclius, G., Structure and Bonding of Hydrocarbon Plasma Generated Carbon Films: an Electron Energy Loss Study, *Solid State Communications*, 47 (9), 687-691 (1983).
- Fink, J.; Müller-Heinzeling, T.; Pflüger, J.; Diebler, B.; Koidl, P.; Bubenzer, A. and Sah, R.E., Investigation of Hydrocarbon-Plasma-Generated Carbon Films by Electro-Energy-Loss Spectroscopy, *Physical Review*, B 30 (8), 4713-4718 (1984).
- Franks, J., Preparation and Properties of Diamondlike Carbon Films, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A7 (3), 2307-2310 (1989).
- Gonzales-Hernandez, J.; Chao, B.S. and Pawlik, D.A., Characterization of as-Prepared and Annealed Hydrogenated Carbon Films, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A7 (3), 2332-2338 (1989).
- Goodhue, P.J., *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor & Francis Ltd., London (1988).
- Ishii, A.; Amadasu, S.; Minomo, S.; Tanguuchi, M.; Sugiyo, M.; Sakaguchi, Y. and Kobayashi, T., Characterization of Diamondlike Carbon Films Grown by Super-Wide Electron-Cyclotron Resonance Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 12 (4), 1068-1071 (1994).
- Jayshree, S.; Padiyath, R. and Babu, S.V., Influence of the Deposition Gas Mixture on the Structure and Failure Modes of Diamondlike Films, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A10 (2), 284-289 (1992).
- Kokaku, Y. and Kisho, M., Influence of Exposure to an Atmosphere of High Relative Humidity on Tribological Properties of Diamondlike Carbon Films, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A7 (3), 2311-2314 (1989).
- McKenzie, D.R., Hydrogenated Carbon Films Produced by Sputtering in a Argon-Hydrogen Mixtures, *Applied Optics*, 21 (20), 3615-3619 (1982).
- Nakayama, M.; Shibahara, M.; Maruyama, K. and Kanata, K., Vacuum Ultraviolet, Ultraviolet and Visible Absorption Spectra Study of Hydrogenated Amorphous Carbon Films Prepared by RF Plasma Chemical Vapor Deposition, *Journal of Materials Science Letters*, 12, 1380 (1993).
- Natarajan, V.; Lamb, J.; Wooliam, J.A.; Liu, D.C. and Gulino, D.A., "Diamondlike" Carbon Films: Optical Absorption, Dielectric Properties, and Hardness Dependence on Deposition Parameters, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A3 (3), 681 (1985).
- Seth, J.; Chaudry, M.I. and Babu, S.U., Electrical Characterization of Plasma-Deposited Diamondlike Carbon/Silicon Metal-Insulator-Semiconductor Structures, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A10 (5), 3125-3129 (1992).
- Smith, F.W., Optical Constants of a Hydrogenated Amorphous Carbon Film, *Journal of Applied Physics*, 55 (3), 764-771 (1984).
- Ullmann, J.; Schütze, S.; Erben, J.; Gnewald, W.; Heger, D. and Mühling, L., Diamond-like Amorphous Carbon Films Prepared by r.f. Sputtering in Argon: Electron-Assisted Investigations, *Thin Solid Films*, 219, 109-117 (1992).

Effects of damping on phonon frequency in ZnSe

M A R Alves,^a E S Braga,^a J Frejlich^b and L Cescato,^b ^aLaboratório de Plasma-FEE, UNICAMP, 13084-970 Campinas-SP-Brasil, ^bLaboratório de Óptica-IFGW, UNICAMP, 13084-970 Campinas-SP-Brasil

received 19 July 1994

Measurements were made of optical constants of samples of ZnSe in the 100–250 μm region of the infra-red. Cleaved, etched and diamond-polished surfaces were used. The optical phonon frequencies were found to increase with increasing lattice damage.

Introduction

ZnSe has been receiving a great deal of interest in the last years because it is a suitable material for an efficient blue-green laser device, and it seems to be an effective base material for a wider range of optoelectronics devices.^{1–4} Its optical and electrical properties have been studied intensively in recent years.^{5–8}

ZnSe single crystals were grown by Kacian⁹ using a vapour-phase technique, in an all silica apparatus similar to that used previously¹⁰ for growing CdS. The source used was ZnSe powder, supplied by Derby Luminescents Ltd. Prior to crystal growth, the water vapor was eliminated from the ZnSe powder by heating the tube at 400°C under a vacuum of 10^{-6} Torr for several hours. The quartz apparatus was then filled with argon at 836 Torr and sealed. The sublimation temperature was 1350°C, and crystals grew in one end of quartz tube at about 1300°C. The method produces two–four single crystals.

We report here the observation of γ damping effect in the values of phonons, when the ZnSe surface is treated by different methods.¹¹ The reflection spectra of ZnSe, cubic crystals with 10^{16} cm^{-3} electron density, that does not contribute to the lattice reflection spectrum in the region 25–125 μm , $\omega_p < \omega_{\text{TO}}$, were obtained.¹²

A reflection spectrum of one and the same sample cleaned and subjected to chemical etching in 10 ml HNO_3 + 20 ml H_2O + 4g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, and by using diamond polishing compound 0.5 μm (Buehler Ltd) was obtained at 300 K with an infrared spectrometer PIS-21 (Hitachi Co.) equipped with an echelette grating and NaCl and KBr filters to obtain a resolution $\approx 0.5 \text{ cm}^{-1}$ in the spectral range used.

The values of the optical constants were determined by a Kramers–Krönig analysis of the data using numerical computations.¹² The frequency dependence of the refractive index $n(\omega)$ (Figure 1(a)), the extinction coefficient $k(\omega)$ (Figure 1(a)), the absorption coefficient $\alpha(\omega)$ (Figure 1(b)), the phase angle $\theta(\omega)$ (Figure 1(c)) the imaginary parts of the dielectric constant $\epsilon_2(\omega)$ (Figure 2), and the function $\text{Im}(\epsilon^{-1})$, (Figure 2) were obtained.

From the reflection spectra we obtained ϵ_o and ϵ_∞ and from

the expression for the imaginary part of ϵ for $\omega = \omega_{\text{TO}}$ we obtained the oscillator strength¹³

$$4\pi\rho = \frac{\gamma_{\text{TO}}}{\omega_{\text{TO}}} \epsilon_2(\omega_{\text{TO}})$$

The microscopic effective charge was evaluated by using the Szigetti expression.¹⁴ The values of γ_{TO} and γ_{LO} were determined

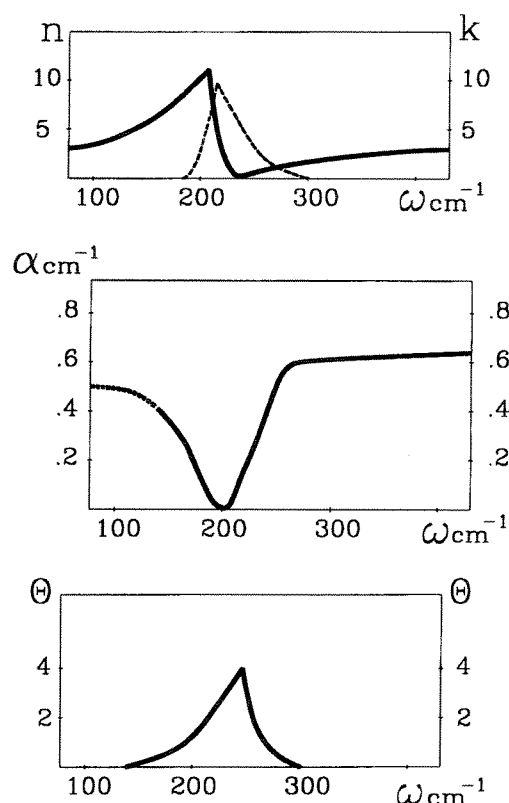


Figure 1. (a) Frequency dependence of $n(\omega)$ (—) and $k(\omega)$ (----). (b) Frequency dependence of $\alpha(\omega)$. (c) Frequency dependence of $\theta(\omega)$.

Table 1. Optical constants of Zn Se

Method of polishing	$\omega_{TO}(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_{TO}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{LO}(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_{LO}(\text{cm}^{-1})$	es^*/e	ϵ_0	ϵ_∞	$4\pi\rho$
Cleaved	210.5	2.4	255.0	2.3	0.73	9.8	5.8	4.00
Chemical	208.1	4.6	252.0	6.6	0.72	9.8	5.9	3.95
Diamond	206.5	6.1	249.5	10.2	0.70	9.6	5.9	3.70

by the half-width of the functions $\epsilon_2(\omega)$ and $Im(-\epsilon^{-1})$, respectively. By using the dispersion law for ϵ and considering the damping γ , we obtained $\epsilon_2(\omega)$ and $Im(-1/\epsilon)$ for $\omega = \omega_{LO}$ in the form:

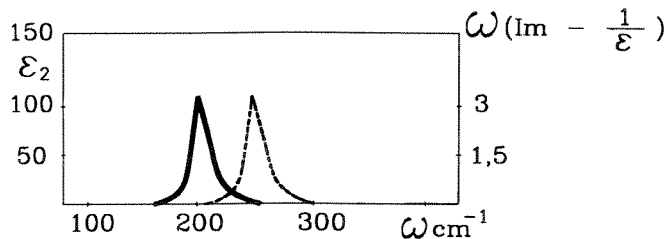
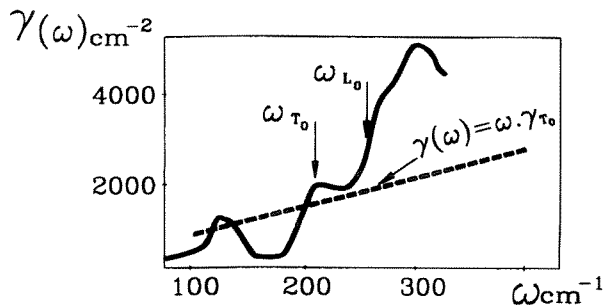
$$\omega\epsilon_2(\omega) = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\omega_{TO}^2}{(\omega_{TO} - \omega)^2 + \gamma_{TO}^2} \gamma_{TO}$$

$$\omega Im(-\epsilon^{-1}) = \frac{(\epsilon_\infty^{-1} - \epsilon^{-1})\omega_{LO}^2}{(\omega_{LO} - \omega)^2 + \gamma_{LO}^2} \gamma_{LO}.$$

The maximum of $\omega\epsilon_2(\omega)$ corresponds to ω_{TO} and the maximum of $\omega Im(-\epsilon^{-1})$ corresponds to ω_{LO} .¹³

Results and discussion

The ZnSe optical constants determined from an analysis of the reflection spectra are shown in Table 1. The degrees of perfection of the crystal lattice affects the values of the optical constants. The component phonon of damping constant γ , γ_a , due to phonon anharmonicity, could be varied by varying the temperature of the crystal.^{11,15} The other component, γ_d , due to the scattering of phonons by lattice defects, could be varied by changing the treatment of the surface. There is a significant increase of γ with surface roughness, comparing the values obtained for chemical etching and for diamond polishing compounds. The difference between the values of damping constants at TO and LO phonon frequencies shows the dependence of phonon damping on frequency. In the theory of lattice vibrations, the expression for $\gamma(\omega)$ that takes into account the phonon anharmonicity^{11,16} is:


Figure 2. Frequency dependence of $\epsilon_2(\omega)$ (—) and $Im(-\epsilon^{-1})$ (----).

Figure 3. Frequency dependence of damping constant for Zn Se.

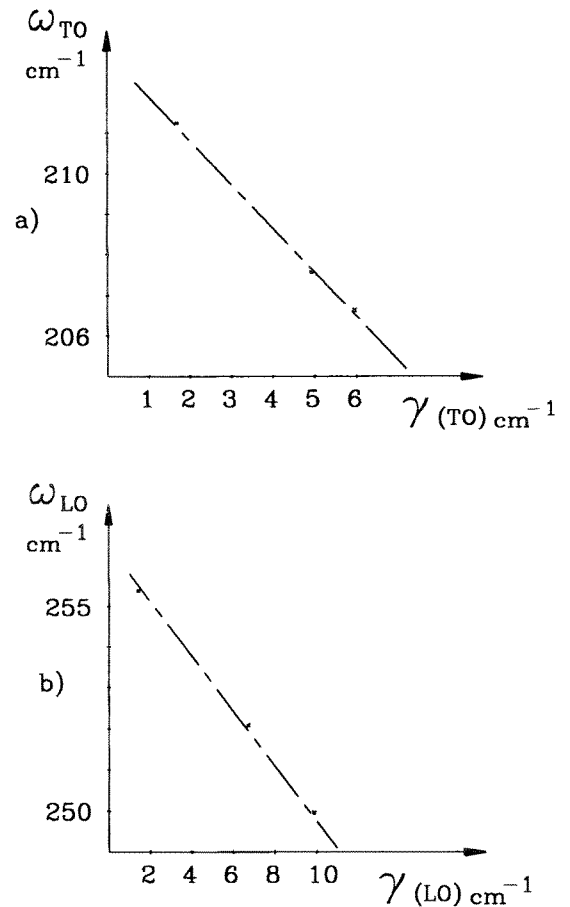
$$\gamma(\omega) = \frac{\Omega_T^2(0)(\epsilon - \epsilon_\infty)\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_2^2(\omega) + [\epsilon_1(\omega) - \epsilon_\infty]^2}$$

where

$$\Omega_T^2(0)(\epsilon - \epsilon_\infty) = \frac{2}{\pi} \int \omega\epsilon_2(\omega) d\omega = \frac{4\pi Ne^2}{m} n_{\text{eff}},$$

n_{eff} is the number of electrons per atom contributing to the optical properties in the frequency range, N is the density of atoms and $\Omega_T^2(0)$ is the dispersion frequency in the anharmonic approximation at $\omega = 0$.

By using the data of selection spectra we can estimate $\Omega_T(0)$ and then can calculate the function $\gamma(\omega)$, (Figure 3). The dashed lines have the form $\gamma(\omega) = \omega \cdot \gamma_{TO}$, corresponding to the quasi-harmonic approximation. There we obtained for $\gamma_{TO} = 5.1 \text{ cm}^{-1}$ and for $\gamma_{LO} = 7.6 \text{ cm}^{-1}$, which differ very little from the values


Figure 4. Dependence of optical-phonon frequencies of Zn Se on damping constants (a) TO phonons (b) LO phonons.

obtained experimentally by using the half-width of the functions $\epsilon_2(\omega)$ and $\text{Im}(-\epsilon^{-1})$, respectively.

Our experimental data (Table 1) show that the optical-phonon frequencies increase with decreasing γ . The plot in Figure 4 shows that the linear variation of the functions $\omega_{\text{TO}}(\gamma_{\text{TO}})$ and $\omega_{\text{LO}}(\gamma_{\text{LO}})$ has approximately the form $\omega_{\text{TO}}(\gamma_{\text{TO}}) = \omega_{\text{TO}}(0) - 1.08 \gamma_{\text{TO}}$ and $\omega_{\text{LO}}(\gamma_{\text{LO}}) = \omega_{\text{LO}}(0) - 0.69 \gamma_{\text{LO}}$. $\omega_{\text{TO}}(0)$ and $\omega_{\text{LO}}(0)$ were obtained by extrapolating the lines to the points $\gamma_{\text{TO}} = 0$ and $\gamma_{\text{LO}} = 0$. Similar results have been first observed in CdTe.¹¹

Acknowledgements

This work is supported by CNPq, PADCT-FINEP and UNICAMP.

References

- ¹ P M Mensz, *Journal of Crystal Growth*, **138**, 697 (1994).
- ² F Jain, W Huang, R LaComb, C Chung, E Drake, *Journal of Crystal Growth*, **138**, 709 (1994).
- ³ R M Park, M B Troffer, C M Rouleau, J M DePuydt and M A Haase, *Applied Physics Letter*, **57**, 2127 (1990).
- ⁴ P C Grillo, W Xie, M Kobayashi and R L Gun Sor, G C Hua, N Otsuka, H Jedn, J Dne and A V Nurmikko, *Journal of Electronic Materials*, **22**, 5 (1993).
- ⁵ Yasushi Takemura, Keiichi Kakuno, Akira Yamada, Makoto Konagai, *Applied Physics Letter*, **63**(23), 3176, (1993).
- ⁶ J Szatkowski, F Firszt, H Meczinska and S Legowski, *Acta Physica Polonica A*, **94**, 531 (1993).
- ⁷ T Cloithe, N Briot, O Briot, B Gil and R L Aulombard, *Materials Science and Engineering*, **B 21**, 169 (1993).
- ⁸ Michuro Sano, Yoji Yamashita and Yasuo Okuno, *Journal of Applied Physics*, **74**, 6133 (1993).
- ⁹ V A Kacian (unpublished results).
- ¹⁰ L Clark, J Woods, *Journal of Crystal Growth*, **3**, 126 (1968).
- ¹¹ L K Vodopyanov, E A Vinogradov, V V Kolotkov and Yu A Mityagin, *Soviet Physics Solid State*, **16**, 5 (1974).
- ¹² Marvin Hass, *Optical Properties of III-V Compounds*. R R Wellard and Albert C Beer (Eds). Academic Press, New York, (1967) p 3.
- ¹³ F Stern, *Solid State Physics*, **15**, 299 (1963).
- ¹⁴ B Szigetti, *Trans Faraday Soc*, **45**, 155 (1949).
- ¹⁵ R Cowley, *Advanced Physics*, **13**, 421 (1964).
- ¹⁶ *Phonons in Perfect Lattice and in Lattices with point imperfections*. R W H Stevenson (Ed.). Oliver and Boyd Ltd, Edinburgh, (1966).

Diffractive Optics Produced by Holography and RIE

Lucila Cescato, Leandro L. Soares, Carlos R. A. Lima,
Marco A. R. Alves* and Edmundo S. Braga*
Laboratório de Óptica - IFGW, * Laboratório de Plasma - FEE
UNICAMP, 13083-970 - Campinas - Brasil

Abstract

New diffractive optical elements were performed by holographic exposition of photoresist masks and reactive ion etching of the substrates. In particular we report the project and fabrication of a diffractive element which splits the incident unpolarized light its two orthogonal polarizations by reflection.

Introduction

The interesting optical properties of diffractive structures and their compatibility with integrated optics make the Diffractive Optical Elements (DOE) very promising to substitute conventional optics. The improvement in the methods of both calculation and production of these structures increases day by day the range of applications of such components [1]. New possibilities of applications of diffractive structures as Polaris's [2], wavelength selective filters [3], wave-plates [4], etc. were added to the classical applications (diffraction gratings, lens, couplers, etc.)

The use of holographic exposures of photoresist masks followed by reactive ion etching of the substrates is a very interesting technique to produce new types of DOE because it allies the high spatial frequency possibilities of a holographic setup with the possibility to transfer the pattern to different substrates.

In this paper we describe the use of this technique to produce a polarizing element which splits the incident light in its two orthogonal polarizations (polarizing beam splitter).

Polarizing Beam Splitter

Optical polarizing components are elements that modify the state of polarization of light. Classical examples of them are polarizing cubes as Glan-Thomson, wave plates, Nicol prisms, Wollaston prism, etc. They utilize generally the natural birefringence of crystalline materials as calcite or quartz and are very expensive.

Grating structures have interesting polarization properties when their period is much smaller or have the same dimensions of light wavelength. The theoretical solutions of the grating allows to preview the behavior of such structures for both metallic or dielectric gratings [5].

Analyzing some theoretical results for the grating problem [5] it can be that lamellar gratings (square profiles) are more appropriate to separate the orthogonal light polarizations because in these structures the diffraction efficiency of the TE polarization may occur when the TM polarization has a minimum. A particular lamellar grating can behave as a polarizing beam splitter when metallized and used by reflection at the Littrow condition. The theoretical diffraction spectrum of such grating is shown in Figure 1. The grating must have a ratio between its depth and period of 0.35 and it works for a wavelength (λ) of 0.74 times the period of the grating (Λ).

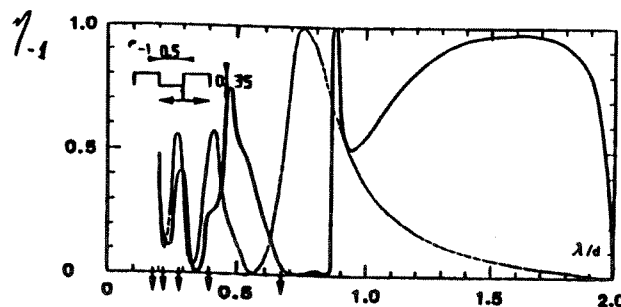


Figure 1

Theoretical first diffraction order efficiency of a lamellar grating at the Littrow incidence from [5]

Figure 2 shows a schema for using such a component. The unpolarized light incident at the Littrow angle θ ($= \arcsin[\lambda/(2\Lambda)]$). The structure has only the first and the zero reflected orders. The first order is linearly polarized in the direction of the grating grooves (TE) while the reflected order is linearly polarized at the orthogonal direction.

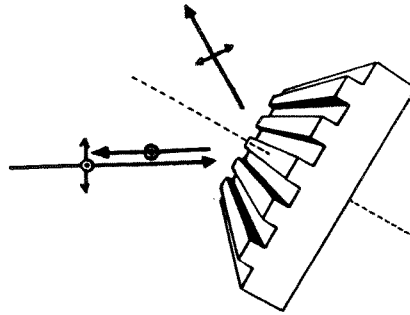


Figure 2
Schema of operation of the Grating Polarizing Beam Splitter

From the theoretical curve of Figure 1, to produce a polarizing beam splitter for the He-Ne laser ($\lambda = 633$ nm) it is necessary a lamellar grating of period $\Lambda = 0.86 \mu\text{m}$ and depth of $0.3 \mu\text{m}$. For these purposes a photoresist film of AZ 1400 of thickness $0.5 \mu\text{m}$ was coated on a quartz substrate. The film was exposed to an energy of 60 mJ/cm^2 in a holographic stabilized setup using an Ar laser at $\lambda = 458$ nm. The grating was developed in the AZ 351 developer diluted 1:3 in DI water until the substrate is reached and postbaked @ 90°C for 30 min. After development the quartz substrate was etched in a RIE chamber using CF_4 for 30 minutes. The conditions were controlled in order to obtain the desirable depth ($0.3 \mu\text{m}$).

Figure 3 shows a SEM photograph of the grating etched on the quartz substrate. After covering the grating with an Al film its first order diffraction efficiency was measured at the Littrow condition in an appropriate spectrometer system for the two orthogonal polarizations. This spectrum is shown in Figure 4. Note that the maximum of the efficiency for the TE polarization matches very well with the minimum for the TM and both occur approximately at $\lambda = 630$ nm. The attenuation between the TE and TM at the direction of the first order, however, is only about 20 times (13db). This discrepancy with the results expected by the theory comes probably from the distortion in the shape of the lamellar grating.



Figure 3

SEM photograph of the grating etched in the quartz.

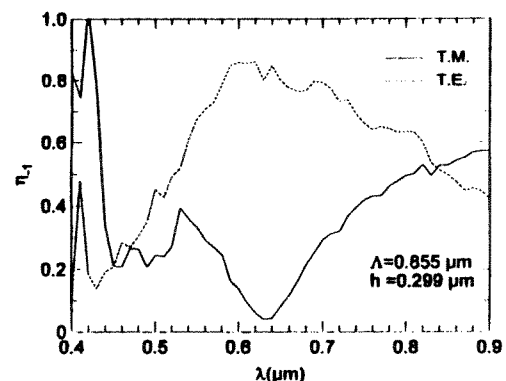


Figure 4

Diffraction efficiency of the first diffracted order.

References

- [1] J. R. Leger, M. G. Moharam and T.K. Gaylord, *Applied Optics*, 34, 2399 (1995).
- [2] K. Knop, *Opt. Commun.*, 26, 281 (1978).
- [3] M. T. Gale, K. Knopp and R. H. Morf, *Proc. Soc. Photo-Opto Instr. Eng.* 1210, 83 (1990).
- [4] L. Cescato, E. Gluch and N. Streibl, *Applied Optics*, 29, 3286 (1990).
- [5] "Electromagnetic Theory of Gratings", R. Petit, *Topics in Current Physics*, vol.22 Springer Verlag, Berlin 1980.